



HAL
open science

Etude optique de la dynamique des interactions électroniques dans des nanotubes de carbone

Sébastien Berger

► **To cite this version:**

Sébastien Berger. Etude optique de la dynamique des interactions électroniques dans des nanotubes de carbone. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT: . tel-00204946

HAL Id: tel-00204946

<https://theses.hal.science/tel-00204946v1>

Submitted on 15 Jan 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NORMALE SUPERIEURE
Département de Physique



THESE de DOCTORAT de L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité : Lasers et Matière

présentée par

Sébastien Berger

**Etude optique de la dynamique des interactions
électroniques dans des nanotubes de carbone**

Soutenue le 11 décembre 2007 devant le jury composé de :

Francesco MAURI	(Président)
Annick LOISEAU	(Rapporteur)
Jean-Louis SAUVAJOL	(Rapporteur)
Xavier MARIE	(Examineur)
Claude DELALANDE	(Directeur de thèse)
Christophe VOISIN	(Invité)

Laboratoire Pierre Aigrain
Ecole Normale Supérieure - 24 rue Lhomond - 75005 Paris

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à Francesco Mauri et Jean-Louis Sauvajol, qui ont accepté de faire partie du jury de ce travail de thèse, ainsi qu'à Annick Loiseau et Xavier Marie qui en ont été les rapporteurs. Ma gratitude va tout particulièrement à Annick qui, par son travail constant au sein de la communauté nanotubes en France, permet des rencontres scientifiques aussi riches que l'école d'été de Cargèse en 2006.

Cette thèse a été conduite au Laboratoire Pierre Aigrain du Département de Physique de l'ENS. Je remercie très vivement Claude Delalande de m'y avoir accueilli, et d'avoir accepté de la diriger. C'est véritablement un environnement scientifique et humain formidable que j'ai apprécié tout au long de ces années. Et même lorsque la fin ne voulait pas finir...

Autre pilier de ce subtil encadrement, Philippe Roussignol m'a appris beaucoup sur cette belle physique entre optique et matière condensée. Travailler dans son équipe a été à la fois stimulant et si agréable. Merci pour cela, et pour le démêlage attentif de tout ce que le thésard ne voit pas, fait de contrats et de financements, et qui est la condition de la recherche.

Je voudrais remercier très chaleureusement Christophe Voisin, qui m'a encadré au quotidien, pour son enthousiasme et sa créativité de physicien expérimentateur, ne cédant rien à la rigueur nécessaire du scientifique. C'est ainsi, j'en suis sûr, que nos manip ont donné quelques résultats intéressants! Merci aussi pour ta grande patience et ta grande disponibilité, en particulier lors de la relecture du manuscrit quand un océan nous séparait. Cela a été un grand plaisir de travailler avec toi.

J'aimerais également remercier Guillaume Cassabois, qui m'a beaucoup appris et aidé au cours de nombreuses phases de mon travail, en particulier pour la mise en place du dispositif de microscopie. Tes talents d'expérimentateur et de pédagogie m'ont permis d'avancer plus vite; cela a été inappréciable.

Parmi tous les chercheurs du Laboratoire, je voudrais tout particulièrement remercier Christos Flytzanis, pour le bonheur que j'ai eu à nos discussions, tant sont l'étendue et la profondeur de ses connaissances. Je remercie Michel Voos, pour ses très utiles conseils post-thèse. Merci aussi à Jérôme Tignon, Sukhdeep Dhillon, Christophe Mora et Nicolas Régnault, et aux théoriciens Robson Ferreira

et Gérard Bastard pour leurs échanges et explications. Je remercie aussi François Heslot et Philippe Thomen pour leur matériel de chimie.

Une partie de ce travail a été réalisée hors des murs du Département. Je remercie tout spécialement Arianna Filoramo, ainsi que Laurence Goux et Jean-Philippe Bourgoïn, qui m'ont accueilli dans leur Laboratoire d'Electronique Moléculaire du CEA-Saclay. Grâce à leur aide, j'ai pu disposer de beaux échantillons de nanotubes. Merci à Jean Massoulié, du Département de Biologie, pour les ultracentrifugeuses. Au LPS, je remercie Wladimir Urbach, avec qui j'ai fait un peu d'enseignement.

Autre match joué à l'extérieur, ô combien fructueux : je voudrais remercier très chaleureusement Xavier Marie, qui nous a offert un accueil et des conditions de travail exceptionnels dans son laboratoire de l'INSA de Toulouse. Merci à Delphine Lagarde, Pierre-François Braun et Laurent Lopez, vaillants doctorants, pour leur très grande disponibilité, alors que des nanotubes parvenait encore moins de lumière que du soleil à ces heures tardives...

Au Laboratoire, mon travail expérimental a demandé le concours de nombreux ingénieurs et techniciens. Je remercie vivement Pascal Morfin, pour sa compétence et sa capacité à traduire les besoins en solutions techniques. Merci à Martial Nicolas et Laurent Réa, les as des pièces mécaniques. Du côté de l'électronique, je remercie David Darson, en particulier pour la passion qui l'anime dans son travail, ainsi que Anne Denis et Philippe Pace. Un peu plus haut dans les bureaux, je remercie Anne Matignon et Fabienne Renia pour leur gentillesse et leur habileté administrative.

Au sein des personnels du Département, mes remerciements vont tout particulièrement à Xavier Monnin et Francis Hullin-Hubard pour leurs coups de main informatiques, et à Monique Brouat et Anne Condamine pour la bibliothèque. Bien sûr je n'oublie pas Olivier Andrieu et Michael Rosticher, ce sont aussi des amis.

Un grand merci à toute la troupe des (ex-)doctorants ou post-docs, pour certains croisés quelques mois, pour d'autres bien plus longuement : Carole, Alice, Maud, Camille, Elise, Jean-Sébastien, Ivan, Bertrand, Phuong, Gregor, Arnaud, Arnaud, Bo, Julien, Thomas, Pierre, Zhen-Yu, Julien, Gwendal, Adrien, Olaf, Lorenz, Jérôme, Thomas, Andreas, Nathan, Mathieu, Florian, Timothée... Les moments que j'ai passé avec vous ont été très importants pour moi.

Enfin je voudrais remercier mes proches, pour qui souvent le labo restait mystérieux : d'abord mes parents et Aurélie, pour leur soutien constant et irremplaçable, ma famille. Je remercie très spécialement Camilla pour son immense compréhension (les contraintes du thésard qui rédige...) et tout le bonheur qu'elle a pu m'apporter pendant ces années. *Muito Obrigado Camillinha!* Et merci à mes amis (pour certains colocataires) : vous avez partagé mon morceau de vie parisienne.

Table des matières

1	Les nanotubes de carbone	11
1.1	Géométrie et structure	12
1.1.1	Du graphène au nanotube de carbone	12
1.1.2	Hélicité, indices et angle chiraux	14
1.1.3	Les nanotubes, molécules chirales	14
1.1.4	Cellule élémentaire d'un nanotube	15
1.1.5	Première zone de Brillouin	17
1.2	Structure électronique	19
1.2.1	Construction des états par repliement des bandes	21
1.2.2	Caractère métallique ou semiconducteur des nanotubes	27
1.2.3	Densité d'états et singularités de Van Hove	28
1.2.4	Ecart entre paires de singularités de Van Hove et classe de chiralité	29
1.2.5	Règles de sélection pour les transitions optiques	36
1.3	Excitons	40
1.3.1	Niveaux excitoniques dans un cristal semiconducteur massif	40
1.3.2	Niveaux excitoniques dans les nanotubes de carbone	42
1.3.3	Symétrie des états excitoniques	45
1.3.4	Règles de sélection des transitions radiatives pour les excitons	48
1.3.5	Energie des niveaux excitoniques	49
1.4	Conclusion	50
2	Spectroscopie de PL	53

2.1	Caractéristiques des nanotubes	54
2.1.1	Méthode de synthèse HiPco	55
2.1.2	Méthode de synthèse CoMoCAT	56
2.1.3	Spectroscopie d'absorption et énergie des transitions	57
2.2	Préparation des échantillons	60
2.2.1	Mise en suspension des nanotubes	61
2.2.2	Echantillons de nanotubes en matrice solide	67
2.3	Photoluminescence d'ensembles de nanotubes	69
2.3.1	Montage expérimental d'observation de la photoluminescence	69
2.3.2	Principe des expériences de spectroscopie de photoluminescence des nanotubes de carbone	72
2.3.3	Caractéristiques de la photoluminescence des suspensions de nanotubes	74
2.4	Identification des classes de chiralité	77
2.4.1	Identification des classes de chiralités participant au spectre de luminescence des nanotubes HiPco	77
2.4.2	Classes de chiralités luminescentes des nanotubes CoMoCAT	84
2.5	Nanotubes en matrice de gélatine	86
2.5.1	Influence de l'environnement	86
2.5.2	Effet de la température sur la longueur d'onde des raies	90
2.6	Spectroscopie de nanotubes uniques	95
2.6.1	Préparation des échantillons dilués	95
2.6.2	Dispositif expérimental de micro-photoluminescence	96
2.6.3	Spectres de luminescence de nanotubes uniques	101
2.6.4	Photoblanchiment, diffusion spectrale et clignotement	107
3	Dynamique de la photoluminescence	113
3.1	Temps caractéristiques	114
3.1.1	Processus de relaxation des excitons	114
3.1.2	Temps de vie des excitons dans les nanotubes individuels	116
3.2	Conditions expérimentales	116

3.2.1	Le dispositif expérimental	118
3.2.2	Résolution temporelle	121
3.2.3	Nature des échantillons et chiralités observées	121
3.3	Résultats	123
3.3.1	Caractéristiques générales de la dynamique de la photoluminescence	125
3.3.2	Effet de la longueur d'onde d'excitation	127
3.3.3	Effet de la densité de puissance incidente	127
3.4	Interprétation	130
3.4.1	Mécanismes de relaxation internes et externes au nanotube	131
3.4.2	Dynamique externe et inhomogénéité de l'échantillon . . .	134
3.4.3	Intensité de PL d'un nanotube isolé et écart d'énergie entre niveaux noir et brillant	141
3.4.4	Dynamique de recombinaison d'un exciton dans un nanotube isolé	149
3.4.5	Discussion	154

Introduction

Carbon gives biology, but silicon gives geology and semiconductor technology.

Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*

On ne saurait, aujourd'hui encore, donner tort à C. Kittel. Pourtant, depuis maintenant plus de 15 ans, il existe un intérêt grandissant dans le vaste champ de la physique de la matière condensée pour les nanostructures purement carbonées [1]. Ce mouvement fait partie du développement très fort depuis les années 90 de la recherche sur les objets d'échelle nanométrique. Les fullerènes, tel le C_{60} , furent découverts les premiers. Puis ce furent les nanotubes de carbone, en 1991, qui sont le matériau de ce travail de thèse [2]. On peut y ajouter aujourd'hui le graphène, c'est-à-dire la feuille plane monoatomique de graphite, qui suscite de nombreuses études théoriques et expérimentales.

Les nanotubes de carbone sont des molécules dont la structure de base est très simple : un plan graphitique enroulé sur lui-même et formant un tube dont la longueur typique est $1\ \mu\text{m}$. Le diamètre du tube est de l'ordre du nanomètre. Plusieurs tubes peuvent se trouver imbriqués les uns dans les autres et formés un nanotube multifeuillet. Nous nous intéressons ici au nanotube monofeuillet, constitué d'une seule enveloppe carbonée. La simplicité de ce nano-objet, quasi unidimensionnel, et ses nombreuses propriétés originales en font un système très étudié dans de nombreux domaines de la recherche fondamentale en nanoscience.

Certaines de ces propriétés remarquables ont d'ores et déjà rapproché les nanotubes de carbone des applications. Il s'agit en particulier des propriétés mécaniques : le module d'Young axial d'un nanotube de carbone monofeuillet est de l'ordre de 1 TPa, le plus élevé de tous les matériaux [3, 4]. Si l'intégration dans un composite n'est pas aisée, on a pu obtenir des fibres de nanotubes orientés dont le module d'Young atteint 40 GPa et dont la ténacité (i.e. l'énergie absorbée par les fibres lors de l'allongement jusqu'à rupture) vaut 650 J/g [5]. Cette valeur est à comparer au fil d'araignée, jusqu'à présent le matériau de plus grande ténacité connu (160 J/g). Une autre propriété des nanotubes de carbone mise en application est l'émission de champ. Grâce à la forte densité de courant qu'ils peuvent accepter sans dommage ($10^9\text{A}/\text{cm}^2$) et à leur grand rapport d'aspect (effet de pointe) les nanotubes constituent de bons émetteurs d'électrons par

émission de champ [3]. A titre d'illustration, des nanotubes sont ainsi utilisés en tant que cathodes dans des tubes électroniques et on a pu ainsi réaliser des écrans de visualisation. Il est vrai que l'étape d'industrialisation ne semble pas à l'ordre du jour [6].

Certaines propriétés physiques dépendent de manière très étroite de la structure microscopique des nanotubes : c'est le cas des propriétés électroniques. Il y a une infinité de manières d'enrouler une feuille de graphène pour former le cylindre d'un nanotube : chaque configuration géométrique particulière est appelée classe de chiralité. Elle est caractérisée par un diamètre et un angle chiral et correspond à une structure microscopique donnée. La classe de chiralité à laquelle appartient un nanotube définit ses propriétés électroniques intrinsèques [7, 4]. On peut en particulier savoir directement si le nanotube a un comportement **métallique** ou **semiconducteur** [8, 9].

Les nanotubes de carbone sont des nanostructures qui, en outre, sont quasi **unidimensionnelles**. La densité d'états électronique présente ainsi des singularités, appelées singularités de Van Hove, caractéristiques du confinement à une dimension. Ces singularités ont été mises en évidence d'abord par spectroscopie tunnel à balayage (STS) [10, 11, 12]. Le caractère 1D avéré des propriétés électroniques des nanotubes explique une grande partie de l'intérêt qu'ils suscitent. Ces propriétés forment le cadre d'interprétation des expériences de spectroscopie optique. Elles sont présentées dans le premier chapitre de cette thèse. On décrit tout d'abord la géométrie des nanotubes de carbone, leur structure de bandes et la densité d'états, marquées par la distinction tubes métalliques/semiconducteurs et les singularités de Van Hove. On insiste ensuite sur la structure et les symétries des états excitoniques des nanotubes semiconducteurs.

On se doit ici de citer le domaine du transport électronique, qui est l'un des plus actifs du point de vue des expériences [7]. De nombreux effets, dont certains dûs à la nature 1D, ont pu être mis en évidence : transport ballistique dans les tubes métalliques (i.e. suppression de la diffusion élastique au voisinage du niveau de Fermi) [13, 14], blocage de Coulomb [15], comportement de liquide de Luttinger [16, 17]. Du point de vue des applications, les nanotubes de carbone apparaissent comme de bons matériaux pour l'électronique moléculaire, en tant qu'interconnexion ("vias") ou élément semiconducteur d'un transistor. Le transistor à effet de champ à base de nanotube est très étudié [18, 19]. On sait en combiner désormais plus de 12 dans un circuit intégré [20].

Le domaine de l'optique est un autre versant des propriétés électroniques des nanotubes de carbone. Les singularités de la densité d'états conduisent à une forte structuration du spectre optique, bien visible en spectroscopie d'absorption [21]. Les techniques expérimentales optiques sont très nombreuses et très riches ; elle ont l'avantage d'une forte sélectivité en énergie. Sur les nanotubes de carbone, la spectroscopie Raman est très utilisée [7]. Elle fournit tout d'abord

des informations sur les propriétés vibrationnelles. En outre, comme la diffusion Raman est un processus qui reflète très directement les états électroniques d'un système, on peut étudier de cette manière aussi bien la structure intrinsèque du tube (détermination des classes de chiralité, défauts) que l'influence de l'environnement [22, 23, 24, 25, 26].

Autre propriété optique : la luminescence, que peuvent présenter les nanotubes de carbone semiconducteurs. Elle n'a été observée que relativement tardivement car il s'avère que les nanotubes n'émettent de la luminescence que s'ils sont suffisamment isolés de leur environnement [27, 28]. Ils doivent être en particulier isolés les uns des autres : or ils s'agrègent naturellement en fagots. La préparation des échantillons de nanotubes isolés, adaptés à l'étude des propriétés de photoluminescence, est donc centrale. Deux grandes techniques sont employées : d'une part la croissance de nanotubes directement isolés, suspendus sur un substrat microstructuré [27]; d'autre part la mise en suspension aqueuse de nanotubes isolés dans une gaine de surfactant [28] par un traitement physico-chimique. Cette voie est celle qui a été reprise au cours de la thèse de J.-S. Lauret [21].

L'excitation optique n'est pas la seule manière d'induire de la luminescence : de l'électroluminescence est observée sur un nanotube semiconducteur intégré dans un transistor ambipolaire à l'endroit où électrons et trous se recombinent [29].

La possibilité de fabriquer des échantillons luminescents de nanotubes a ouvert la voie à de nombreuses expériences de spectroscopie de photoluminescence, tout d'abord sur des ensembles macroscopiques de nanotubes. L'optique a démontré être une bonne méthode de caractérisation permettant d'identifier les classes de chiralité présentes dans l'échantillon, grâce à la mesure des raies correspondant aux singularités de Van Hove [28, 21]. Afin de s'affranchir des effets d'inhomogénéité inévitables dans les mesures d'ensembles, les premières expériences de spectroscopie de nanotubes uniques ont été menées [30, 31], mettant en évidence des phénomènes de clignotement et de diffusion spectrale typiques des émetteurs uniques. Tous ces aspects sont illustrés dans le chapitre 2 de cette thèse. On expose tout d'abord le protocole de préparation des échantillons présentant de la luminescence, i.e. nanotubes isolés en suspension de surfactant (voie physico-chimique). On présente ensuite en détail les résultats obtenus en photoluminescence sur ces échantillons d'ensembles macroscopiques et en particulier la méthode d'identification des classes de chiralité à partir des mesures spectrales. La seconde partie de ce chapitre 2 concerne des échantillons en matrice solide de gélatine préparés par une technique originale. Comme ils conservent de bonnes propriétés de luminescence, ils permettent d'étudier l'influence de l'environnement sur les propriétés spectrales. La troisième partie, enfin, est consacrée à l'observation de nanotubes uniques (par opposition aux mesures sur des ensembles macroscopiques).

Les spectroscopies d'absorption et de luminescence permettent d'aller plus loin dans la connaissance des états excités des nanotubes de carbone, au delà de l'identification des raies des singularités de Van Hove. Des expériences d'excitation

à deux photons ont apporté la preuve que les états excités optiquement dans les nanotubes de carbone sont des **excitons**, c'est-à-dire des paires électron-trou en interaction coulombienne [32, 33]. L'importance des effets coulombiens et la nécessité de prendre en compte les corrélations électron-trou sont une conséquence supplémentaire du confinement unidimensionnel des porteurs [34]. L'interprétation des expériences d'optique se doit donc de considérer la structure complexe des états excitoniques (niveaux couplés ou non à la lumière, états singulets et triplets).

En outre, les techniques optiques basées sur les sources laser ultrarapides permettent d'étudier la dynamique des processus fondamentaux en jeu dans la relaxation (recombinaison radiative et non-radiative au niveau du gap, relaxation inter-sousbande par exemple) [35]. Sur les nanotubes de carbone les études sont nombreuses, en particulier de type pompe-sonde [21]. Cette dernière technique donne des résultats riches, par exemple sur la dynamique inter-sousbande (de l'ordre de 100 fs [36]), ou sur le fait que des composantes lentes de la relaxation apparaissent sur les échantillons de nanotubes isolés émettant de la luminescence [37]. Néanmoins, on sonde là la réponse de tous les nanotubes qui absorbent à une certaine longueur d'onde, qu'ils soient luminescents ou non, ce qui complique l'interprétation.

Le chapitre 3 est au confluent des techniques précédemment évoquées puisqu'il combine spectroscopie et résolution temporelle, ce qui permet d'observer spécifiquement les nanotubes semiconducteurs qui émettent. Les mesures sur les échantillons d'ensembles en matrice solide couvrent tout le domaine de température compris entre 10 K et 300 K. Elles mettent en évidence en particulier un temps de vie long de la luminescence, de l'ordre de 300 ps à 10 K, et fortement dépendant de la température. L'ensemble des données recueillies est interprété en essayant de prendre en compte l'inhomogénéité de l'échantillon. On parvient ainsi à obtenir des informations sur la structure excitonique intrinsèque (écart d'énergie entre niveau brillant et niveau noir) et sur la dynamique de recombinaison, dominée par les phénomènes non radiatifs.

Chapitre 1

Les nanotubes de carbone

Le but de ce chapitre introductif est de donner les éléments théoriques les plus importants pour la compréhension des expériences de spectroscopie des nanotubes de carbone.

Nous débuterons par une description, désormais classique, de la géométrie de ces nanostructures, marquée par leur caractère quasi-unidimensionnel. Un des grands intérêts des nanotubes en tant qu'objets d'étude de la physique fondamentale est précisément la richesse de leurs propriétés géométriques. Celles-ci se traduisent directement en propriétés des états électroniques. Nous présenterons tout d'abord de manière très générale, en décrivant la structure de bandes des nanotubes à l'état fondamental. Tout en rappelant les propriétés élémentaires des nanotubes, comme leur caractère semiconducteur ou métallique, nous insisterons plus particulièrement sur les symétries des bandes, importantes pour déterminer les règles de sélection des transitions optiques, et sur la dépendance fine des énergies de bas de bande avec le diamètre et la classe de chiralité des nanotubes. Cette approche simple des états électroniques permet de donner les premières caractéristiques des propriétés optiques des nanotubes de carbone. Elle suffit ainsi pour bien comprendre la structuration des spectres de luminescence d'ensembles macroscopiques de nanotubes (chapitre 2).

Néanmoins, des arguments théoriques et expérimentaux ont montré que les excitations élémentaires créés optiquement dans les nanotubes semiconducteurs sont de nature excitonique. Cela revient à dire qu'il faut prendre en compte l'interaction coulombienne entre l'électron excité dans la bande de conduction et le reste des électrons de la bande de valence. C'est ce que nous ferons dans la dernière partie de ce chapitre, consacrée aux excitons dans les nanotubes semiconducteurs. Nous soulignerons combien la prise en compte des effets excitoniques s'avère une correction très importante à cause de la nature unidimensionnelle des nanotubes de carbone. La structure des états excités des nanotubes est donc en réalité plus complexe que ce qu'indique la structure de bandes à une particule. En particulier, nous verrons qu'il existe généralement dans un nanotube un état excitonique noir,

i.e. non couplé à la lumière, de plus basse énergie que le niveau brillant. Ceci donne un cadre d'interprétation pour nos expériences de spectroscopie de luminescence résolue en temps (chapitre 3).

1.1 Géométrie et structure

1.1.1 Du graphène au nanotube de carbone

Un nanotube de carbone monofeuillet idéal est un cylindre creux dont la paroi est une feuille de graphène enroulée. Le graphène est une monocouche d'atomes de carbone disposés selon un réseau hexagonal plan. Des feuilles de graphène empilées constituent le graphite. De plus, la longueur d'un nanotube est comprise entre la centaine de nanomètres et la centaine de microns. Elle est beaucoup plus grande que le diamètre, qui est de l'ordre du nanomètre : un nanotube est ainsi un nano-objet essentiellement unidimensionnel. Le diamètre très petit des nanotubes est à l'origine des propriétés électroniques qui sont l'objet de cette thèse. De la même manière que dans les nanostructures de semiconducteurs comme les puits, les fils et les boîtes quantiques, les électrons dans les nanotubes se trouvent confinés. Leur mouvement est restreint à l'espace à deux dimensions que constitue le cylindre de graphène. En outre, les fonctions d'onde électroniques sont nécessairement périodiques le long de la circonférence, ce qui conduit à une quantification du vecteur d'onde selon la direction orthoradiale. A l'inverse, le vecteur d'onde est quasicontinu à l'échelle de la première zone de Brillouin, car la longueur du nanotube est grande devant le diamètre. La longueur ne joue donc pas de rôle dans les propriétés électroniques.

De nombreuses propriétés des nanotubes peuvent être dérivées de celles du graphène, en particulier la structure de bandes dont il sera question plus loin. Leur structure géométrique est décrite dans la base des vecteurs définissant le maillage hexagonal du graphène. Mais le confinement quantique confère aux nanotubes leurs propriétés particulières, foncièrement différentes du graphène.

La figure 1.1.1 présente une feuille de graphène dans l'espace réel. Les atomes de carbone occupent les noeuds d'un réseau en nid d'abeille bidimensionnel. Chaque atome est lié à ses trois plus proches voisins par une liaison covalente de longueur 0,146 nm. Les deux vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les vecteurs primitifs d'un réseau de Bravais hexagonal avec $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_0 = 0.246$ nm. Une maille élémentaire du graphène contient deux atomes de carbone. Dans la base orthogonale (\vec{e}_x, \vec{e}_y) les vecteurs primitifs ont pour composantes :

$$\vec{a}_1 = a_0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad \vec{a}_2 = a_0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right)$$

Pour définir la géométrie d'un nanotube il suffit de se donner un vecteur \vec{C}_h , appelé *vecteur chiral*, qui définit la circonférence du tube. Comme on le voit sur la figure 1.1.1, ce vecteur fait correspondre les points A et A' au même atome de carbone du nanotube après enroulement de la bande de graphène.

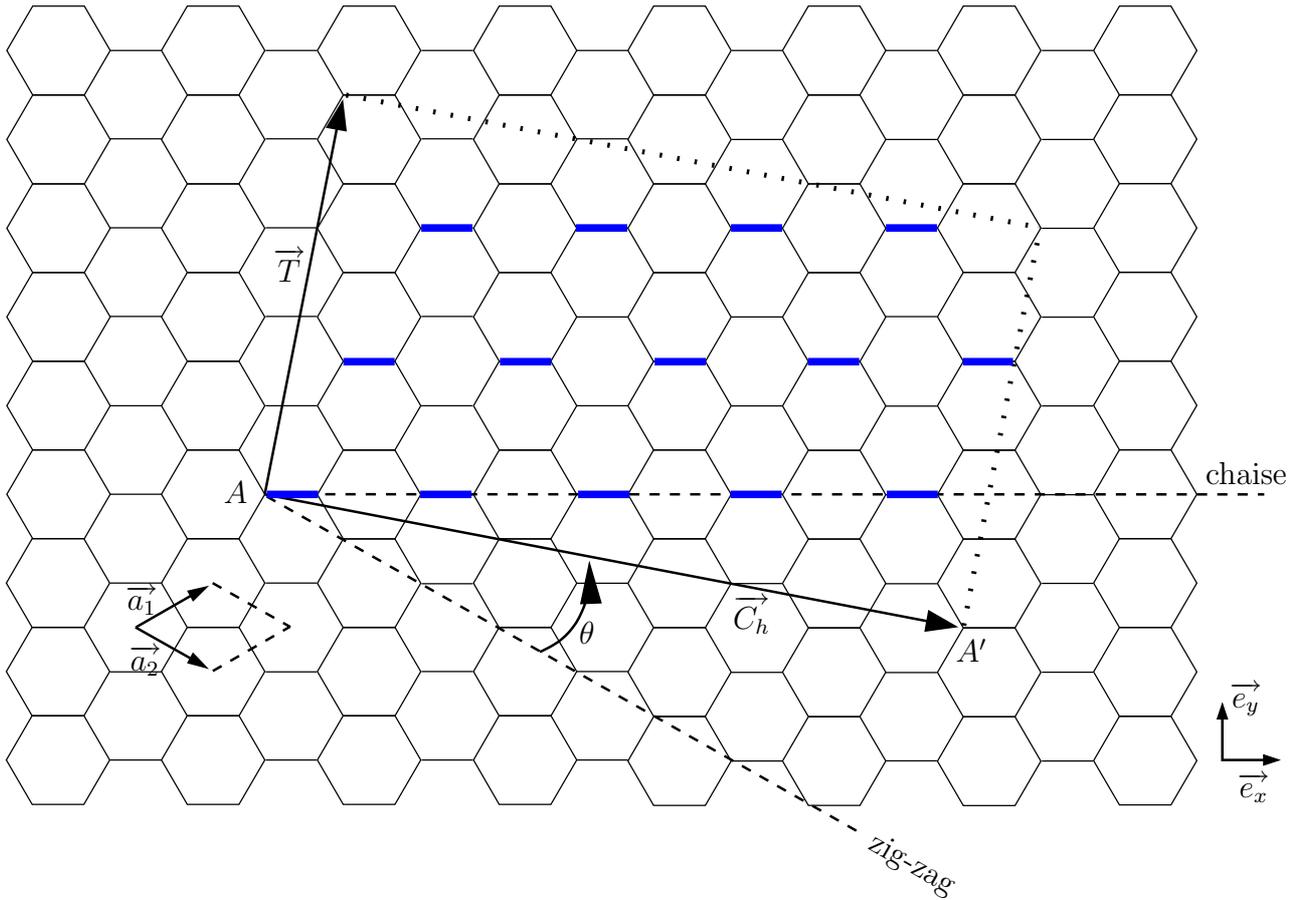


FIG. 1.1.1 – Feuille de graphène et maille élémentaire du nanotube de chiralité (6,3). Les deux vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 définissent la maille élémentaire du graphène (losange en pointillés). La maille élémentaire d'un nanotube est définie par le vecteur chiral \vec{C}_h et le vecteur de translation \vec{T} . Le nanotube est obtenu en refermant la feuille de graphène pour faire correspondre les points A et A' . On a fait sortir en traits épais les liaisons C-C de type chaise, qui forment une hélice sur la paroi du nanotube.

1.1.2 Hélicité, indices et angle chiraux

Tous les nanotubes qui ont le même vecteur chiral ont la même structure : on dit qu'ils appartiennent à la même *classe de chiralité*. Les propriétés intrinsèques, et en particulier la structure de bandes, sont donc identiques au sein d'une classe de chiralité. Les nanotubes que nous étudions sont suffisamment longs (au moins 100 nm) pour que les porteurs ne soient pas confinés dans la direction longitudinale. Les propriétés sont donc indépendantes de la longueur des nanotubes.

Dans la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) le vecteur chiral s'écrit :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Les entiers n et m sont appelés indices chiraux ; chaque classe de chiralité correspond à un couple unique (n, m) . Par exemple, le nanotube représenté sur la figure 1.1.1 appartient à la classe $(6, 3)$. On dit aussi qu'il est d'hélicité ou de chiralité $(6, 3)$.

Il est aussi possible de caractériser un nanotube par l'angle $\theta = \left(\vec{a}_2, \vec{C}_h\right)$, appelé angle chiral, et son diamètre d_t . θ et d_t peuvent s'exprimer en fonction des indices chiraux :

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

A cause de la symétrie d'ordre 6 de la feuille de graphène, le secteur $0^\circ \leq \theta < 60^\circ$ contient l'ensemble des vecteurs chiraux possibles . On peut donc se limiter à n et m positifs.

1.1.3 Les nanotubes, molécules chirales

Les nanotubes de carbone possèdent un ensemble de symétries hélicoïdales caractéristiques [38], si bien que de nombreux nanotubes sont des molécules chirales, *i.e.* non superposables à leur image miroir (ou, de manière équivalente, ne possédant pas de centre d'inversion). A titre d'illustration, si l'on relie comme sur la figure 1.1.1 les liaisons C-C de type chaise de proche en proche le long de la paroi du nanotube, dans la direction du vecteur axial \vec{T} , on obtient une hélice *droite* ou *gauche* . En choisissant par convention de refermer la feuille de graphène de sorte que le côté du plan représenté sur la figure 1.1.1 soit la paroi extérieure du nanotube, le nanotube $(6,3)$ de la figure est d'hélicité *droite*.

Ainsi, chaque nanotube d'indices (n, m) avec θ compris entre 0° et 30° est associé à un nanotube avec θ entre 30° et 60° , d'indices permutés (m, n) , qui est

son image par réflexion par rapport à un plan. Si ces deux tubes ne sont pas identiques, il s'agit de nanotubes chiraux.

Tous les nanotubes ne sont cependant pas chiraux. On distingue donc deux familles, selon que le centre d'inversion est un élément de symétrie ou non (cf. figure 1.1.2) :

- les nanotubes achiraux correspondent en fait à deux cas particuliers distincts d'angle chiral : $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 30^\circ$. Les tubes de type $\theta = 0^\circ$, d'indices $(n, 0)$, ont appelés nanotubes *zig-zag* à cause de la disposition des atomes de carbone autour de leur circonférence. Les tubes de type $\theta = 30^\circ$, d'indices (n, n) , sont appelés *chaise* car la circonférence est parallèle à une liaison C-C.
- tous les autres nanotubes sont chiraux. Dans notre convention, les nanotubes d'indices $n > m > 0$ sont *droits*, tandis que les nanotubes (m, n) ont la même structure, mais sont d'hélicité opposée (*gauche* dans notre convention).

Il a été avancé, mais non vérifié expérimentalement à notre connaissance, que les nanotubes chiraux devraient présenter de l'activité optique (dichroïsme et biréfringence circulaires), sous certaines conditions [39, 40]. En tout cas, on ne peut espérer observer ce type de propriété que sur un nanotube unique ou sur un ensemble non racémique de nanotubes chiraux. Nous n'avons pas effectué d'expérience de ce genre au cours de cette thèse. Comme les propriétés optiques en polarisation linéaire auxquelles nous nous sommes intéressés sont les mêmes pour les nanotubes chiraux *droits* et *gauches* d'une même classe de chiralité, nous pouvons nous restreindre dans la suite au domaine d'indices chiraux limité par $n \geq m \geq 0$, soit θ compris entre 0 et 30° .

1.1.4 Cellule élémentaire d'un nanotube

La cellule élémentaire d'un nanotube (cf. figure 1.1.1) est définie par le vecteur chiral \vec{C}_h et le vecteur de translation \vec{T} dont la direction est l'axe du tube (cf. figure 1.1.1) : c'est le plus petit vecteur du réseau du graphène orthogonal à \vec{C}_h . Il s'écrit :

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2$$

avec t_1, t_2 deux entiers premiers entre eux. La relation $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ conduit alors à :

$$t_1 = -\frac{2m+n}{d_R}$$

$$t_2 = \frac{2n+m}{d_R}$$

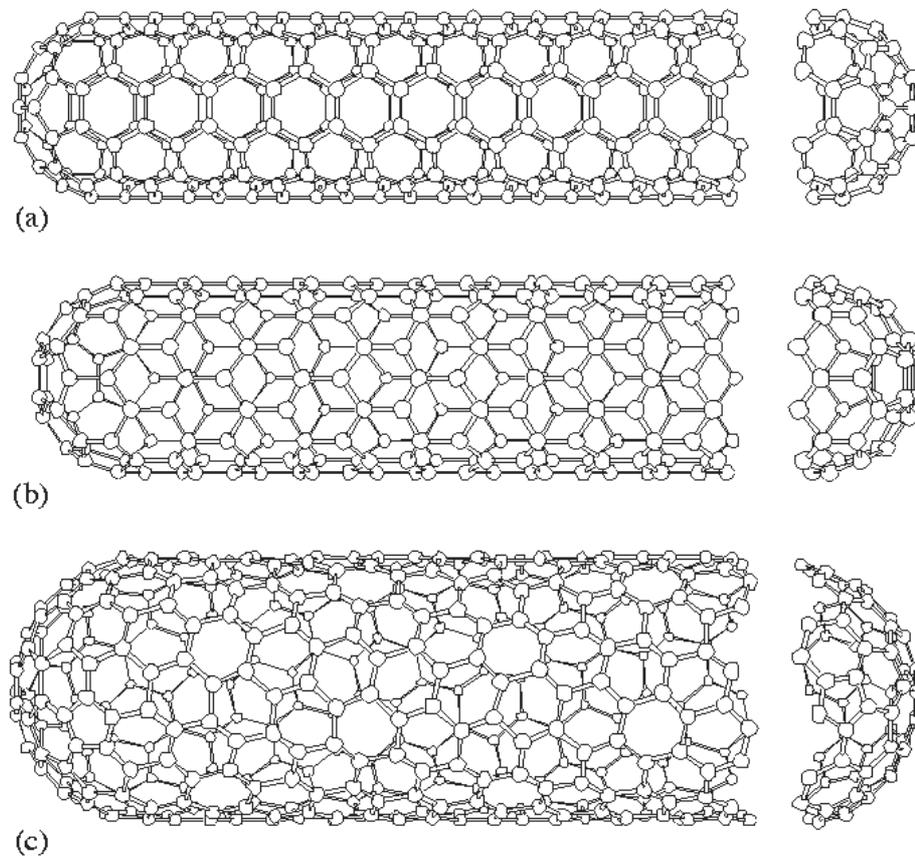


FIG. 1.1.2 – Exemples des deux familles de nanotubes de carbone. Nanotubes achiraux : (a) chaise, (b) zig-zag, et nanotubes chiraux : (c). D'après [41].

où d_R est le PGCD de $2m+n$ et $2n+m$. La norme de \vec{T} , ou période de translation, est donc :

$$T = \left| \vec{T} \right| = a_0 \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{d_R}$$

Dans tout ce qui suivra on notera *axe z* l'axe du nanotube, parallèle à \vec{T} .

La cellule élémentaire du nanotube est ainsi une surface cylindrique de longueur T et de diamètre d_t . Elle contient N hexagones, soit $2N$ atomes de carbone :

$$N = \frac{\left| \vec{C}_h \wedge \vec{T} \right|}{\left| \vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2 \right|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}$$

Pour les tubes achiraux on peut écrire plus simplement : $N = 2n$.

A titre d'illustration, dans le cas du nanotube d'hélicité (6,3) de la figure 1.1.1 on a : $\vec{T} = -4\vec{a}_1 + 5\vec{a}_2$ et $N = 42$. Il y a donc 84 atomes de carbone dans la cellule élémentaire du nanotube (6, 3).

Des nanotubes de diamètres très voisins peuvent compter un nombre d'atomes dans leur cellule élémentaire très différents. Ainsi, les nanotubes (8, 0) et (5, 5) sont très proches du tube (6, 3) par leur diamètre, mais ils possèdent respectivement 16 et 10 atomes de carbone dans leur cellule élémentaire. De manière générale, les nanotubes chiraux, qui n'ont pas la symétrie de centre d'inversion des tubes chaise ou zig-zag, ont souvent de grandes cellules élémentaires. Comme on le verra plus loin ils ont donc une structure de bandes plus complexe, puisque le nombre de bandes est directement proportionnel à N .

1.1.5 Première zone de Brillouin

Nous allons construire la première zone de Brillouin (PZB) des nanotubes à partir de celle du graphène.

La figure 1.1.3 représente les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 du réseau réciproque du graphène définis par $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, ainsi que sa première zone de Brillouin hexagonale et les points de haute symétrie Γ , K et M . On a $\vec{\Gamma K} = \frac{1}{3}(2\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$.

Pour un nanotube, la cellule élémentaire est définie dans l'espace réel par les vecteurs \vec{C}_h et \vec{T} . Les vecteurs du réseau réciproque correspondants sont respectivement \vec{K}_\perp et \vec{K}_z , qui s'écrivent donc dans la base du réseau réciproque du graphène :

$$\begin{aligned} \vec{K}_\perp &= \frac{2n+m}{Nd_R} \vec{b}_1 + \frac{2m+n}{Nd_R} \vec{b}_2 \\ \vec{K}_z &= -\frac{m}{N} \vec{b}_1 + \frac{n}{N} \vec{b}_2 \end{aligned}$$

\vec{K}_z correspond à la "période" de translation du nanotube selon son axe, de sorte

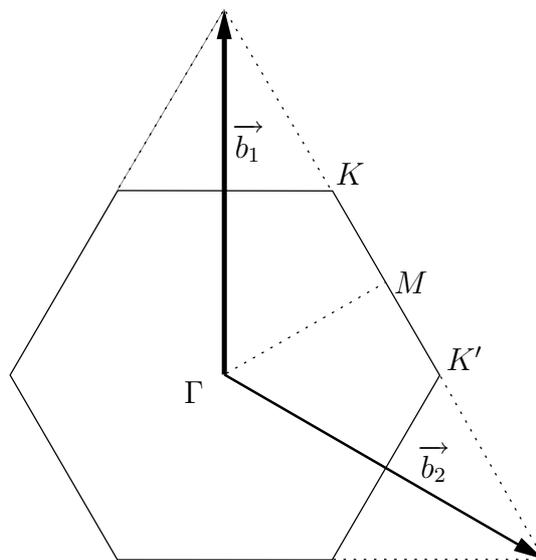


FIG. 1.1.3 – Première zone de Brillouin hexagonale du graphène avec les points de haute symétrie Γ , K et M . Les points K et K' sont semblables mais non équivalents. \vec{b}_1 et \vec{b}_2 sont les vecteurs primitifs du réseau réciproque. La distance ΓK vaut $\frac{4\pi}{3a_0}$.

que l'on a aussi $K_z = 2\pi/T$. De même \vec{K}_\perp est lié à la rotation autour de l'axe du tube selon la circonférence, et $K_\perp = \frac{2\pi}{C_h}$. Remarquons que les vecteurs \vec{K}_z et \vec{K}_\perp sont orthogonaux, et que l'angle entre \vec{K}_\perp et $\vec{\Gamma K}$ est précisément l'angle chiral θ .

Considérons une quasi-particule du nanotube, par exemple un électron, dont les états quantiques sont décrit par le vecteur d'onde \vec{k} . Comme l'on considère ici le nanotube comme infiniment long, la composante k_z du vecteur d'onde \vec{k} est continue. La PZB dans la direction z est donc l'intervalle semi-ouvert $]-\pi/T; \pi/T]$.

A l'inverse, la composante k_\perp du vecteur d'onde selon la circonférence du tube est quantifiée : la quasi-particule est confinée dans cette direction et la phase de sa fonction d'onde doit varier d'un multiple de 2π autour de la circonférence, ce qui s'écrit :

$$k_\perp = \frac{2\pi\mu}{C_h} = \mu K_\perp$$

avec μ un entier. Or comme $N\vec{K}_\perp$ est un vecteur du réseau réciproque, les vecteurs d'onde \vec{k} et $\vec{k} + N\vec{K}_\perp$ sont équivalents. On peut donc se restreindre à N valeurs pour l'entier $\mu = -N/2 + 1, -N/2 + 2, \dots, N/2$.

Ainsi, la première zone de Brillouin d'un nanotube consiste en N segments de longueur $2\pi/T$, parallèles à l'axe z et distants de $\frac{2\pi}{C_h} = \frac{2}{at}$. En d'autres termes,

\vec{k} est un vecteur d'onde d'un état électronique du nanotube quand il existe un entier μ tel que $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi\mu$.

Construction dans le cas des nanotubes achiraux

La construction de la première zone de Brillouin est particulièrement simple dans le cas des familles des nanotubes chaise et zig-zag. La figure 1.1.4 présente un schéma pour le nanotube chaise (5,5) et le nanotube zig-zag (10,0). Les segments sont indexés dans ces cas particulier par $\mu = -n+1, \dots, n$. A cause de la symétrie de la zone de Brillouin du graphène les segments d'indice μ et $-\mu$ sont équivalents pour $0 < \mu < n$.

Dans le cas des nanotubes chaise (n, n) la composante \vec{k}_\perp est dans la direction de l'axe ΓM . Dans la direction de \vec{k}_z les bornes de la première zone de Brillouin sont $-\pi/a_0$ et π/a_0 . Notons que le segment d'indice $\mu = n$ contient toujours un point de haute symétrie M du graphène en $k_z = 0$ et deux points K en $k_z = \pm 2\pi/3a_0$

Pour les nanotubes zig-zag $(n, 0)$, \vec{k}_\perp est dans la direction de l'axe ΓK . Dans la direction perpendiculaire les limites de la zone sont $-\pi/\sqrt{3}a_0$ et $\pi/\sqrt{3}a_0$. Remarquons cette fois que la PZB d'un nanotube zig-zag ne contient pas nécessairement un point K . Ce n'est vrai que si $|\Gamma K| = \frac{4\pi}{3a_0}$ est un multiple de $K_\perp = \frac{2\pi}{na_0}$, *i.e.* si n est un multiple de 3.

Cas des nanotubes chiraux

Les nanotubes chiraux possèdent en général une PZB plus étendue et aux symétries moins nombreuses puisque \vec{K}_\perp ne correspond pas à une direction privilégiée du graphène. En effet, on a vu que l'angle entre \vec{K}_\perp et $\vec{\Gamma K}$ est en fait l'angle chiral θ , et pour un vecteur chiral $0 < \theta < \frac{\pi}{3}$.

Sur la figure 1.1.5 est représentée la PZB du nanotube (10,5).

1.2 Structure de bandes des nanotubes

Dans cette partie, nous allons tirer profit de la description que nous venons de faire de la structure géométrique pour déterminer la structure de bandes des nanotubes. Cette approche simple, et désormais classique [7, 4], des états électroniques du nanotube à l'état fondamental fournit les caractéristiques élémentaires pour l'interprétation des expériences d'optique : caractère métallique ou semiconducteur du nanotube, forme de la densité d'état, évolution des énergies de bas de bande en fonction du diamètre et de la classe de chiralité, règles de sélection pour les transitions optiquement induites.

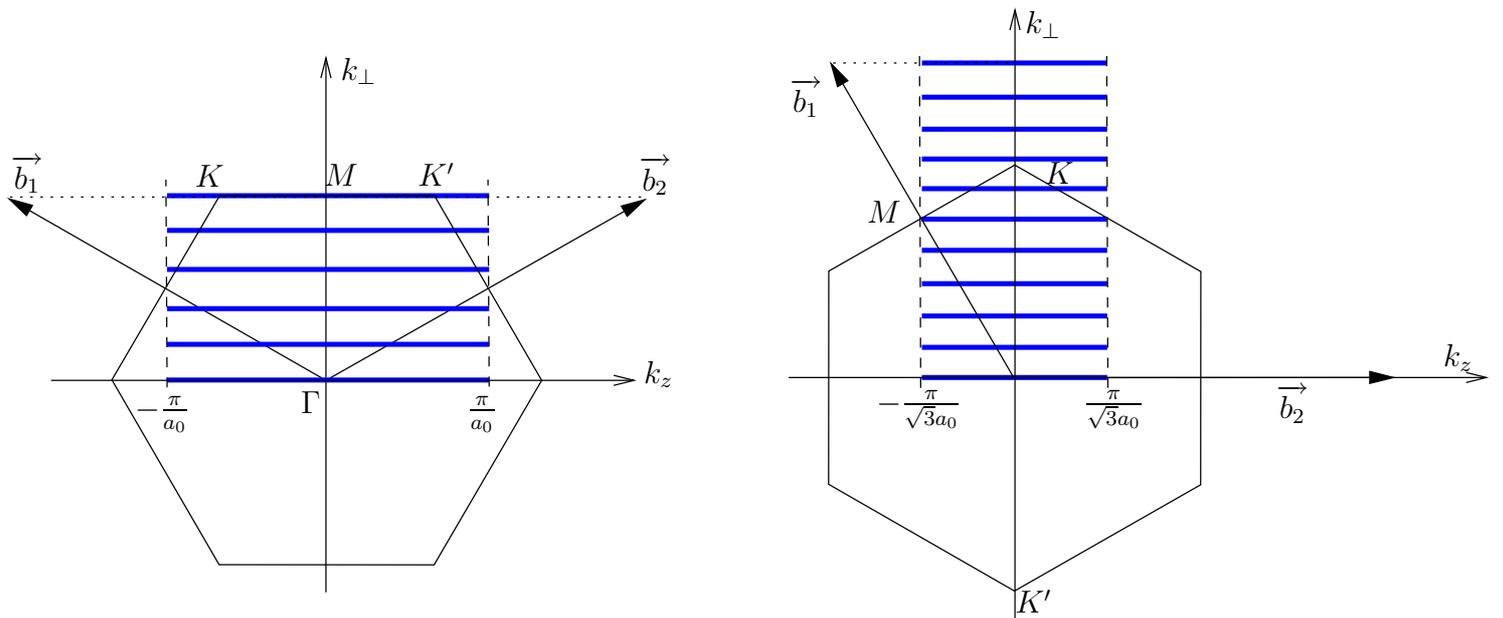


FIG. 1.1.4 – Première zone de Brillouin des nanotubes chaise (5,5) (à gauche) et zig-zag (10,0) (à droite) superposée à celle du graphène. Pour le tube (5,5) on a $N = 10$ soit 10 segments dont seulement 6 ne sont pas équivalents par symétrie. Pour le tube (10,0), $N = 20$ d'où 20 segments dont 11 non équivalents. On a représenté ici en traits épais uniquement les segments non équivalents. Les autres s'en déduisent par symétrie par rapport à l'axe k_z .

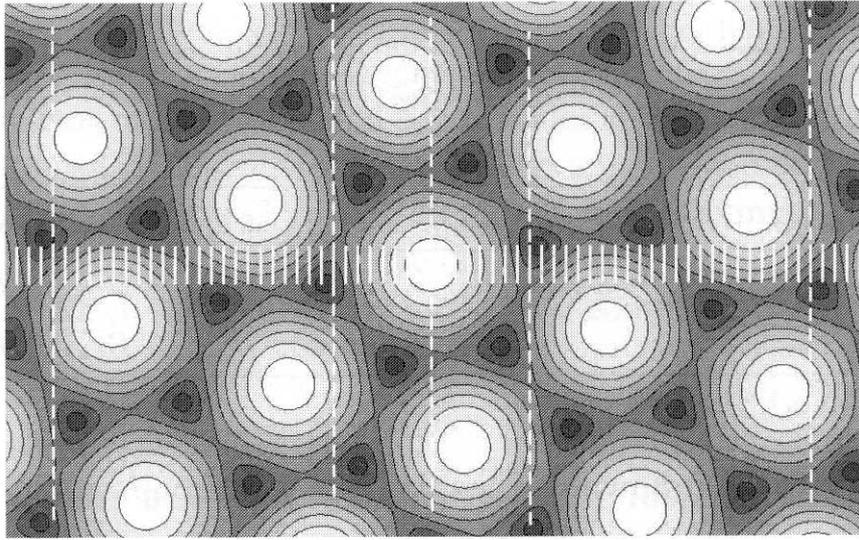


FIG. 1.1.5 – Première zone de Brillouin du nanotube chiral (10,5) (segments continus blancs). Elle est formée de $N = 70$ segments de longueur $2\pi/T$. Sur ce schéma tiré de [7] on a figuré en fond un diagramme contour de la bande de conduction du graphène. Les points K sont au centre des zones sombres, tandis que les points Γ se trouvent au centre des disques blancs.

1.2.1 Construction des états par repliement des bandes

Au cours du paragraphe précédent, nous avons déterminé les segments qui constituent la première zone de Brillouin (PZB) d'un nanotube avec comme point de départ la PZB à 2 dimensions du graphène. Afin d'obtenir de manière simple la structure de bandes associée, on prolonge le raisonnement en effectuant des coupes selon ces segments dans la structure de bandes 2D du graphène : c'est la méthode dite du repliement des bandes.

Il est clair que cette méthode est une approximation : elle ne prend pas en compte, par exemple, la courbure de la paroi du nanotube. Néanmoins elle est très efficace, ne demande pas de calculs importants et s'avère tout à fait adaptée à notre propos. Elle a l'avantage d'identifier clairement les symétries de chaque bande, ce qui est important pour comprendre l'interaction avec la lumière et connaître les règles de sélection des transitions optiques.

Par contre, elle ne donne les énergies correctes des états électroniques que pour les nanotubes de diamètre supérieurs à 1,5 nm [7], à condition qu'elle soit couplée à une bonne description des bandes π du graphène (par exemple une méthode liaisons fortes aux 3èmes voisins). En outre, elle n'est pas adaptée du tout pour décrire la structure de bande des nanotubes de petit diamètre ($< 0,5$ nm) parce qu'elle néglige la courbure de la paroi du nanotube. Ces limitations ne

nous gênent pas puisque les nanotubes étudiés dans cette thèse ont un diamètre supérieur à 0,7 nm. D'autre part nous ne cherchons pas à calculer précisément les énergies des états électroniques du nanotube à l'état fondamental car de toute façon cela ne suffit pas pour décrire correctement les excitations élémentaires optiquement créées dans les nanotubes, qui sont de nature excitoniques.

Structure de bandes du graphène

Dans le graphène, chaque atome de carbone apporte trois électrons dans des orbitales hybridées sp_2 qui forment les liaisons σ dans le plan du réseau hexagonal. Chacun porte aussi une orbitale $2pz$ perpendiculaire au plan du graphène. Celles-ci se lient entre elles pour former les liaisons covalentes π . Ce sont les électrons des bandes π délocalisés sur l'ensemble du cristal qui déterminent les propriétés électroniques qui nous intéressent ici, comme les propriétés optiques dans le visible ou le proche infrarouge.

Dans la maille élémentaire du graphène, chacun des deux atomes de carbone apporte un électron de valence $2pz$ de sorte que le graphène présente deux bandes π d'énergie E^- et E^+ , respectivement bande de valence et bande de conduction.

La relation de dispersion $E^\pm(\vec{k})$ de ces bandes peut être par exemple obtenue de manière simple par la méthode des liaisons fortes [42]. Un calcul de ce type, restreint aux interactions entre atomes premiers voisins fournit la relation suivante :

$$E^\pm(\vec{k}) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a_0\right) \cos\left(\frac{1}{2}a_0 k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{1}{2}k_y a_0\right)} \quad (1.2.1)$$

où k_x et k_y sont les projections du vecteur d'onde \vec{k} sur une base orthonormée de l'espace réciproque et γ_0 est l'énergie d'interaction entre atomes premiers voisins. Dans le graphène γ_0 est de l'ordre de 3 eV [4].

On constate que la dispersion de la bande de valence $E^-(\vec{k})$ et de la bande de conduction $E^+(\vec{k})$ sont symétriques par rapport au niveau de Fermi $\varepsilon = 0$. La figure 1.2.1 représente l'allure de la dispersion dans le plan (k_x, k_y) . Le point Γ de la première zone de Brillouin du graphène est le point de plus haute énergie de la bande de conduction. Au niveau des points K , les bandes de valence et de conduction sont dégénérées en énergie au niveau de Fermi ($\varepsilon = 0$) : ces points apparaissent en noir sur la figure 1.2.1. Au voisinage de ces points la dispersion a une forme quasi-conique (les courbes iso-énergie sont quasiment des cercles) : la courbure de la dispersion et donc la densité d'état s'annulent aux points K . Le graphène est ce qu'on appelle un semi-métal, ou semiconducteur à gap nul.

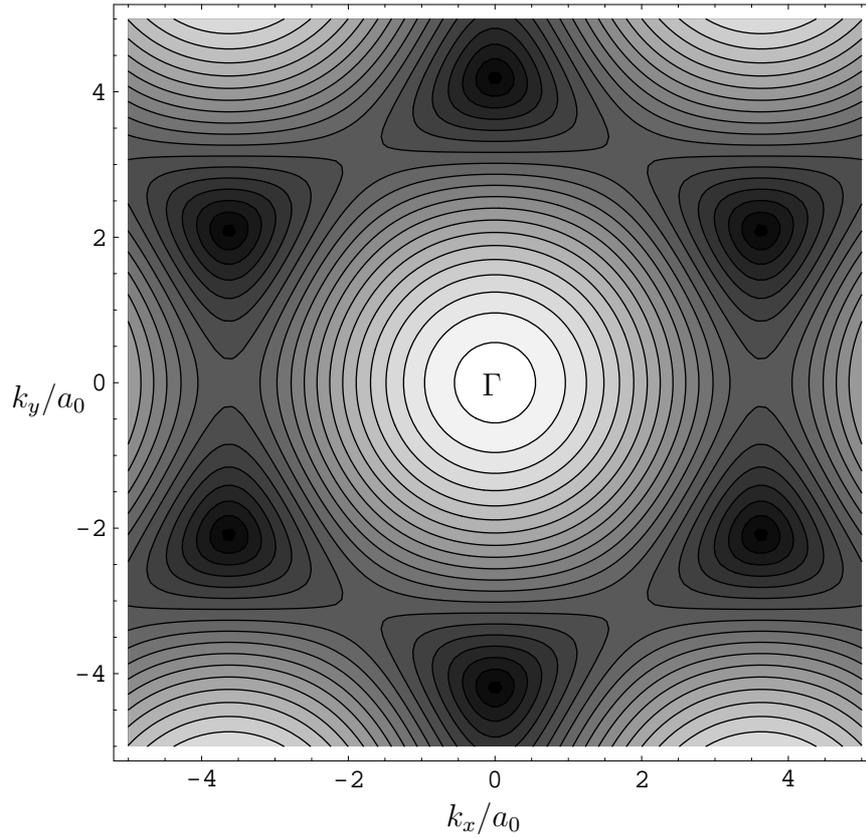


FIG. 1.2.1 – Courbe de dispersion du graphène. On a tracé les lignes de contour iso-énergie (traits noirs). La valeur de l'énergie est codée en niveau de gris : en noir, énergie nulle; en blanc, énergie maximale (pour la bande de conduction) ou minimale (pour la bande de valence). Au centre de la figure se trouve le point Γ de la première zone de Brillouin du graphène. Les points d'énergie nulle correspondent aux points K .

Structure de bandes des nanotubes

Dans la méthode du repliement des bandes, on opère des coupes dans la figure de dispersion du graphène 1.2.1 selon la PZB du nanotube. On obtient ainsi les énergies de bas de bande et la dispersion de chaque bande du tube en fonction de k_z , indiquée par μ . Précisément, **chaque segment d'indice μ conduit à une paire bande de valence $E_\mu^v(k_z)$ – bande de conduction $E_\mu^c(k_z)$ symétriques par rapport au niveau de Fermi.**

A cause des différentes symétries, il existe des relations et des dégénérescences entre bandes de différents indices. Ainsi, la symétrie par renversement du temps conduit à la relation générale suivante valable pour tous les nanotubes : $E_{-\mu}^{c,v}(-k_z) = E_\mu^{c,v}(k_z)$ [40, 7]. Cette dégénérescence est appelée en anglais "intervalley degeneracy" car si la bande E_μ est obtenue au voisinage d'un point K (où la structure de bandes du graphène présente un minimum), alors la bande $E_{-\mu}$ provient d'une coupe analogue, mais au voisinage d'un point K' distinct de K (exception faite des nanotube chaise). Un champ magnétique parallèle à l'axe du nanotube brise la symétrie de renversement du temps et lève cette dégénérescence (voir les expériences de la référence [43]).

Cas des nanotubes achiraux

Les nanotubes achiraux sont caractérisés par la symétrie de centre d'inversion, ce qui ajoute une contrainte sur les relations de dispersion électronique [40, 7] : $E_\mu^{c,v}(-k_z) = E_\mu^{c,v}(k_z)$. Les dispersions des bandes des nanotubes achiraux sont donc des fonctions paires de k_z , ce qui conduit à la dégénérescence en énergie des bandes d'indices $\pm\mu$.

A titre d'illustration, la figure 1.2.2 présente la structure de bandes des nanotubes chaise (5,5) et zig-zag (10,0) dont nous avons déterminé la première zone de Brillouin au paragraphe précédent. La PZB du tube (5,5) étant constituée de 10 segments dont 4 paires de segments équivalents d'indices $\pm\mu$ (cf. figure 1.1.4), il y a 6 bandes de valence et de conduction dont 2 sont non dégénérées et 4 doublement dégénérées. De même la structure du tube (10,0) contient 11 bandes de valence et de conduction dont 2 sont non dégénérées et 9 doublement dégénérées.

Cas des nanotubes chiraux

Les nanotubes chiraux ne possédant pas de centre d'inversion, les relations de dispersion de leurs bandes ne présentent pas de symétrie de parité en k_z , comme on peut le voir sur la figure 1.2.3. On retrouve par contre le fait que $E_{-\mu}^{c,v}(-k_z) = E_\mu^{c,v}(k_z)$, à cause de la symétrie par renversement du temps.

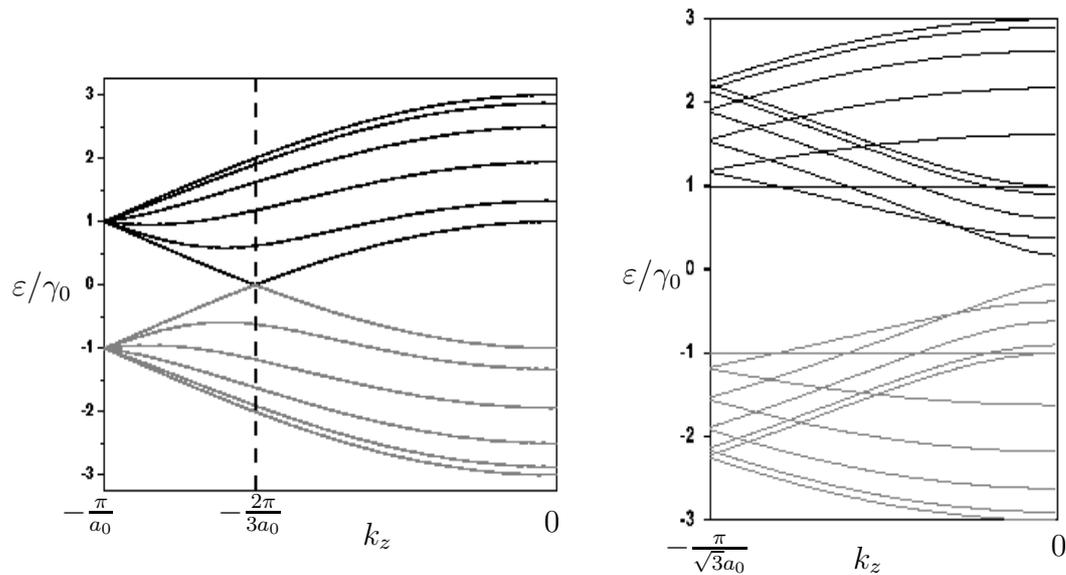


FIG. 1.2.2 – Dispersion des bandes de valence (en gris) et de conduction (en noir) des nanotubes chaise (5,5) (à gauche) et zig-zag (10,0) (à droite) en fonction de l'énergie ε (d'après thèse de J.-S. Lauret [21]). Elle est obtenue par coupes des bandes π du graphène selon la PZB des nanotubes. La relation de dispersion du graphène est donnée par l'équation 1.2.1 (méthode liaisons fortes de paramètre γ_0). Le niveau de Fermi est $\varepsilon = 0$. Les bandes de valence et de conduction sont symétriques par rapport au niveau de Fermi. Les courbes pour $k_z > 0$ se déduisent par symétrie.

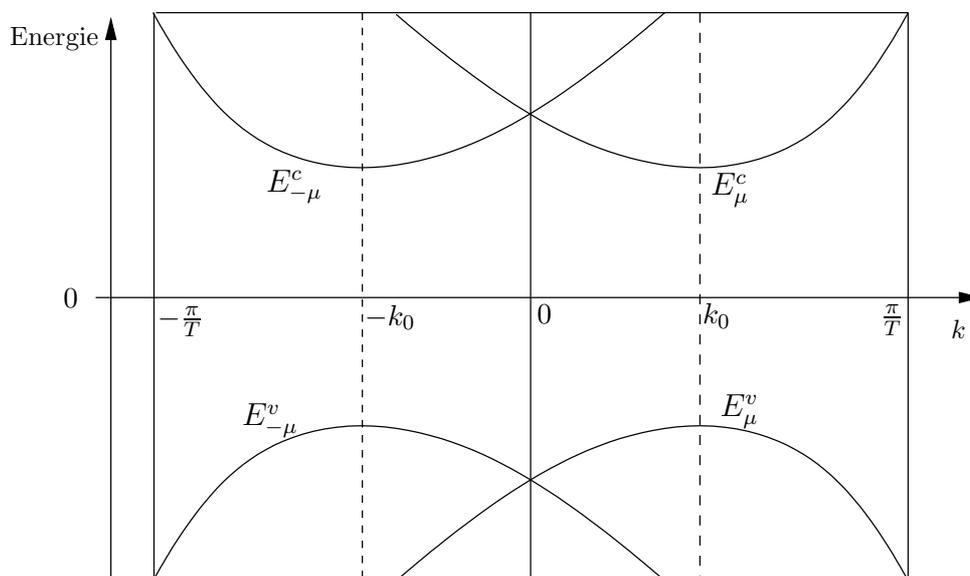


FIG. 1.2.3 – Relations de dispersion de deux bandes $E_{\mu}^{c,v}$ et $E_{-\mu}^{c,v}$ d'un nanotube chiral.

Nombres quantiques et symétrie des états

On écrit donc chaque état de la première zone de Brillouin d'un nanotube sous la forme $|v, \mu, k\rangle$ pour la bande de valence et $|c, \mu, k\rangle$ pour la bande de conduction (dans la suite, en l'absence d'ambiguïté, on remplace k_z par k). A quelles symétries sont liés les deux nombres quantiques k et μ [7] ?

k est la quantité de mouvement associée à la translation le long de l'axe du tube. k est un nombre quantique totalement conservé.

Les autres symétries qui composent le groupe des symétries spatiales du nanotube forment un groupe ponctuel : ce sont des rotations pures et les vissages (composition d'une translation et d'une rotation) autour de l'axe du tube¹. A ces symétries est donc naturellement associé un moment hélicoïdal, nombre quantique qui est conservé. Mais l'usage de ce moment n'est pas pratique, aussi le réduit-on à sa projection angulaire μ qui s'avère s'identifier directement aux indices des segments de la méthode du repliement des bandes [41]. μ est donc un (quasi) moment angulaire. Notons qu'il n'est pas conservé, en particulier lors de processus où la frontière de la PZB est traversée (processus *Umklapp* [7]).

Pour chaque point k dans la PZB du nanotube, les états électroniques de valence $|v, \mu, k\rangle$ et de conduction $|c, \mu, k\rangle$ ont une symétrie qui est donnée par une des représentations irréductibles du groupe ponctuel du vecteur d'onde k ,

¹En vérité cela n'est vrai que pour les nanotubes chiraux. Les tubes achiraux présentent des symétries supplémentaires (centre d'inversion, plans).

notée $\mathcal{D}_\mu(k)$. On peut trouver dans la référence [41] la nature et la table de caractères du groupe du vecteur d'onde dans tous les cas. Donnons simplement ici un exemple qui nous sera utile pour comprendre la symétrie des états excitoniques. Pour un nanotube chiral, le groupe du vecteur d'onde en $k = 0$ est isomorphe au groupe ponctuel D_N . Les états du type $|k = 0, \mu = 0\rangle$ se transforment alors soit comme la représentation A_1 (cas de l'état de valence) soit comme la représentation A_2 (cas de l'état de conduction) du groupe D_N . A_1 est la représentation totalement symétrique par rapport à toutes les opérations de symétrie ponctuelles du nanotube. A_2 est aussi totalement symétrique sauf par rapport à deux transformations particulières. Il s'agit des deux classes de rotation d'angle π autour d'un axe perpendiculaires à l'axe du nanotube, notées rotations C_2 . Pour l'une de ces classes, l'axe de rotation passe le milieu de la liaison C-C entre deux atomes équivalents ; pour l'autre, l'axe passe par le centre d'hexagones [41]. Le point important à retenir est que ces deux rotations sont celles qui transforment z en $-z$. Cette transformation est l'opération de parité, ou inversion de l'espace (en 1D). Ainsi, **la représentation A_1 est symétrique par parité, tandis que A_2 est antisymétrique.**

1.2.2 Caractère métallique ou semiconducteur des nanotubes

On constate sur la figure 1.2.2 que la structure de bandes du nanotube (10,0) présente une bande interdite : le nanotube (10,0) est *semiconducteur*. A l'opposé, comme la PZB de nanotube (5,5) contient un point K (cf. figure 1.1.4), ses bandes de valence et de conduction sont dégénérées en $k_z = \frac{2\pi}{3a_0}$. Tout comme pour le graphène, on dit que le nanotube (5,5) a un comportement *métallique*.

Comme on vient d'en voir l'illustration, la méthode du repliement des bandes permet de connaître une propriété électronique essentielle d'un nanotube : son caractère métallique ou semiconducteur. Dans le cas général, un nanotube est métallique si $\vec{\Gamma K}$ est un vecteur d'onde du nanotube, soit d'après une remarque du 1.1.5 si il existe μ entier tel que :

$$\vec{\Gamma K} \cdot \vec{C}_h = 2\pi\mu$$

Ainsi, en rappelant que $\vec{\Gamma K} = \frac{1}{3}(2\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$ et $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, on retrouve le résultat central suivant, d'abord obtenu par Hamada et Saito [8, 9] :

Un nanotube de chiralité (n, m) est métallique si $(2n+m)$ est multiple de 3. Dans le cas contraire, il est semiconducteur.

On peut exprimer cela un peu différemment en remarquant que $(2n + m) + (n - m)$ est toujours un multiple de 3, de sorte que **les nanotubes métalliques sont ceux dont les indices vérifient $(n - m)$ multiple de 3.**

Conséquence directe : dans un ensemble macroscopique de nanotubes bruts après synthèse non sélective on peut s'attendre *a priori* à trouver environ 2/3 de tubes semiconducteurs et 1/3 de tubes métalliques.

1.2.3 Densité d'états et singularités de Van Hove

La densité d'états dans les nanotubes de carbone prend une forme caractéristique de leur caractère unidimensionnel.

Pour le montrer, on cherche l'expression de la fonction $n(\varepsilon)$ donnant la densité d'états de la bande de valence ($\varepsilon < 0$) et de la bande de conduction ($\varepsilon > 0$) d'un nanotube en fonction de l'énergie ε . Celles-ci étant symétriques par rapport au niveau de Fermi, $n(\varepsilon)$ est une fonction paire. Il faut prendre en compte la contribution de chaque bande unidimensionnelle d'indice μ , qui s'écrit [44] :

$$n_\mu(\varepsilon) = \frac{2}{\ell} \sum_{\text{points où } \varepsilon=E_\mu(k_z)} \left| \frac{dE_\mu}{dk_z} \right|^{-1}$$

où ℓ est la longueur totale de la première zone de Brillouin 1D du nanotube. Le facteur 2 provient de la dégénérescence de spin.

Pour effectuer le calcul, nous devons donc avoir une expression de la courbe de dispersion $E_\mu^{c,v}(k_z)$. Les bandes qui nous intéressent le plus directement sont celles qui sont les plus proches du niveau de Fermi, soit celles obtenues à proximité des points K du graphène. Nous allons faire ici pour simplifier le plus possible l'approximation que la dispersion du graphène est linéaire au voisinage d'un point K , ce qui s'écrit :

$$E^\pm(\vec{k}) = \mp \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 \left| \vec{k}_z - \vec{k}_F \right|$$

Il est alors possible d'écrire une expression simple de $E_\mu^{c,v}(k_z)$. On peut en particulier calculer l'énergie en bas de bande E_μ (minimum de E_μ^c) [7] :

$$E_\mu = |3\mu - n - m| \frac{a_0 \gamma_0}{\sqrt{3} d_t}$$

Finalement, en prenant en compte l'ensemble des bandes et dans le cadre de l'approximation précédente, la densité d'états du nanotube s'écrit de la manière suivante (cf. [7] pour davantage de détails) :

$$n(\varepsilon) = \frac{4a_0}{\pi^2 d_t \gamma_0} \sum_\mu g(\varepsilon, E_\mu)$$

avec

$$g(\varepsilon, E_\mu) = \begin{cases} |\varepsilon|/\sqrt{\varepsilon^2 - E_\mu^2} & \text{si } |\varepsilon| > E_\mu \\ 0 & \text{si } |\varepsilon| < E_\mu \\ 1 & \text{si } E_\mu = 0 \end{cases}$$

On constate donc que **la densité d'états diverge en bas de bande dans les nanotubes de carbone**. Ces singularités de la densité d'états aux points $E_\mu \neq 0$ sont appelées des *singularités de Van Hove*. L'existence de ces singularités de la densité d'états est en fait une caractéristique fondamentale des nanostructures unidimensionnelles idéales [45]. Dans le cas d'école d'une bande de dispersion parabolique à une dimension, on retrouve la présence de ces singularités (la densité d'états varie alors en $1/\sqrt{\varepsilon}$).

Dans le cas particulier des nanotubes métalliques il existe une paire bande de valence-bande de conduction de dispersion linéaire ne présentant pas de bande interdite, c'est-à-dire pour laquelle $E_\mu = 0$. La densité d'états y est alors non nulle et constante sur un intervalle centré sur le niveau de Fermi $\varepsilon = 0$.

Si nous voulons tracer la forme de la densité d'états d'un nanotube au voisinage du niveau de Fermi, nous devons savoir quels sont les indices μ des bandes à prendre en compte. Il est possible de donner une expression des indices μ des bandes les proches du niveau de Fermi en fonction des paramètres géométriques du tube : se reporter à la référence [46]. Dans l'approximation d'une dispersion linéaire du graphène, les énergies de bas de bande pour tout nanotube s'écrivent $E_i = ia_0\gamma_0/\sqrt{3}d_t$ avec i entier non nul. Les valeurs prises par i ne sont pas les mêmes selon la nature du nanotube :

- pour les nanotubes semiconducteurs, les singularités de Van Hove correspondent à $i = 1, 2, 4, 5, 7 \dots$ *i.e.* non multiple de 3.
- pour les tubes métalliques, les valeurs de i sont les multiples de 3.

Dans cette description, les densités d'états des nanotubes semiconducteurs d'une part et métalliques d'autre part ne dépendent que de la valeur du diamètre d_t [47, 44]. Sur les figures 1.2.4 et 1.2.5 on repère bien les singularités de Van Hove et leurs énergies, correspondant aux valeurs entières de l'énergie réduite $\bar{\varepsilon} = \varepsilon \frac{\sqrt{3}d_t}{a_0\gamma_0}$.

L'existence des singularités de Van Hove en bas de bandes où la densité d'états devient très grande est un résultat caractéristique de la nature unidimensionnelle des nanotubes. D'un point de vue expérimental, elle a été confirmée par des expériences de microscopie à effet tunnel (STM) en particulier [48].

1.2.4 Ecart entre paires de singularités de Van Hove et classe de chiralité

Les singularités de Van Hove de la bande de valence et de la bande de conduction de même indice μ (et donc de même symétrie) forment une paire

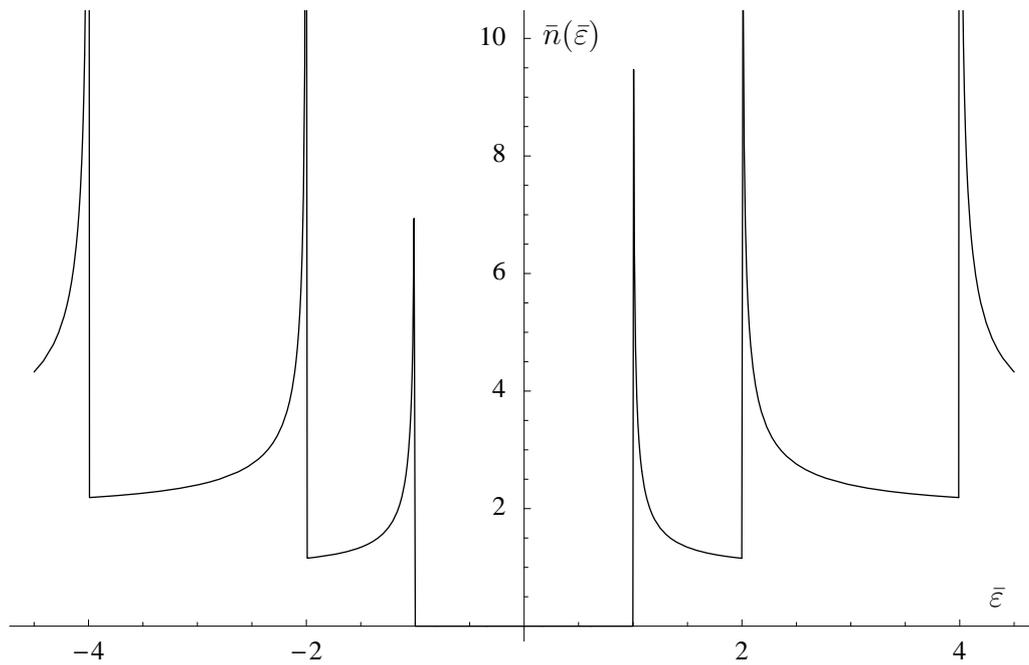


FIG. 1.2.4 – Densité d'états des nanotubes de carbone semiconducteurs dans l'approximation d'une dispersion linéaire du graphène. On a tracé la densité d'états réduite $\bar{n}(\varepsilon) = n(\varepsilon) \frac{\pi d_t \gamma_0}{4a_0}$ en fonction de l'énergie réduite $\bar{\varepsilon} = \varepsilon \frac{\sqrt{3}d_t}{a_0 \gamma_0}$. La dissymétrie apparente de la première paire de singularités n'est qu'un effet graphique.

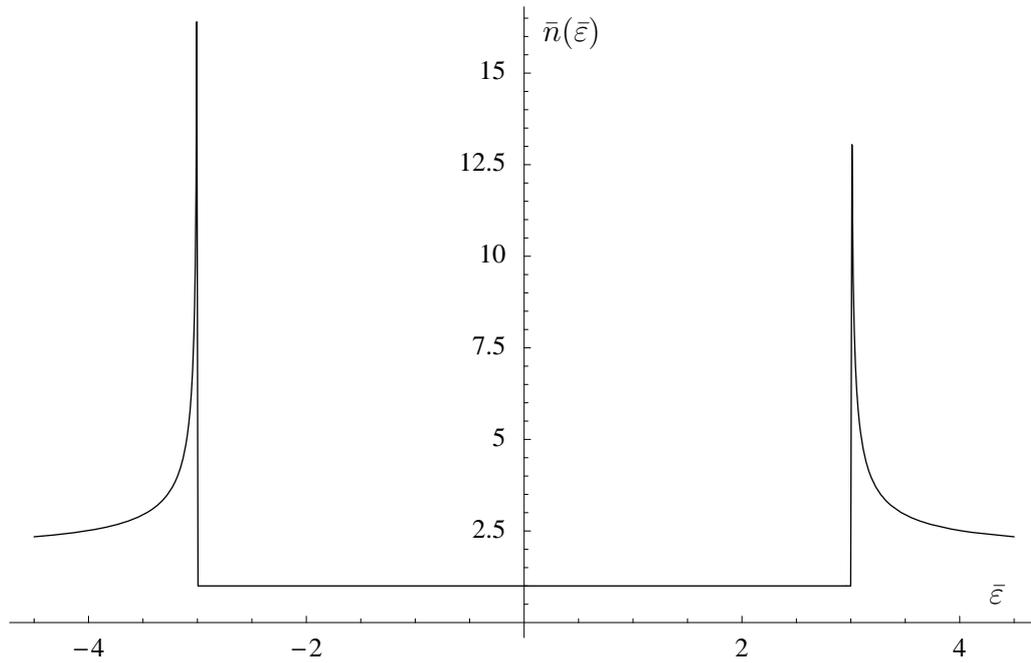


FIG. 1.2.5 – Densité d'états des nanotubes de carbone métalliques dans l'approximation d'une dispersion linéaire du graphène. On a tracé la densité d'états réduite $\bar{n}(\varepsilon) = n(\varepsilon) \frac{\pi d_t \gamma_0}{4a_0}$ en fonction de l'énergie réduite $\bar{\varepsilon} = \varepsilon \frac{\sqrt{3}d_t}{a_0 \gamma_0}$. Au niveau de Fermi $\bar{n}(\bar{\varepsilon} = 0) = 1$. Seule la première paire de singularités de Van Hove est visible ici. La dissymétrie apparente de la paire de singularités n'est qu'un effet graphique.

qui joue un rôle particulier. Ainsi, dans un nanotube semiconducteur, l'écart d'énergie de la paire de singularités la plus proche du niveau de Fermi définit la largeur de bande interdite ou gap du nanotube. De plus, les paires de singularités correspondent aux transitions les plus visibles dans les expériences de spectroscopie de luminescence (voir le prochain paragraphe).

Nous avons jusqu'à présent désigné les différentes bandes des nanotubes par l'indice μ . Mais l'indice de la paire de plus basse énergie, par exemple, varie d'un nanotube à l'autre, de sorte que dans la suite de ce chapitre et dans l'ensemble de cette thèse nous utiliserons la notation suivante. **Dans les nanotubes semiconducteurs, S_{11} , S_{22} , S_{33} etc. sont respectivement les écarts d'énergie entre premières, deuxièmes et troisièmes paires de singularités de Van Hove à partir du niveau de Fermi. Dans les nanotubes métalliques ces écarts se notent M_{11} , M_{22} , etc.** Le double indice indique qu'il s'agit de bande de valence et de bande de conduction de même indice μ .

Dans l'approximation du paragraphe précédent (courbe de dispersion du graphène linéaire et isotrope au voisinage du point K) il y a des relations simples entre ces écarts d'énergie, puisque qu'ils varient comme l'inverse du diamètre d_t : pour un nanotube semiconducteur on a $S_{22} = 2S_{11}$, $S_{33} = 4S_{11}$ etc. Pour des nanotubes semiconducteur et métalliques de diamètre très proches : $M_{11} = 3S_{11}$.

En réalité il n'est pas possible de négliger l'effet de la courbure des bandes π du graphène, même pour les bandes des nanotubes les plus proches du niveau de Fermi. Autour d'un point K , la dispersion de la bande de valence (ou de conduction) du graphène a davantage la géométrie d'une pyramide trigonale que celle d'un cône. L'effet de "trigonal warping", comme on le désigne en anglais, provoque l'apparition d'une dépendance plus complexe des énergies S_{11} , S_{22} , M_{11} avec la chiralité qui se superpose à la variation en $1/d_t$ (cf. la référence [49]).

On a tracé sur la figure 1.2.6 les écarts d'énergie entre paires de singularités pour tous les nanotubes dont le diamètre est compris entre 0,5 et 1,5 nm. On remarque le comportement global en $1/d_t$. Les nanotubes observés au cours de cette thèse ont un diamètre généralement compris entre 0,7 et 1,4 nm. Pour ceux qui sont semiconducteurs cela correspond à un gap (énergie S_{11}) variant autour de 1 eV, c'est-à-dire dans le domaine de l'optique et du proche infrarouge.

La déviation par rapport à la loi en $1/d_t$ de l'effet de "trigonal warping" augmente lorsqu'on s'éloigne du niveau de Fermi : de l'ordre de la centaine de meV sur S_{11} , elle peut être aussi grande que 0,4 eV sur S_{22} pour un diamètre de l'ordre de 1 nm. Cet effet est suffisamment important pour que S_{33} et S_{44} se superposent sur la figure 1.2.6.

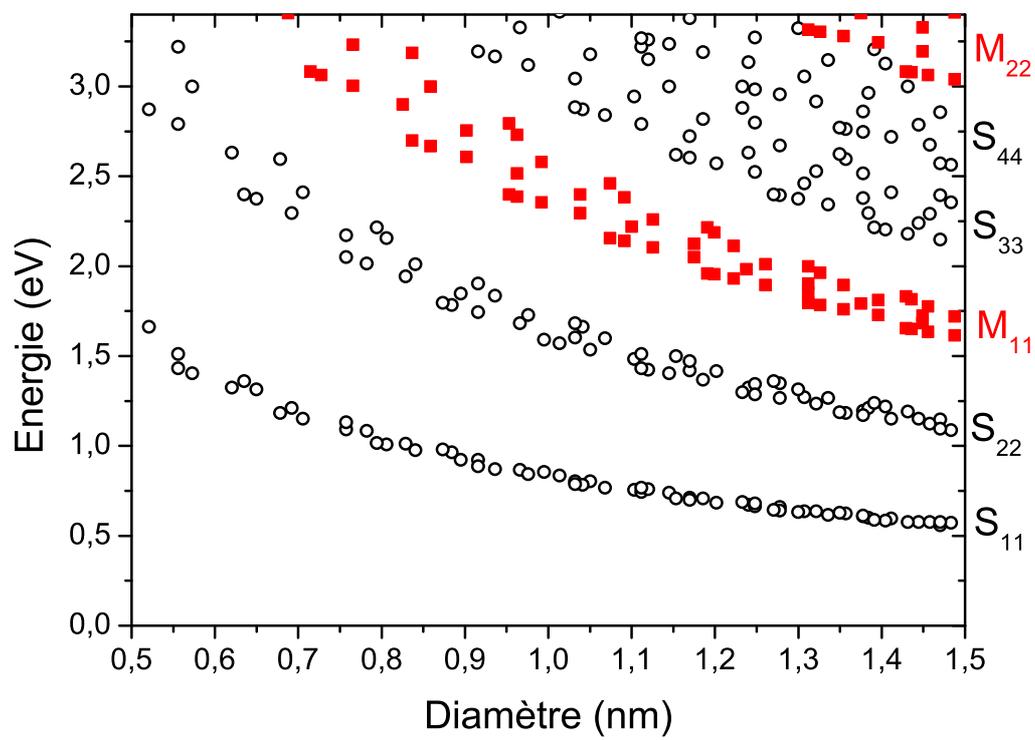


FIG. 1.2.6 – Ecarts d'énergies entre paires de singularités de Van Hove du voisinage du niveau de Fermi pour les nanotubes semiconducteurs (cercles) et métalliques (carrés). Les énergies sont calculées à partir d'un modèle liaisons fortes de la structure de bandes du graphène.

Effet de "trigonal warping" et branches $2n + m = \text{cte}$

Afin de mieux comprendre l'effet du trigonal warping, il est intéressant de regarder plus précisément comment s'opèrent les coupes de la PZB des nanotubes autour d'un point de symétrie K de la structure de bandes du graphène. Pour cela la figure 1.2.7 reprend la représentation de la dispersion des bandes π du graphène par des lignes iso-énergie déjà utilisée sur la figure 1.2.1. On considère la PZB d'un nanotube d'angle chiral θ et de rayon d_t quelconques (cas général d'un nanotube chiral). Les segments de la PZB du nanotube sont tracés à partir du point Γ (hors du schéma de la figure 1.2.7), perpendiculairement au vecteur \vec{K}_\perp avec un espacement de $\frac{2}{d_t}$.

Parmi les segments qui constituent la PZB du nanotube considérons les trois plus proches du point K du graphène. Ce sont ceux qui donnent naissance aux paires de singularités de plus basse énergie (S_{11} , S_{22} et S_{33} pour un tube semiconducteur). Si le nanotube est métallique, un des segments passe par le point K lui-même. Si le nanotube est semiconducteur, on constate que dans tous les cas la distance entre le point K et le segment correspondant à S_{11} vaut $\frac{2}{3d_t}$. De même la distance entre le point K et le segment S_{22} vaut $\frac{4}{3d_t}$. En effet, l'angle entre $\vec{\Gamma K}$ et \vec{K}_\perp vaut θ , de sorte que la projection de $\vec{\Gamma K}$ sur \vec{K}_\perp est un multiple de $\frac{2}{3d_t}$:

$$\begin{aligned} \vec{\Gamma K} \cdot \frac{\vec{K}_\perp}{K_\perp} &= |\Gamma K| \cos \theta = \frac{4\pi}{3a_0} \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \\ &= \frac{2}{3d_t} (2n + m) \end{aligned}$$

A cause de la géométrie trigonale de la structure de bandes du graphène autour du point K , une coupe effectuée selon une direction donnée (i.e. pour un angle chiral donné) et à une distance donnée du point K (i.e. pour une valeur de $2n + m/d_t$ donnée) ne conduit pas à la même énergie de transition selon qu'elle est faite du côté de K où se trouve le point Γ , où de l'autre (soit à droite ou à gauche du point K sur les schémas de la figure 1.2.7). Cela a deux conséquences :

- **pour les nanotubes métalliques**, vérifiant $\nu = (n - m) \bmod 3 = 0$, il y a levée de dégénérescence de la transition M_{11} en deux transitions notées M_{11}^+ et M_{11}^- sur la figure 1.2.7. Elle a pu être observée expérimentalement [50].
- **pour les nanotubes semiconducteurs**, cela conduit à un comportement en deux familles différentes, selon la valeur de $\nu = (n - m) \bmod 3$, alors que pour des nanotubes de mêmes diamètres on attendrait des énergies identiques. Si $\nu = 1$, la coupe donnant S_{11} se fait à gauche du point K sur la figure 1.2.7 (schéma *b*). Si $\nu = 2$, la coupe donnant S_{11} se fait à droite (schéma *c*), et l'énergie de transition obtenue est alors plus grande que

dans le cas précédent. Cela se produit en fait pour toutes les transitions impaires (S_{11} , S_{33} etc.). Pour les transitions paires (S_{22} , S_{44} etc.) c'est l'inverse : l'énergie des transitions sont plus grandes quand $\nu = 1$. En outre, l'asymétrie entre les tubes $\nu = 1$ et $\nu = 2$ augmente avec l'angle $\frac{\pi}{3} - \theta$, c'est-à-dire qu'elle diminue lorsqu'on se rapproche de la configuration chaise. L'effet du trigonal warping peut se résumer de la manière suivante pour une comparaison des mêmes transitions d'indices pairs entre nanotubes de diamètres très voisins [50] :

$$S_{\text{paire}}^{\theta \text{ petit}, \nu=1} > S_{\text{paire}}^{\theta \text{ grand}, \nu=1} > S_{\text{paire}}^{\theta \text{ grand}, \nu=2} > S_{\text{paire}}^{\theta \text{ petit}, \nu=2}$$

Pour une transition d'indices impairs, les inégalités sont inversées :

$$S_{\text{impaire}}^{\theta \text{ petit}, \nu=1} < S_{\text{impaire}}^{\theta \text{ grand}, \nu=1} < S_{\text{impaire}}^{\theta \text{ grand}, \nu=2} < S_{\text{impaire}}^{\theta \text{ petit}, \nu=2}$$

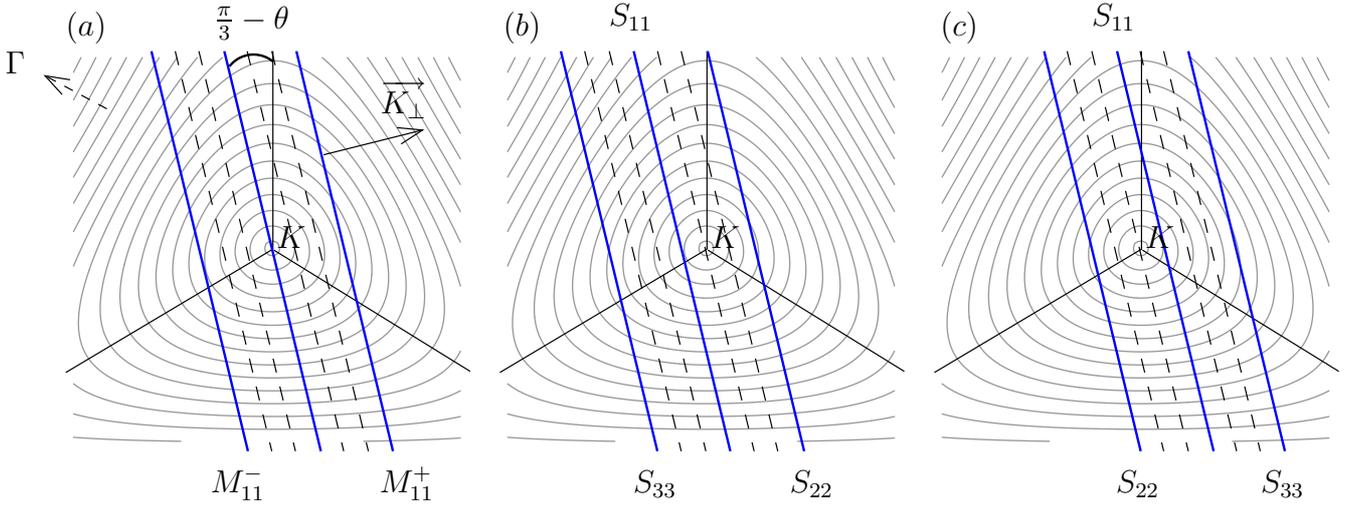


FIG. 1.2.7 – Configuration géométrique de la PZB d'un nanotube d'angle chiral θ quelconque au voisinage du point K de la zone de Brillouin du graphène. **(a)** : cas $\nu = (n-m) \bmod 3 = 0$ (nanotube métallique). **(b)** : cas $\nu = 1$ (semiconducteur). **(c)** : cas $\nu = 2$ (semiconducteur). Traits gris fins : lignes iso-énergie de la dispersion des bandes π du graphène. Traits épais : PZB du nanotube. Les traits noirs qui rayonnent à partir du point K sont les segments du type KK' de la PZB du graphène (cf. figure 1.1.3). Les traits pointillés, espacés de $\frac{2}{3d_t}$, permettent de repérer la position particulière du point K . Schéma d'après [50].

La variation de l'effet en fonction de l'angle chiral s'observe lorsqu'on compare des classes de chiralité appartenant à une même famille vérifiant $2n + m = \text{constante}$, comme le montre le calcul de la projection de $\vec{\Gamma K}$ sur \vec{K}_\perp . Au sein d'une telle famille, ν est constant car $\nu = 3 - (2n - m \bmod 3)$.

Si l'on trace la position des différents nanotubes semiconducteurs de diamètres voisins dans un graphe donnant S_{11} en abscisse et S_{22} en ordonnée, on constate effectivement que les nanotubes ne se répartissent pas sur une droite, comme l'annonçait l'approximation de bandes du graphène linéaires et isotropes. A cause de l'effet de trigonal warping, ils se regroupent par branches d'indices chiraux vérifiant $2n + m = \text{constante}$ (cf. figure 1.2.8). La déviation d'une branche par rapport au comportement linéaire se fait vers le haut ou vers le bas en fonction de la valeur de ν . Au sein d'une branche donnée, plus l'angle chiral est faible, plus la déviation est grande; c'est pourquoi les nanotubes zig-zag $(n, 0)$, d'angle chiral nul, se trouvent loin de la première diagonale de ce graphe.

Comme expliqué au chapitre 2, l'identification des classes de chiralités à partir des mesures spectroscopiques de S_{11} et S_{22} se fait en reconnaissant cette structuration très particulière en branches $2n + m = \text{constante}$. La valeur des énergies des transitions de la figure 1.2.8 provient d'ailleurs de ces expériences (référence [51]). Le comportement en branches s'observe aussi très clairement sur les résultats de calculs liaisons fortes de la figure 1.2.6.

1.2.5 Règles de sélection pour les transitions optiques

On étudie dans cette thèse les phénomènes d'absorption et de luminescence interbande des nanotubes de carbone. Ils font intervenir l'interaction du champ électromagnétique avec les porteurs dans le nanotube : l'absorption interbande se traduit par la promotion d'un électron d'un état occupé d'une bande de valence $|v, \mu, k\rangle$ vers un état vide d'une bande de conduction $|c, \mu', k'\rangle$; la luminescence interbande est la recombinaison radiative d'un électron dans l'état excité $|c, \mu', k'\rangle$ vers un état disponible de la bande de valence $|v, \mu, k\rangle$. Il s'agit ici de donner les règles de sélection pour ces processus symétriques, c'est-à-dire les liens entre μ , μ' , k et k' .

On se place dans l'approximation des grandes longueurs d'onde : la longueur d'onde du rayonnement, de l'ordre de $1 \mu\text{m}$, est grande devant a_0 , dimension caractéristique du réseau. L'impulsion du photon est alors négligeable devant la taille de la PZB du nanotube, de sorte que la quantité de mouvement de l'électron est conservée lors de la transition. Une première règle de sélection s'annonce donc ainsi : seules les transitions interbandes verticales sont autorisées.

$$\Delta k = k' - k = 0$$

En jauge de Coulomb et dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, l'hamiltonien d'interaction entre le champ électromagnétique extérieur et un électron de la structure de bandes peut être écrit sous la forme suivante [45] :

$$H_{em} = -\frac{q}{m} \vec{p} \cdot \vec{A}$$

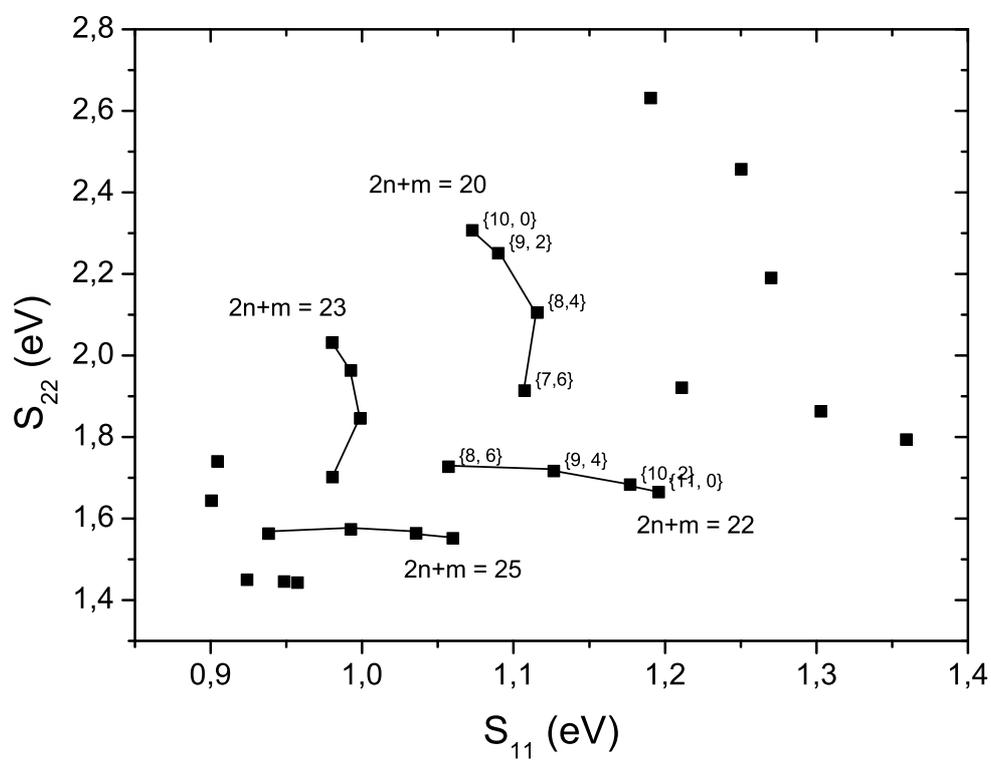


FIG. 1.2.8 – Répartition dans le plan (S_{11}, S_{22}) des différentes classes de chiralité de nanotubes semiconducteurs en branches vérifiant $2n + m = \text{cte}$.

où \vec{p} est l'opérateur quantité de mouvement de l'électron, q sa charge, m sa masse. \vec{A} est le potentiel vecteur du champ extérieur.

En supposant que \vec{A} est suffisamment faible, on peut appliquer la théorie des perturbations dépendant du temps pour calculer la probabilité de transition entre l'état de valence $|v, \mu, k\rangle$ et l'état de conduction $|c, \mu', k\rangle$. La règle d'or de Fermi nous dit alors que la probabilité W_{abs} d'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ par unité de temps est proportionnelle à :

$$W_{\text{abs}} \propto \sum_{\mu, \mu'} \frac{1}{\ell} \int_{PZB} dk f_{v,k} (1 - f_{c,k}) |\langle c, \mu', k | H_{em} | v, \mu, k \rangle|^2 \delta [E_{\mu'}^c(k) - E_{\mu}^v(k) - \hbar\omega]$$

où $f_{v,k}$ et $f_{c,k}$ sont respectivement les facteurs d'occupation de Fermi des états initiaux et finaux [52].

La probabilité d'émission d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ a une expression tout à fait similaire :

$$W_{\text{em}} \propto \sum_{\mu, \mu'} \frac{1}{\ell} \int_{PZB} dk f_{c,k} (1 - f_{v,k}) |\langle c, \mu', k | H_{em} | v, \mu, k \rangle|^2 \delta [E_{\mu'}^c(k) - E_{\mu}^v(k) - \hbar\omega]$$

On voit que ces deux expressions font intervenir les facteurs d'occupation des états et la densité d'état conjointe à l'énergie $\hbar\omega$, qui s'écrit $J_{cv}(\hbar\omega) = \sum_{\mu, \mu'} \frac{1}{\ell} \int_{PZB} dk \delta [E_{\mu'}^c - E_{\mu}^v - \hbar\omega]$.

A cause de la symétrie des états initiaux et finaux et de celle de l'hamiltonien d'interaction, l'élément de matrice $\langle c, \mu', k | H_{em} | v, \mu, k \rangle$ est nul pour la plupart des combinaisons entre bandes. En fait, les règles de sélection qui en découlent dépendent de la polarisation du champ électrique par rapport à l'axe du nanotube. Pour une polarisation parallèle à l'axe z du tube, la transition se fait en conservant le nombre quantique μ :

$$\mu' - \mu = 0 \quad \text{pour } \vec{E} \parallel z$$

tandis que pour la polarisation perpendiculaire, les transitions autorisées par symétrie se font en respectant :

$$\mu' - \mu = \pm 1 \quad \text{pour } \vec{E} \perp z$$

Nous entrerons davantage dans le détail de ces règles de sélection dues aux symétries de l'hamiltonien d'interaction dans le paragraphe suivant qui donne une image plus réaliste en terme d'exciton des excitations élémentaires dans les nanotubes.

Il est important de noter qu'il ne suffit pas qu'une transition optique soit autorisée par symétrie pour qu'elle soit visible expérimentalement en absorption. Il faut aussi prendre en compte la densité d'états et la force d'oscillateur, grandeur sans dimension proportionnelle au carré de l'élément de matrice d'interaction [52].

Effet de dépolarisation

On constate par exemple que les forces d'oscillateur correspondant aux transitions autorisées ne sont en fait pas du même ordre de grandeur pour les deux polarisations linéaires du champ. Expérimentalement, on observe en effet que l'absorption optique d'un nanotube est plus faible quand le champ électrique est perpendiculaire à son axe que lorsqu'il est parallèle [53]. Cela est dû à un phénomène de dépolarisation lié à l'anisotropie de forme des nanotubes [7].

On peut le comprendre simplement de la manière suivante : dans la direction z le tube est quasiment infiniment long de sorte qu'un champ électrique parallèle \vec{E} n'induit pas de charges de polarisation le long du tube. Le champ externe vu par le tube est donc bien \vec{E} . Par contre si le champ électrique est perpendiculaire à l'axe il induit une polarisation \vec{P} par séparation des charges sur les parois du tube. A cause de la faible dimension du diamètre (1 nm pour nos nanotubes) cette polarisation est importante et elle diminue la valeur du champ électrique vu par le tube.

Des expériences sur des échantillons d'ensembles de nanotubes partiellement orientés ont mesuré une différence de 0.6 entre la densité optique selon la polarisation perpendiculaire à l'axe du tube et celle parallèle à l'axe [53], soit un facteur 4 sur l'intensité de la lumière transmise. Il est toutefois possible que sur un nanotube unique l'anisotropie de la section efficace d'absorption soit bien plus grande.

Importance des écarts entre paires de singularités

Il apparaît donc que dans les nanotubes de carbone, les transitions optiques interbandes dominantes sont les transitions verticales entre bande de valence et bande de conduction de même indice μ . De plus la force d'oscillateur de ces transitions est particulièrement grande entre bas de bande, au niveau de la singularité de Van Hove de la densité d'états conjointe. On comprend ainsi le rôle central des écarts entre paires de singularités S_{11} , S_{22} , M_{11} etc. : elles donnent non seulement les énergies des bas de bande (donc en particulier le gap où se fait la recombinaison radiative), mais encore elles apparaissent comme des résonances dans les spectres d'absorption (cf. chapitre2).

1.3 Excitons dans les nanotubes de carbone

Des arguments théoriques et expérimentaux ont montré que les excitations élémentaires dans les nanotubes de carbone ne sont pas des paires électron-trou décorrelées. Or la méthode des liaisons fortes est un modèle à particules indépendantes. Pour aller plus loin, il faut prendre en compte les corrélations électroniques dues à l'interaction coulombienne et utiliser la notion d'exciton pour décrire les excitations élémentaires .

Les excitons sont des quasiparticules décrivant des états excités de l'ensemble du cristal. Ils correspondent à des états liés d'un électron dans la bande de conduction et d'un trou dans la bande de valence [54, 55]. C'est une manière de traiter le problème complexe à N-corps de l'interaction coulombienne entre tous les électrons.

Nous allons commencer par rappeler les caractéristiques générales des excitons dans le cas d'un semiconducteur massif, puis nous en viendrons à ce qui se produit dans les nanotubes de carbone.

1.3.1 Niveaux excitoniques dans un cristal semiconducteur massif

Considérons un semiconducteur massif (3D) présentant une bande de conduction de dispersion parabolique (masse effective m_c^*) séparée par un gap ε_g de la bande de valence elle aussi parabolique (masse effective m_v^*) [56, 45]. Le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction se trouvent en $\vec{k} = 0$.

Lorsque le cristal est dans son état fondamental, la bande de valence est totalement remplie par N électrons tandis que la bande de conduction est vide. Le premier état excité du cristal est formé par la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, ce qui laisse une lacune (trou) dans la bande de valence. En l'absence d'interaction entre les électrons, la plus basse énergie possible pour l'état excité est ε_g . L'interaction coulombienne entre l'électron et le trou conduit à l'apparition d'états liés, les excitons, de plus basse énergie que le continuum des états non liés. La différence entre l'énergie de l'exciton de plus basse énergie et celle du continuum des états non liés est appelée énergie de liaison.

Pour calculer en toute rigueur la structure excitonique il faut écrire l'hamiltonien du système à N électrons en tenant compte de l'interaction coulombienne. Un tel développement sort du cadre de ce travail de thèse; on peut se reporter par exemple à l'ouvrage de Toyozawa [57]. Le point que nous retiendrons est que les effets coulombiens donnent finalement naissance à deux termes d'interaction effectifs entre l'électron et le trou, de contributions opposées :

- **un terme direct d’interaction**, qui se traduit par une interaction attractive entre l’électron et le trou. Ce terme est responsable de l’existence des états liés à plus basse énergie que le gap du semiconducteur.
- **un terme d’échange répulsif**, conséquence du principe général d’indiscernabilité des électrons. Il est à l’origine d’une renormalisation du gap : dans la structure des états, l’énergie du bas de bande du continuum des états non liés est supérieure au gap de la structure de bandes sans interaction : $\varepsilon_g^{\text{renorm.}} > \varepsilon_g$.

Nous allons nous placer pour l’instant dans un cadre très simplifié, en supposant, entre autres hypothèses, que le terme d’échange est négligeable devant le terme direct, ce qui est le cas pour de nombreux semiconducteurs massifs. Les états excitoniques sont donc les états propres de l’hamiltonien de l’exciton H_{ex} qui comprend les termes d’énergie cinétique pour l’électron et le trou ainsi que le terme direct d’interaction coulombienne. On étudie le cas d’un exciton faiblement lié, dit exciton de Mott-Wannier, dont le diamètre est assez grand par rapport au paramètre de maille. Le diamètre correspond à la distance moyenne qui sépare l’électron et le trou. A cause de cette distance, tout se passe comme si l’interaction coulombienne entre les deux quasiparticules était écrantée par une constante diélectrique κ liée au matériau [58, 52] :

$$H_{ex} = \frac{p_e^2}{2m_c^*} + \frac{p_h^2}{2m_v^*} - \frac{e^2}{4\pi\kappa |\vec{r}_e - \vec{r}_h|}$$

Sans entrer dans les détails, notons ici que κ est une constante diélectrique effective qui peut être très différente de la constante diélectrique statique du matériau. Il faut ainsi éventuellement prendre en compte une contribution des phonons optiques si l’énergie de liaison est supérieure à l’énergie de ces modes [58]. Quoi qu’il en soit, κ doit être modifié pour prendre en compte les effets liés aux couplages de l’exciton avec l’environnement sur la force de l’interaction coulombienne.

Comme le terme coulombien ne dépend que la distance relative électron-trou, on peut découpler l’équation du mouvement du centre de masse du mouvement relatif des deux particules. On pose donc pour ce système à deux corps $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$, tandis que la position du centre de masse \vec{R} et la masse réduite m^* sont :

$$\vec{R} = \frac{m_c^* \vec{r}_e + m_v^* \vec{r}_h}{m_c^* + m_v^*} \quad \text{et} \quad m^* = \frac{m_c^* m_v^*}{m_c^* + m_v^*}$$

Le mouvement du centre de masse est alors celui d’une particule libre dans un espace à 3 dimensions, dont la quantité de mouvement est notée \vec{K} . Elle est égale à la somme de la quantité de mouvement portée par l’électron et par le trou (en prenant garde au fait que le trou est en fait une lacune électronique) :

$\vec{K} = \vec{k}_e - \vec{k}_h$. De son côté, le problème du mouvement relatif de l'électron et du trou est similaire à celui de l'atome d'hydrogène, ou plus généralement celui du mouvement dans un potentiel central. Finalement, la fonction d'onde totale de l'exciton se factorise en :

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{R}) F(\vec{r})$$

où Ω est le volume du cristal pour un semiconducteur massif.

F est une fonction enveloppe qui fournit la localisation spatiale de l'exciton. Elle est de type hydrogénoïde, puisqu'elle vérifie l'équation :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{e^2}{4\pi\kappa r} \right) F(\vec{r}) = \eta F(\vec{r})$$

Comme dans le cas de l'atome d'hydrogène, les états propres F_α sont indexés par le nombre quantique principal α (on se restreint à ceux de moment cinétique angulaire nul). Le niveau $\alpha = 1$ est d'ailleurs nommé par analogie exciton 1s. Les énergies propres η_α correspondantes sont :

$$\eta_\alpha = -\frac{m^* q^4}{2\kappa^2 \hbar^2 \alpha^2} = -\frac{R^*}{\alpha^2}$$

En prenant en compte l'énergie cinétique due au mouvement du centre de masse, l'énergie totale de l'exciton ψ_α s'écrit donc finalement :

$$\varepsilon_\alpha = \varepsilon_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_c^* + m_v^*)} + \eta_\alpha$$

R^* est appelé énergie de liaison de l'exciton (ou constante de Rydberg). Elle caractérise le gain en énergie induit par la formation de la paire électron-trou la plus fortement liée ($\alpha = 1$) par rapport aux états décorrélés. Ainsi, les niveaux excitoniques apparaissent dans la structure comme des bandes supplémentaires en dessous du continuum des états non liés, comme on le voit sur la figure 1.3.1.

Dans un semiconducteur massif présentant des excitons de Wannier (i.e. faiblement liés), l'énergie de liaison de l'exciton est en général une faible fraction du gap. Par exemple, pour GaAs : $\varepsilon_g = 1,424$ eV et $R^* = 7,5$ meV, soit près d'un facteur 200 entre les deux [58].

1.3.2 Niveaux excitoniques dans les nanotubes de carbone

Les effets dus à l'interaction coulombienne se renforcent quand la dimensionnalité de la nanostructure diminue : l'énergie de liaison augmente, ainsi que la

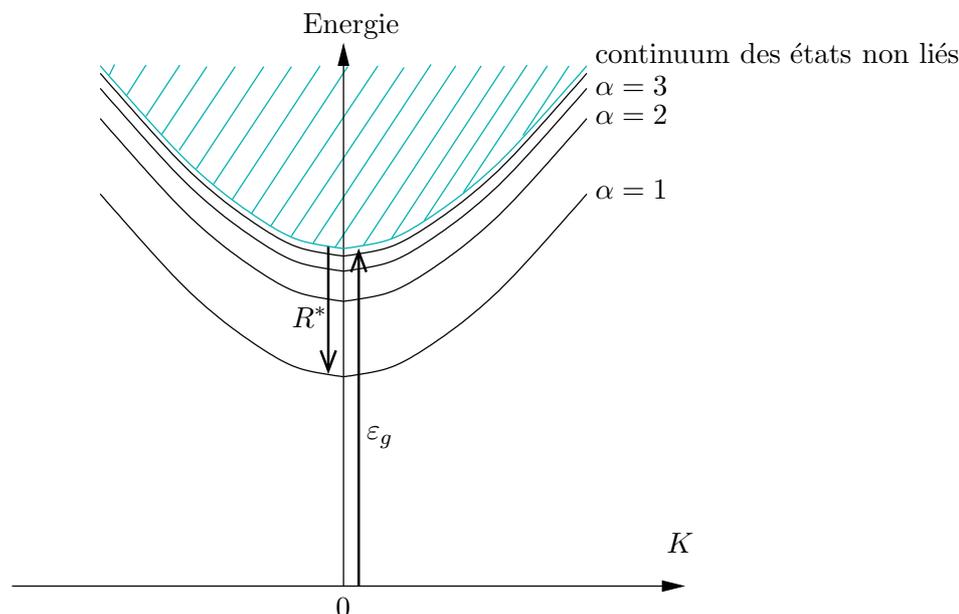


FIG. 1.3.1 – Etats excitoniques de symétrie s dans la structure de bandes d'un semiconducteur.

force d'oscillateur de la transition vers l'exciton $\alpha = 1$ [58]. Dans un système strictement unidimensionnel, l'énergie de liaison de l'exciton est même divergente : dans un atome d'hydrogène, sans terme centrifuge, l'électron s'effondre sur le proton [59]. Bien entendu, pour les nanotubes de carbone le confinement des porteurs n'est pas strictement 1D puisque ces objets ont une certaine extension latérale, mais on s'attend à des effets coulombiens très importants. Le calcul est plus délicat que dans le cas du semiconducteur massif présenté dans le paragraphe précédent car il n'est justement pas possible de considérer les effets coulombiens comme une simple perturbation de la structure de bandes à un porteur.

De plus, l'originalité des nanotubes par rapport à d'autres nanostructures semiconductrices est que **le terme coulombien d'échange est au moins aussi important que le terme attractif direct** [34, 60]. Il apparaît même que l'augmentation du gap à cause de l'interaction d'échange serait supérieure à l'énergie de liaison de l'exciton, mais ce fait reste à vérifier expérimentalement [34]. La situation est en tout cas différente du cas élémentaire d'un semiconducteur massif (cf. paragraphe précédent), où le terme d'échange était négligé. Néanmoins, le fait fondamental que nous avons présenté, i.e. la structuration des états excitoniques par un nombre quantique α , est conservé.

Différentes études théoriques se sont attaquées au problème du calcul de l'énergie des niveaux par des méthodes numériques [34, 61, 62, 60, 63, 64, 65, 66]. Elles obtiennent des résultats en fonction d'un certain nombre de paramètres. Il y a en particulier la valeur de la constante diélectrique κ qui

écranant l'interaction coulombienne et qui doit rendre compte de l'interaction de l'exciton avec l'environnement du nanotube. A cause de ce paramétrage les calculs seuls ne permettent pas d'avoir de valeur précise pour l'énergie de liaison, par exemple ; il faut les comparer aux résultats expérimentaux. On en tire néanmoins de nombreuses informations sur les lois d'échelle des excitons.

Une illustration intéressante concerne le diamètre de l'exciton, c'est-à-dire la distance moyenne entre l'électron et le trou le long de l'axe du nanotube. Il apparaît qu'il est proportionnel au diamètre d_t du nanotube et sensiblement du même ordre de grandeur (facteur 1.5 à 2) [61, 64]. Autre résultat : l'énergie de liaison de l'exciton varierait comme $\kappa^{-1.4}$ [61]. On comprend ainsi que **la nature de l'environnement direct du nanotube est susceptible de modifier de manière importante les propriétés des excitons, d'autant que tous les atomes formant le nanotube se trouvent en surface.**

Détermination expérimentale de l'énergie de liaison de l'exciton

D'un point de vue expérimental, la nature excitonique des états excités dans les nanotubes a été confirmée récemment par spectroscopie à deux photons [32, 33]. Ce sont des expériences de type "excitation de la photoluminescence" dont le principe sera donné au chapitre 2. Disons simplement ici que l'interprétation de ces expériences est la suivante : l'absorption à deux photons se fait sur l'exciton $\alpha = 2$. Il y a un phénomène de relaxation du niveau $\alpha = 2$ vers le niveau de plus basse énergie $\alpha = 1$, et on observe finalement les photons émis par la recombinaison radiative de l'exciton $\alpha = 1$. Dans le cadre de la structure de bandes à une particule (sans corrélations électroniques) il est difficile d'expliquer le phénomène d'absorption à deux photons en résonance à une énergie comprise entre S_{11} et S_{22} .

Au prix de ces hypothèses sur la nature des niveaux observés, les expériences de photoluminescence à deux photons permettent de mesurer l'énergie de liaison de l'exciton. Wang et al. obtiennent $R^* = 420$ meV pour des nanotubes de diamètre $d_t = 0.8$ nm. C'est près du tiers de l'énergie d'émission (i.e. $\varepsilon_g - R^*$ dans le schéma de la figure 1.3.1), qui vaut 1,3 eV. Maultzch et al. trouvent de leur côté des valeurs légèrement inférieures : de $R^* = 325$ meV pour le nanotube (6,4) ($d_t = 0.683$ nm) à $R^* = 240$ meV pour le nanotube (7,5) ($d_t = 0.818$ nm). La comparaison entre l'énergie de l'exciton $\alpha = 1$ et l'énergie de liaison confirme bien l'importance des effets excitoniques dans les nanotubes de carbone. A la fois l'énergie de liaison R^* et l'effet de renormalisation du gap $\varepsilon_g^{\text{renorm.}} - \varepsilon_g$, qui est au moins du même ordre que R^* , sont des fractions importantes du gap.

1.3.3 Symétrie des états excitoniques

Nous allons ici décrire plus en détail les états excitoniques dans les nanotubes et leurs symétries afin de pouvoir identifier quels sont les états couplés à la lumière. Rappelons que notre objectif est l'interprétation des expériences de spectroscopie, en particulier résolue en temps.

On souhaite décrire les états excitoniques à partir du fait que l'exciton est une quasiparticule formée d'un électron et d'un trou en interaction coulombienne. A priori l'interaction coulombienne mélange tous les états de conduction et de valence pour former les excitons. Mais dans les nanotubes de diamètre modérément faible ($d_t < 1,5\text{nm}$), nous allons considérer que les écarts d'énergie entre les singularités de la densité d'états conjointe sont grands par rapport à l'énergie de liaison de l'exciton et à l'écart d'énergie due à la renormalisation du gap. Alors, en première approximation, seules les bandes contribuant à une même singularité de la densité d'états conjointe vont se mélanger pour former les états excitoniques [41, 60]. En d'autres termes, **chaque singularité de la densité d'états conjointe donne naissance à une structure excitonique indépendante** du type de celle de la figure 1.3.1.

Considérons une singularité particulière de la densité d'états conjointe d'un nanotube semiconducteur, par exemple celle liée à S_{11} . En suivant la référence [41], nous allons écrire le terme de mouvement relatif de la fonction d'onde totale d'un exciton lié à cette singularité sous la forme suivante, séparant partie enveloppe et partie atomique :

$$\psi_{ex} = F_\alpha(z_e - z_h) \sum_{v,c} B_{eh} \phi_c(\mu_e, k_e) \phi_v^*(\mu_h, k_h)$$

Cela signifie que la fonction d'onde de l'exciton est formée par une combinaison linéaire des fonctions d'onde de Bloch du trou ϕ_v et de l'électron ϕ_c de toutes les bandes de valence et de conduction, y compris dégénérées, qui forment la singularité (symbolisée par une sommation sur v,c). La fonction enveloppe $F_\alpha(z_e - z_h)$ donne une localisation spatiale à l'exciton le long de l'axe du nanotube, exactement comme dans le cas du semiconducteur massif. On considère même ici que $F_\alpha(z)$ a la même forme que la fonction d'onde des états propres de symétrie s , indexés par α , d'un atome d'hydrogène unidimensionnel [41, 59].

Prenons le cas générique d'un nanotube chiral. Les paires bande de valence — bande de conduction à considérer sont représentées sur la figure 1.2.3. Elles ont pour indices μ et $-\mu$ et sont dégénérées en énergie, mais ne sont pas centrées au même point de la zone de Brillouin du nanotube. Pour chaque valeur de α on obtient donc 4 bandes excitoniques en combinant les bandes de valence $|v, \pm\mu, k_h\rangle$ et les bandes de conduction $|c, \pm\mu, k_e\rangle$. Elles sont représentées sur le schéma de la figure 1.3.2. Pour deux d'entre elles le bas de bande ne se trouve pas au centre de la zone de Brillouin ($K = 0$).

La symétrie de chaque état excitonique est contenue dans la décomposition de la représentation irréductible correspondante Γ_{ex} . Celle-ci est égale au produit suivant, comme le suggère notre écriture de ψ_{ex} [52] :

$$\Gamma_{ex} = \Gamma_c \otimes \Gamma_v^* \otimes \Gamma_F$$

où Γ_c (resp. Γ_v) est la représentation irréductible de l'état de conduction (resp. de valence) formant l'exciton et Γ_F est la symétrie de la fonction enveloppe de l'exciton F_α .

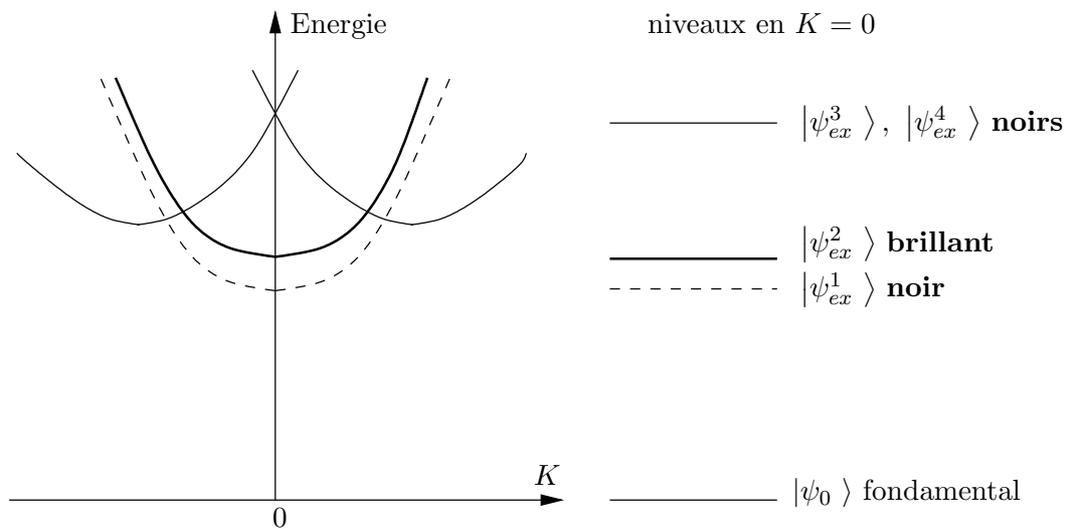


FIG. 1.3.2 – *A gauche* : schéma représentant les quatre bandes excitoniques correspondant à une paire de singularité de Van Hove d'un nanotube chirale. *A droite* : structure des états au centre de la zone de Brillouin ($K = 0$). On indique s'ils sont couplés ou non à la lumière polarisée parallèlement au nanotube, d'après les règles de sélection pour les transitions optiques sur les excitons de plus basse énergie ($\alpha = 1$). La forme des courbes de dispersion est arbitraire, de même que l'écart d'énergie entre les bandes. Par contre, l'ordre des états $|\psi_{ex}^1\rangle \dots |\psi_{ex}^4\rangle$ par rapport au niveau de Fermi correspond aux conclusions de calculs *ab initio* pour l'état de spin singulet (cf. texte).

Etats excitoniques du centre de la zone de Brillouin

Les états excitoniques qui peuvent être directement couplés à la lumière sont ceux du centre de la zone de Brillouin du nanotube, c'est-à-dire vérifiant $K = k_e - k_h = 0$. C'est la traduction en termes excitoniques de la règle de sélection conduisant aux transitions verticales dans la structure de bandes à un porteur.

Il faut donc déterminer les symétries des quatres états excitoniques en $K = 0$. D'après Barros et al. [41], il s'agit en fait de deux paires distinctes d'états :

- deux états provenant des combinaisons linéaires de $|c, \mu, k \rangle \otimes |v, \mu, k \rangle$ et de $|c, -\mu, k \rangle \otimes |v, -\mu, k \rangle$ (électron et trou dans la même bande d'indice $\pm\mu$). La symétrie nous est donnée par le produit des représentations irréductibles correspondantes, que l'on avait notées $\mathcal{D}_\mu(k)$ dans le paragraphe 1.2.1. Il s'avère que ces états sont du type $|\tilde{\mu} = 0, K = 0 \rangle$ pour lesquelles le groupe du vecteur d'onde est D_N [41]. D'après ce que nous avons vu dans ce même paragraphe, les symétries de ces états de vecteur d'onde nul et de moment angulaire nul sont décrites par la représentation A_1 pour l'un, et par la représentation A_2 pour l'autre. On note ces états respectivement $|\psi_{ex}^1 \rangle$ et $|\psi_{ex}^2 \rangle$. Rappelons simplement ici que A_1 est la représentation totalement symétrique de D_N . La représentation A_2 est identique, sauf qu'elle est impaire par rapport à l'opération de parité (ou inversion de l'espace) qui s'écrit ici $z \rightarrow -z$ (cf. paragraphe 1.2.1).
- deux états provenant des combinaisons linéaires de $|c, \mu, k \rangle \otimes |v, -\mu, k \rangle$ et de $|c, -\mu, k \rangle \otimes |v, \mu, k \rangle$ (électron et trou dans des bandes distinctes μ et $-\mu$). Ces deux états ont un moment angulaire $\pm\mu'$ non nul et ont les mêmes symétries, décrites par la représentation notée $\mathcal{D}_{\mu'}(K = 0)$ du groupe D_N [41]. On les note $|\psi_{ex}^3 \rangle$ et $|\psi_{ex}^4 \rangle$.

Les symétries de la partie atomique des états excitoniques du centre de la zone de Brillouin s'écrivent donc pour résumer :

$$\Gamma_c \otimes \Gamma_v^* = A_1 + A_2 + 2\mathcal{D}_{\mu'}(0)$$

Il reste à les combiner avec la symétrie de la partie enveloppe $F_\alpha(z)$. Elle a la même forme que la fonction d'onde des états propres d'un atome d'hydrogène 1D; cette fonction est donc soit paire, soit impaire en z selon la parité de α [59]. On a donc $\Gamma_F = A_1$ quand α est impair et $\Gamma_F = A_2$ quand α est pair. On effectue facilement la décomposition du produit Γ_{ex} , sachant en particulier que pour le groupe D_N [41] :

$$A_2 \otimes A_2 = A_1 ; A_2 \otimes \mathcal{D}_{\mu'}(0) = \mathcal{D}_{\mu'}(0)$$

La symétrie totale des états excitoniques d'un nanotube chiral en $K = 0$ est récapitulée dans le tableau 1.1. Le même type de travail peut être fait pour les nanotubes achiraux, en particulier pour les nanotubes zig-zag dont certains sont semiconducteurs [41].

Etat	$\Gamma_{\mathbf{c}} \otimes \Gamma_{\mathbf{v}}^*$	α impair		α pair	
		$\Gamma_{\mathbf{ex}}$	règle de sélection	$\Gamma_{\mathbf{ex}}$	règle de sélection
$ \psi_{ex}^1\rangle$	A_1	A_1	noir	A_2	brillant
$ \psi_{ex}^2\rangle$	A_2	A_2	brillant	A_1	noir
$ \psi_{ex}^3\rangle, \psi_{ex}^4\rangle$	$\mathcal{D}_{\mu'}(0)$	$\mathcal{D}_{\mu'}(0)$	noir	$\mathcal{D}_{\mu'}(0)$	noir

TAB. 1.1 – Symétrie des états excitoniques d'un nanotube chiral en $K = 0$ et règle de sélection associée aux transitions optiques à un photon pour un champ électrique extérieur polarisé linéairement selon l'axe du nanotube.

1.3.4 Règles de sélection des transitions radiatives pour les excitons

Nous nous intéressons aux transitions radiatives suivantes :

- absorption d'un photon par un nanotube initialement dans l'état fondamental (i.e. absence d'exciton), noté $|\psi_0\rangle$, et création d'un état excitonique $|\psi_{ex}^i\rangle$, typiquement dans une bande S_{22} ou M_{11} .
- recombinaison radiative d'un exciton $|\psi_{ex}^i\rangle$, typiquement dans la bande S_{11} , vers l'état fondamental $|\psi_0\rangle$.

On a déjà indiqué que seuls les excitons de $K = 0$ peuvent être créés ou se recombiner radiativement à cause la conservation de l'impulsion.

D'après la règle d'or de Fermi (cf. paragraphe 1.2.5) ces transitions sont données par l'élément de matrice de l'hamiltonien d'interaction H_{em} entre les états initiaux et finaux :

$$\langle \psi_{ex}^i | H_{em} | \psi_0 \rangle$$

Or H_{em} est proportionnel à l'opérateur quantité de mouvement qui est impair sous l'effet de la parité (transformation $z \rightarrow -z$ dans le nanotube) pour un champ électrique polarisé parallèlement à l'axe du nanotube. Ainsi, dans le cas d'un nanotube chiral, l'interaction avec le champ se transforme comme la représentation A_2 du groupe D_N [41]. En outre, l'état fondamental $|\psi_0\rangle$ se transforme comme la représentation totalement symétrique A_1 . On en déduit que l'élément de matrice d'interaction est non nul par symétrie uniquement si l'état excitonique $|\psi_{ex}^i\rangle$ se transforme comme A_2 . En conclusion, **seul un des quatres excitons obtenu pour chaque transition S_{ii} et pour chaque valeur de α est optiquement actif (on dit aussi *brillant*)**. Il s'agit de l'état $|\psi_{ex}^1\rangle$ ou

$|\psi_{ex}^2\rangle$, selon la parité de α . Les autres états sont *noirs*. La nature des états est récapitulée dans le tableau 1.1 et sur la figure 1.3.2 dans le cas particulier des niveaux $\alpha = 1$.

La symétrie des excitons des nanotubes achiraux est un peu différente. Pour les nanotubes zig-zag, qui nous intéressent au premier chef car ils peuvent être semiconducteurs, il y a un seul état brillant par transition S_{ii} quand α est impair (cas des excitons de plus basse énergie $\alpha = 1$). Par contre quand α est pair tous les excitons sont noirs [41].

Discussion sur les règles de sélection

Les règles de sélection pour les transitions radiatives ont été mises en évidence dans le cadre d'un certain nombre de symétries et d'approximations. Il est donc possible que dans un système réel elles ne soient pas tout à fait strictes.

D'autre part, il peut être intéressant de se placer dans des conditions où l'une de ces symétries est brisée pour vérifier la validité des règles. Le splitting entre les deux états $|\psi_{ex}^1\rangle$ ou $|\psi_{ex}^2\rangle$ qui sont soit strictement noir, soit strictement brillant, est due à la dégénérescence d'énergie entre les bandes E_μ et $E_{-\mu}$, qui sont centrées en deux points symétriques de la zone de Brillouin ("intervalley degeneracy" du paragraphe 1.2.1). Cette dégénérescence est levée si la symétrie par renversement du temps est brisée; les deux niveaux deviennent alors brillants. C'est l'interprétation qui est donnée des expériences d'observation de la recombinaison radiative en présence d'un champ magnétique extérieur [43]. Pour la transition S_{11} de chaque chiralité de nanotube visible, on observe deux niveaux brillants quand le champ magnétique est supérieur à 55 T, ce qui vient confirmer la description des symétries des excitons.

1.3.5 Energie des niveaux excitoniques

Les considérations de symétrie que nous avons utilisées ici ne donnent pas les énergies des états excitoniques $|\psi_{ex}^i\rangle$. Or la position relative de ces états est très importante pour comprendre la dynamique des excitons dans les nanotubes. Ce sont les études numériques qui permettent de proposer une structure fine.

Il faut ici prendre en compte le spin de l'électron que nous avons ignoré jusqu'à présent. L'exciton est formé par deux quasiparticules de spin $1/2$. En l'absence d'interaction spin-orbite ², les états d'exciton se classent selon la valeur du spin total S : l'état singulet ($S = 0$) une fois dégénéré, et l'état triplet ($S = 1$) dégénéré trois fois. Le terme d'échange de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou n'a pas la même contribution pour l'état singulet et pour l'état triplet. Comme c'est ce terme qui est responsable de la levée de dégénérescence entre niveaux excitoniques, la structure des énergies des excitons $|\psi_{ex}^i\rangle$ n'a pas de

raison d'être la même dans les deux cas.

Les résultats des calculs *ab initio* menés par deux équipes conduisent aux mêmes conclusions, pour l'état singulet du moins [61, 62, 63]. Comme l'hamiltonien d'interaction électromagnétique conserve le spin, seuls les états excitoniques singulets peuvent être brillants : c'est donc la structure des états singulets qui a été représentée sur la figure 1.3.2. La conclusion majeure est que l'état noté $|\psi_{ex}^1\rangle$ se trouve à une énergie inférieure à celle de l'état $|\psi_{ex}^2\rangle$. Donc, compte tenu des règles de sélection : **pour les excitons singulets de plus basse énergie ($\alpha = 1$), il existe un état noir plus proche du niveau de Fermi que l'état brillant**. L'écart d'énergie entre ces deux états $|\psi_{ex}^1\rangle$ et $|\psi_{ex}^2\rangle$ est lié à l'interaction d'échange [63, 52].

Ce fait sera central dans notre interprétation des expériences de dynamique de la recombinaison des excitons (chapitre 2). On en déduira une valeur de l'écart d'énergie noir – brillant.

1.4 Conclusion

Nous avons au cours de chapitre posé les bases nécessaires à l'interprétation des expériences de spectroscopie des chapitres suivants. Après avoir décrit la structure géométrique puis la structure électronique des nanotubes de carbone, nous nous sommes concentrés sur les états excités et les règles de sélection pour les transitions radiatives en suivant deux approches : structure de bandes à un porteur (sans interaction coulombienne) par la méthode du repliement des bandes d'une part, et étude des niveaux excitoniques d'autre part. La première met en évidence le rôle primordial des paires de singularités de Van Hove (S_{11} , S_{22} , M_{11}) au sein desquelles se produisent les transitions radiatives et l'effet de trigonal warping ; la seconde révèle la structure fine des états excités et une alternance des niveaux noirs et brillants.

En fait les deux approches sont complémentaires. Il est clair que les états excités dans les nanotubes de carbone sont des excitons à cause de l'importance des effets coulombiens en 1D. Mais, dans les nanotubes semiconducteurs, à chaque paire de singularité de Van Hove S_{ii} correspond un seul exciton 1s brillant. Même si la correction excitonique est grande, l'énergie de liaison, et finalement l'énergie de l'exciton brillant, présentent une dépendance en fonction du diamètre et de la classe de chiralité qui est très proche de celle de l'écart d'énergie S_{ii} [64, 68]. La situation est similaire dans les nanotubes métalliques. Les calculs de liaisons fortes se trouvent donc validés *a posteriori* et les conclusions générales du modèle

²On considère que l'interaction spin-orbite est faible dans les nanotubes par rapport à des semiconducteurs comme GaAs par exemple car le carbone est un élément de petit nombre atomique ($Z = 6$) et donc que les électrons 2p de valence portent un moment cinétique faible [57, 67].

non excitonique (gap inversement proportionnel au diamètre, effet de trigonal warping etc.) restent donc tout à fait valables et utiles pour l'interprétation de nombreuses expériences de spectroscopie, dont celles présentées au chapitre 2. On parle ainsi souvent dans la suite de ce travail de transition S_{ii} pour désigner ce qui est plus correctement la transition de ou vers le niveau excitonique 1s brillant de la paire de Van Hove d'indice i .

Par contre, pour comprendre les expériences sondant la dynamique des porteurs, nous devons prendre en considération la structure fine des états excitoniques. Même s'ils ne sont pas couplés à la lumière, les états noirs sont présents et peuvent capturer une partie de la population des excitons, en particulier s'ils sont placés à plus basse énergie que le niveau brillant (cf. chapitre 3).

Chapitre 2

Spectroscopie de photoluminescence : échantillons macroscopiques, nanotubes uniques

L'objet de ce chapitre est tout d'abord de décrire la méthode qui nous a permis d'obtenir des échantillons macroscopiques de nanotubes de carbone, dotés des caractéristiques suivantes :

- présence de luminescence ;
- permettant des expériences à basse température ;
- bien caractérisés du point de vue des propriétés optiques, c'est-à-dire que l'on sait à quelle classe de chiralité associer les raies des spectres d'absorption et de luminescence.

Nous avons vu en effet au premier chapitre que les propriétés électroniques et optiques d'un nanotube de carbone dépendent fortement de ses indices chiraux : son caractère métallique ou semiconducteur, l'énergie du gap S_{11} dans le cas des nanotubes semiconducteurs etc. Or on ne sait pas actuellement réaliser la synthèse sélective de nanotubes d'une classe de chiralité donnée. Les méthodes de synthèse permettent tout au plus d'obtenir des nanotubes exclusivement monofeuillets avec une distribution en diamètre autour d'une valeur moyenne donnée. Nous décrirons brièvement deux de ces protocoles de synthèse, à l'origine des nanotubes que nous utilisons. Ils sont choisis de sorte que les transitions optiques (S_{11}) se trouvent dans le domaine du proche infrarouge, compatible avec nos sources et nos détecteurs.

Nous disposons donc comme matériau de base d'une masse de nanotubes, de l'ordre du gramme, qui se trouvent après l'étape de synthèse agrégés les uns aux autres en fagots. Sous cette forme les nanotubes ne luminescent pas, à cause précisément du contact à l'intérieur du fagot entre les nanotubes semi-

conducteurs, potentiellement luminescents, et d'autres nanotubes, en particulier métalliques (cf. thèse J.S. Lauret [21]). La première étape de notre travail est de séparer durablement les nanotubes les uns des autres : on prépare ainsi avec des surfactants des suspensions aqueuses de nanotubes dits *isolés*, c'est-à-dire seuls dans une gangue de surfactant, sans contact avec un autre nanotube. On observe de la photoluminescence sur ces suspensions. Bien que cette technique de préparation d'échantillons soit désormais largement utilisée, nous donnons le détail du protocole expérimental, car il n'est pas sans incidence sur la forme des spectres. Nous présentons les résultats des caractérisations (microscopie à force atomique, spectre d'absorption) faites tout au long du protocole et qui permettent de contrôler son déroulement. Mais la partie la plus originale de notre travail de préparation d'échantillons consiste à fabriquer des échantillons solides de nanotubes présentant un niveau de signal de PL comparable aux suspensions.

Les deux sections suivantes de ce chapitre sont consacrées aux mesures de la PL sur des ensembles macroscopiques de nanotubes. Nous présentons le montage expérimental de mesure de la photoluminescence et les conclusions générales que l'on peut tirer des spectres de luminescence des ensembles de nanotubes. Nous verrons comment la spectroscopie de luminescence révèle des propriétés intrinsèques des échantillons, et en particulier la structure des nanotubes, en permettant une attribution de chaque raie du spectre de luminescence à une classe de chiralité. Nous discutons ensuite des propriétés extrinsèques de la luminescence. La comparaison des échantillons en suspension et en matrice solide fait en effet ressortir l'influence importante de l'environnement sur la réponse des nanotubes. D'autre part, les bonnes propriétés mécaniques des échantillons solides permettent de mesurer l'évolution des spectres de PL en fonction de la température. L'interprétation de ces deux types d'expériences fait appel à des mécanismes tout à fait différents, mais qui s'expliquent dans le cadre des propriétés microscopiques des états excités des nanotubes introduites dans le premier chapitre.

Enfin, nous terminons ce chapitre par la présentation de nos mesures de spectres de PL de nanotubes uniques. A partir des échantillons en matrice solide il est possible de diminuer suffisamment la densité de nanotubes pour n'observer qu'un seul nanotube à la fois. Ceci demande de réaliser un dispositif de mesure de micro-photoluminescence performant dont nous décrivons les caractéristiques. Nous présentons ensuite les spectres de PL de nanotubes uniques que nous sommes parvenus à mesurer. Malgré les difficultés expérimentales, la spectroscopie de nanotube unique donne de riches résultats.

2.1 Caractéristiques des nanotubes étudiés

Nous avons présenté dans le premier chapitre la structure et certaines propriétés des nanotubes de carbone monofeuillets en les traitant comme des objets

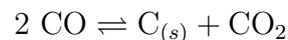
idéaux. D'un point de vue expérimental, les premiers nanotubes véritablement mis en évidence étaient en fait des nanotubes multifeuillets, c'est-à-dire composés de plusieurs tubes concentriques, produits par une méthode développée à l'époque pour des fullerènes comme le C_{60} (cf. la publication historique d'Ijima [69]). Les efforts ont ensuite portés sur l'amélioration du rendement et de la sélectivité de la synthèse en fonction de l'objectif recherché (nanotubes mono ou multifeuillets, largeur de la distribution en diamètre, diamètre moyen, qualité cristallographique...). Au cours ce travail de thèse, nous avons utilisé essentiellement des nanotubes produits par deux techniques différentes qui conduisent à des ensembles de nanotubes monofeuillets de petit diamètre (autour de 1 nm) avec un bon contrôle de la distribution en diamètre. Il s'agit de procédés de dépôt chimique en phase vapeur (CVD), qui fournissent des quantités importantes de matériau (de l'ordre du gramme).

Dans ces deux procédés, la croissance d'un nanotube se fait à partir d'un agrégat métallique de catalyseur. **Le diamètre du nanotube correspond directement à la taille de l'agrégat, de sorte que pour contrôler la distribution en taille des nanotubes produits, il faut bien contrôler celle des agrégats de catalyseur.**

2.1.1 Méthode de synthèse HiPco

La méthode de synthèse de nanotubes HiPco (pour monoxyde de carbone haute pression) est un procédé CVD à haute température. Elle a été développée dans le groupe de R. Smalley à l'université Rice (Etats-Unis) [70].

Les nanotubes sont formés par une décomposition catalytique du monoxyde de carbone porté à haute température (900-1100°C) et à haute pression (30-50 atm) sur des agrégats de fer. L'équilibre chimique mis en jeu est l'équilibre de Boudouard :



Les agrégats de catalyseur sont eux-même formés *in situ* en phase gazeuse : du fer sous la forme d'un pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$ est ajouté dans un flux de CO à température ambiante injecté directement dans le four. Le pentacarbonyle se décompose et les atomes de fer se condensent en agrégats, sur lesquels a lieu la décomposition du CO amené par un autre flux gazeux, à haute température et haute pression. Les nanotubes croissent donc à partir d'un agrégat, et sont entraînés une fois formés hors de l'enceinte par le flux de CO.

La méthode HiPco permet d'obtenir des nanotubes de diamètre moyen 1,0 nm avec une distribution de diamètre assez large allant entre 0,6 à 1,3 nm [71]. Le produit brut issu de ce protocole contient une grande quantité de nanotubes, mais aussi du carbone amorphe (5% en masse) et des particules métalliques de

traitement	numéro de lot	proportion massique de métal
bruts	R0233	34 %
purifiés	P0257	5 % (Fe)

TAB. 2.1 – Caractéristiques des échantillons de nanotubes HiPco

catalyseur en fraction importante (plus de 30% en masse). Il est possible, pour obtenir des échantillons plus purs en nanotubes, d'appliquer une stratégie de purification consistant en une oxydation du fer (chauffage du matériau brut à 200 °C à l'air) puis une dissolution de l'oxyde dans un bain d'acide chlorhydrique [71]. Ce traitement permet de réduire le nombre de particules restantes de catalyseur jusqu'à 5%.

Le tableau 2.1 présente les deux types d'échantillons HiPco utilisés au cours de cette thèse. Ils ont été acquis auprès de la société Carbon Nanotechnologies, Inc (Etats-Unis).

2.1.2 Méthode de synthèse CoMoCAT

De nombreux efforts sont faits pour déterminer des procédés de synthèse qui présenteraient une sélectivité accrue : non seulement obtenir des nanotubes mono-feuillets (tout comme la méthode HiPco) mais encore sélectionner la croissance de certaines chiralités en contrôlant finement les conditions expérimentales. D'une manière générale, la difficulté de sélectionner une chiralité particulière, ou de séparer tubes métalliques et semiconducteurs, est un des principaux freins au développement des applications des nanotubes de carbone.

La méthode de synthèse dite CoMoCAT (catalyseur cobalt-molybdène), étudiée par l'équipe de D. Resasco, est une méthode de croissance CVD intéressante par sa sélectivité. Contrairement à la méthode HiPco, le catalyseur métallique est porté par un support de silice à grande surface effective. Le catalyseur de la croissance des nanotubes est le cobalt (Co), apporté sous la forme d'un molybdate CoMoO_4 . Les conditions de la synthèse sont précisées dans la référence [72]. En présence de CO gazeux qui apporte le carbone, le molybdate se décompose et des particules de cobalt métalliques se forment à la surface d'un carbure de molybdène. Les nanotubes de carbone nucléent et croissent à partir de ces particules. La quantité relative de Co et de Mo est le paramètre crucial pour obtenir une bonne sélectivité de croissance de nanotubes monofeuillets [73]. A partir de cobalt pur, sans molybdène, on obtient des tubes multifeuillets. D'autre part, les nanotubes CoMoCAT dont nous disposons ont subi une étape de purification acide dans une solution de HF afin d'éliminer la silice [72].

2.1.3 Spectroscopie d'absorption et énergie des transitions

La spectroscopie d'absorption permet de mesurer rapidement les différentes énergies des transitions radiatives des nanotubes d'un échantillon macroscopique, du moins pour les chiralités suffisamment abondantes. Comme on l'a vu au chapitre 1, le processus d'absorption d'un photon est en effet une propriété intrinsèque du nanotube liée à la structure des états excités et en particulier aux écarts d'énergie entre singularités de van Hove.

Afin de comprendre le spectre d'absorption d'un échantillon macroscopique, considérons d'abord le coefficient d'absorption d'un nanotube d'une chiralité donnée. Comme on l'a vu dans le premier chapitre, l'interaction du nanotube avec la lumière se fait essentiellement pour la polarisation parallèle à l'axe du nanotube. La figure 2.1.1 présente le coefficient d'absorption dans ce cas précis, en tenant compte des effets excitoniques. Pour chaque paire de singularités de van Hove S_{11} et S_{22} , la plus grande partie de la force d'oscillateur de la transition se retrouve sur un seul état excitonique, qui est l'exciton 1s brillant noté $|\psi_{ex}^2\rangle$ dans le premier chapitre. Il existe d'autres niveaux excitoniques brillants à plus haute énergie, nous l'avons vu, mais la force d'oscillateur associée est faible. L'absorption associée au continuum des états non liés est bien visible sur la figure 2.1.1, en particulier si l'on change d'échelle par rapport au pic excitonique principal. Remarquons que la forme du coefficient d'absorption du continuum n'est pas simplement donnée par la densité d'états conjointe de la structure de bandes à un porteur (cf. chapitre 1) : elle est modifiée par les effets excitoniques (facteur de Sommerfeld).

On en conclut, en généralisant à tous les types de nanotubes, le point suivant : **le spectre d'absorption d'une chiralité donnée est dominé par une raie excitonique pour chaque paire de singularités S_{ii} (nanotubes semiconducteurs) et M_{ii} (nanotubes métalliques)**. Conformément à l'habitude, justifiée au premier chapitre, on parle dans la suite de la "raie ou transition S_{11} ", S_{22} ou M_{11} etc.

Spectres des nanotubes HiPco et CoMoCAT

La figure 2.1.2 présente les spectres d'absorption d'ensembles macroscopiques de nanotubes HiPco et CoMoCAT. On sonde dans ce type d'échantillon un très grand nombre de nanotubes et de nombreuses classes de chiralité différentes, de sorte que plusieurs raies sont visibles. Chaque raie correspond donc à une transition S_{ii} ou M_{ii} d'une des chiralités présentes dans l'échantillon. Ces raies sont larges et parfois se superposent sur le spectre.

Les nanotubes issus des procédés HiPco et CoMoCAT sont avant tout caractérisés par leur faible diamètre moyen (< 1 nm), et donc par des énergies de première transition S_{11} dans le domaine du proche infrarouge, entre 0,65 et

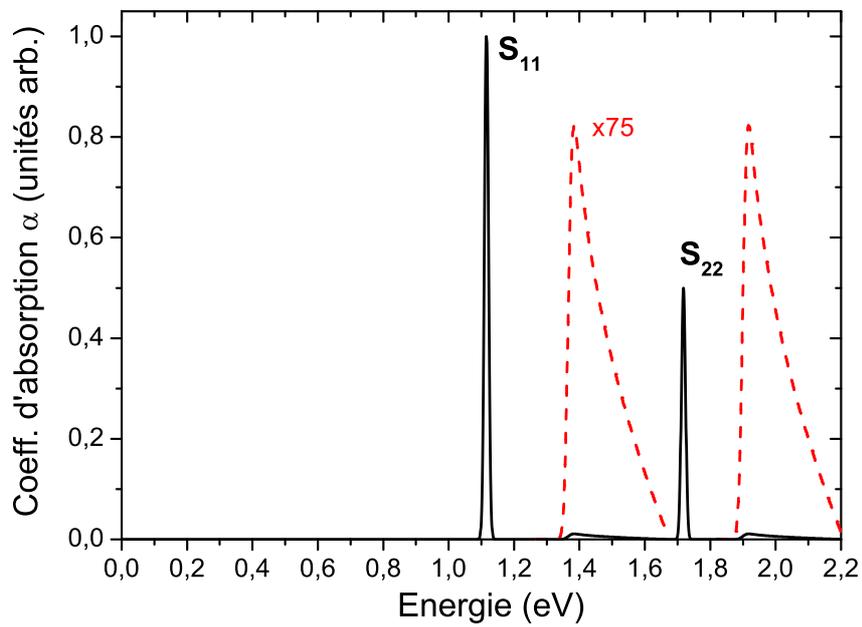


FIG. 2.1.1 – Allure du coefficient d'absorption α d'un nanotube semiconducteur pour une lumière incidente polarisée selon l'axe du nanotube (trait plein). Cette courbe est tirée d'un calcul *ab initio* (référence [61]) de la partie imaginaire ε_2 de la permittivité du nanotube, qui est liée à l'indice de réfraction n et à α par la relation $\alpha = \frac{\omega}{nc} \varepsilon_2$ [52]. Trait pointillé : absorption due au continuum des états non liés (facteur d'échelle x75 pour ce calcul).

1,4 eV. Ils sont donc bien adaptés à nos expériences de spectroscopie avec les détecteurs InGaAs et Si.

Certaines raies de même énergie dans les deux spectres semblent indiquer la présence de classes de chiralités de tubes semiconducteurs communes aux deux types d'échantillons. Cependant l'abondance relative des différentes chiralités, qui se traduit par l'intensité des raies d'absorption, est très différentes entre les deux types de nanotubes : il est clair que les nanotubes CoMoCAT contiennent davantage de nanotubes de petit diamètre que les nanotubes HiPco (importance des raies vers 1,3 eV). Les chiralités (7,5) et surtout (6,5) seraient particulièrement favorisée par le mode de croissance [74] ; mais l'identification précise de ces classes de chiralité est donnée au paragraphe 2.4.

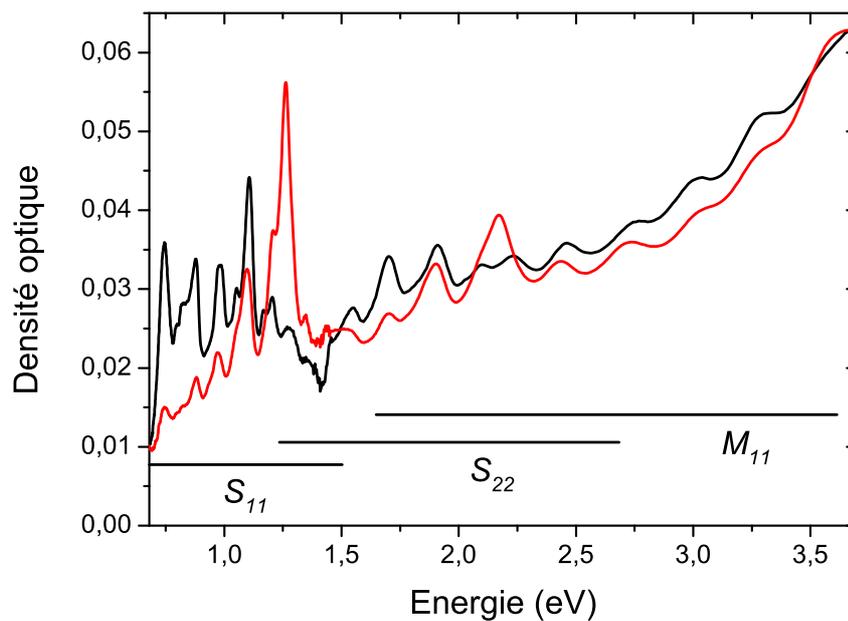


FIG. 2.1.2 – Spectres d'absorption de suspensions de nanotubes de carbone synthétisés par les procédés HiPco (en noir) et CoMoCAT (en gris), obtenus avec un spectrophotomètre. On a indiqué les intervalles dans lesquels se trouvent les premières et secondes transitions des nanotubes semiconducteurs (S_{11} et S_{22}) et les premières transitions des chiralités métalliques M_{11}

2.2 Préparation des échantillons de nanotubes isolés

Les nanotubes sont des objets dont les propriétés sont sensibles à l'environnement, ce qui se comprend aisément puisque l'ensemble de leurs atomes est en contact avec l'extérieur. Or, lorsqu'ils sont produits en masse, comme dans le cas des méthodes de synthèse HiPco et CoMoCAT, les nanotubes s'agrègent parallèlement les uns aux autres et forment des fagots ou cordes [75]. L'énergie de l'interaction, de type Van der Waals, entre deux nanotubes est très grande et a pu être estimée à près de $500 \text{ eV}/\mu\text{m}$ [76]. Ce contact entre tubes à l'intérieur d'un fagot conduit à la suppression de la luminescence sur les échantillons de nanotubes agrégés [21]. Dans un nanotube semiconducteur incorporé dans un fagot, les porteurs trouvent donc un chemin de relaxation plus efficace que la relaxation radiative en bas de bande. Pour observer la luminescence, le principe est donc de supprimer ce canal de relaxation non radiative en limitant les interactions des nanotubes avec leur environnement, que ce soit avec un substrat ou avec les autres tubes.

Afin d'obtenir des échantillons de nanotubes isolés, deux voies ont été développées par différentes équipes. La première consiste à faire directement croître de manière individuelle des nanotubes suspendus, c'est-à-dire sans contact avec le substrat sur une grande partie de leur longueur et sans fagot. La croissance des tubes se fait *in situ* par une méthode catalytique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD). Il faut maîtriser la répartition spatiale du catalyseur et structurer le substrat pour suspendre les nanotubes entre des piliers ou au dessus de tranchées. Complexe du point de vue technologique (contrôle de la croissance, techniques de lithographie et de gravure etc.), cette voie a conduit à des résultats sur la PL d'ensembles de nanotubes [27, 77, 78] et est naturellement une direction privilégiée pour l'étude d'un nanotube unique [30, 79, 80, 81].

Pour obtenir de la luminescence dans le domaine du visible et du proche infrarouge, on a besoin de nanotubes de petit diamètre qui sont difficiles à obtenir par la technique de croissance individuelle *in situ*. Nous avons donc suivi une autre approche, permettant d'utiliser les nanotubes produits par les synthèses HiPco et CoMoCAT. Le protocole expérimental, mis au point à l'université Rice par l'équipe de R. Smalley, consiste à isoler le mieux possible les nanotubes de carbone les uns des autres dans des micelles de surfactant en suspension aqueuse [28]. On sépare ensuite la fraction de nanotubes réellement isolés des fagots restants par une technique d'ultracentrifugation.

Surfactant	Masse molaire (g/mol)	cmc (mol/mL)	cmc (mg/mL)
SDS	288	8,3	2,4
Cholate de sodium	430	14	6

TAB. 2.2 – Concentration micellaire critique (cmc) des surfactants utilisés

2.2.1 Mise en suspension des nanotubes

Principe de mise en suspension aqueuse des nanotubes à l'aide de surfactant

Le protocole de préparation de ces suspensions colloïdales a depuis été utilisé par de nombreuses autres équipes, parfois comme une première étape vers la préparation d'échantillons en matrice solide ou de tubes uniques [82, 83, 84, 85, 86, 31, 87, 88, 89, 37].

Le solvant utilisé est de l'eau ou comme dans notre cas, de l'eau lourde D_2O pour des raisons de transparence dans l'infrarouge proche, domaine se trouvent des raies d'absorption des nanotubes. La raie d'absorption de la vibration O-D est en effet décalée vers le rouge par rapport à la vibration O-H. Les nanotubes, composés carbonés, sont très hydrophobes. L'idée est d'entourer chaque nanotube dans une gangue de surfactant pour permettre sa solvatation. Un surfactant (ou tensioactif) est une molécule amphiphile, qui présente une partie hydrophile, polaire, et une partie hydrophobe et apolaire. Les parties hydrophobes du tensioactif s'arrangent autour la paroi du nanotube et une micelle est formée [90]. Le processus est thermodynamiquement favorable puisque les nanotubes et les chaînes hydrophobes du tensioactif ne sont plus en contact avec les molécules du solvant.

Si on parvient à isoler chaque nanotube dans une micelle, on obtient une suspension colloïdale de nanotubes individuels stable où la réaggrégation est très lente. Les cordes de nanotubes sont brisées au cours de la préparation par l'action d'ultrasons. Afin que les micelles se forment, la concentration de surfactant doit être supérieure à la concentration micellaire critique (cmc). Nous avons principalement utilisé deux surfactants anioniques (cf. tableau 2.2) : le SDS (sodium dodecylsulfate) très couramment utilisé, et le cholate de sodium (noté NaCholate), tous deux fournis par Sigma-Aldrich. D'autres surfactants ont pu être testés pour mettre en suspension les nanotubes [91].

Exfoliation par les ultrasons

On prépare une suspension D_2O /surfactant avec une concentration en tensioactif supérieure à la cmc (par exemple 10 mg/mL de SDS). Les nanotubes, initialement sous la forme d'une poudre très hydrophobe, sont introduit à la concentration de 0,1 ou 0,05 mg/mL dans la suspension par ultrasonication douce (bain à ultrasons) pendant une heure. Ce traitement permet de passer toute la masse de tubes dans la suspension ; néanmoins celle-ci reste très inhomogène, de nombreux agrégats sont visibles à l'oeil.

On passe donc à une sonication plus vigoureuse à l'aide d'un sonicateur à pointe. Cet appareil permet d'apporter une grande énergie ultrasonore à la suspension, et on doit la placer dans un bain de glace pour éviter son échauffement et son évaporation. Le sonicateur à pointe casse très efficacement les agrégats ; au cours de ce traitement la densité optique de la suspension augmente de manière importante comme on le voit sur la figure 2.2.3. Cela signifie que la suspension est très inhomogène initialement et que les agrégats de nanotubes sont de grande taille. Au cours de la sonication les nanotubes sont de mieux en mieux individualisés et dispersés. Au delà d'une durée de 60 min environ, le gain obtenu en terme de densité optique devient faible. D'autre part, on constate que la forme du spectre d'absorption n'est pas du tout modifiée par la sonication : la largeur et l'intensité relative des raies restent les mêmes.

Le sonicateur affiche une estimation de la puissance délivrée par ultrasons. On a pu vérifier que c'est bien l'énergie apportée à la suspension par unité de volume qui permet de quantifier l'action du sonicateur : le traitement d'une suspension pendant 60 min avec 3 W conduit à la même densité optique que celui d'un même volume pendant 25 min avec 12 W.

La figure 2.2.4 montre une image par microscopie à force atomique (AFM) de nanotubes HiPco après l'étape de sonication vigoureuse. On remarque tout d'abord des tâches assez larges vraisemblablement dues au surfactant qui se dépose en couches sur le substrat. Les nanotubes apparaissent comme des structures assez longues, parfois de plus de 1 μm de long. La hauteur de ces structures atteint jusqu'à près de 5 nm, parfois nettement moins. De plus, la hauteur n'est pas toujours constante le long d'une structure donnée. Il s'agit sans doute de fagots de nanotubes qui semblent donc encore relativement nombreux, malgré le traitement par ultrasons. En outre, les nanotubes dans ce dépôt peuvent être plus en moins enfoncés dans des couches de surfactant.

Ultracentrifugation

Ainsi, l'étape de sonication n'est pas suffisante pour obtenir uniquement des nanotubes isolés. La suspension contient encore des fagots en quantités importantes. Pour séparer les micelles contenant des tubes vraiment isolés,

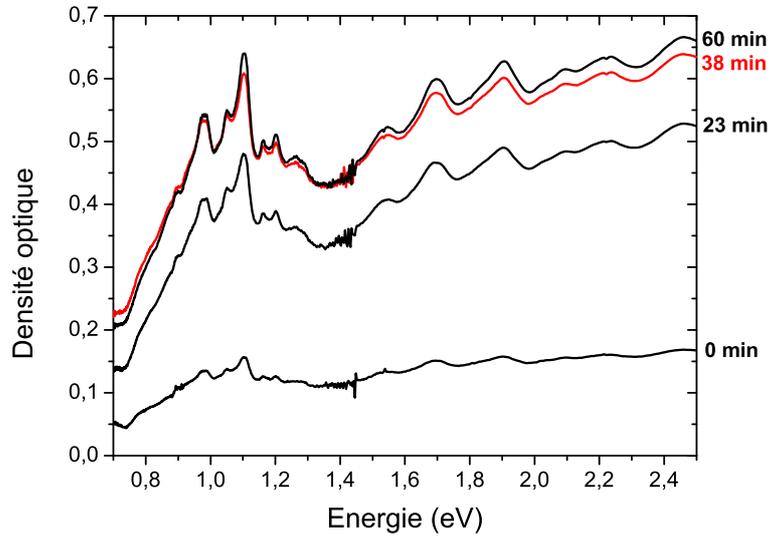


FIG. 2.2.3 – Evolution du spectre d'absorption d'une suspension de nanotubes en fonction du temps de sonication (à droite, en minutes). Suspension de nanotubes HiPco purifiés à 0,1 mg/mL, cholate de sodium à 4 cmc. Puissance apportée par le sonicateur à pointe : 3 W dans 2 mL de suspension. Les pics entre 0,9 et 1,4 eV correspondent aux premières transitions S_{11} des nanotubes semiconducteurs.

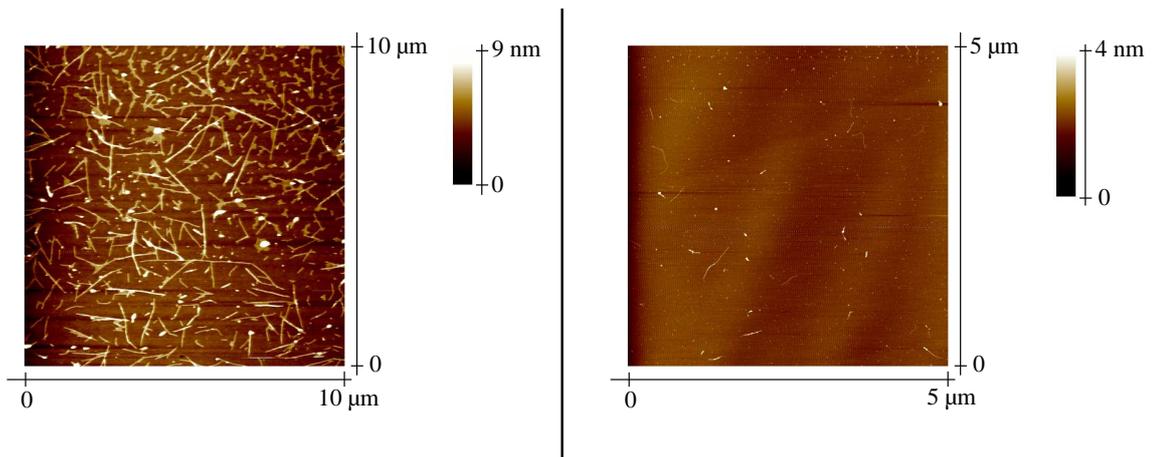


FIG. 2.2.4 – Images en microscopie à force atomique de nanotubes déposés par spin-coating sur un substrat. **A gauche** : dépôt à partir d'une suspension HiPco/NaCholate après traitement par les ultrasons ; **à droite** : dépôt à partir de la suspension surnageante CoMoCAT/SDS après ultracentrifugation.

on utilise une technique d'ultracentrifugation. En effet, une micelle contenant un nanotube unique a une densité plus faible qu'une micelle contenant un fagot de plusieurs nanotubes [28]. Or une centrifugeuse à très haute vitesse (ultracentrifugeuse, typiquement 45 000 tours/min) permet de soumettre la suspension à un champ d'inertie d'entraînement très grand (de l'ordre de 200 000 g) et de séparer les micelles selon leur densité. Les éléments les plus denses de la suspension se trouvent concentrés au fond du tube de centrifugation. Corrélativement, le surnageant, c'est-à-dire la partie supérieure du tube, contient les éléments les moins denses de la suspension initiale.

Nous disposons d'une ultracentrifugeuse Beckman à rotor à godets suspendus (référence SW 60) qui assure que l'axe des tubes contenant les suspensions est parallèle au champ centrifuge. Les suspensions de nanotubes sont placées dans des tubes de 4 mL et le rotor est mis en mouvement à 45 000 tours/min pendant 4h. L'accélération centrifuge au centre du tube est de 207 000 g environ, et près de 273 000 g au fond du tube. A l'issue de ce traitement, on prélève le surnageant en 3 fractions successives de 1 mL. Le volume de 1 mL restant au fond du tube de centrifugation a une densité optique visiblement plus grande que le surnageant et que la suspension initiale. Il concentre les agrégats de nanotubes les plus gros visibles à l'oeil nu.

La spectroscopie d'absorption confirme cette observation : la densité optique du surnageant est environ 5 fois plus faible que la suspension initiale (cf. figure 2.2.5) tandis que la densité optique du fond du tube de centrifugation est 2 fois plus grande. Ce phénomène s'accompagne d'une modification nette de l'allure du spectre d'absorption : comme on le voit sur la figure 2.2.6, le fond du tube d'ultracentrifugation présente un spectre d'absorption peu structuré très semblable à celui de la suspension initiale. Par contre, les raies d'absorption du surnageant sont plus fines et visibles avec un meilleur contraste.

Nous interprétons ceci par le fait que l'ultracentrifugation permet d'obtenir dans le surnageant une suspension enrichie en micelles de nanotubes isolés. Les éléments les plus denses, i.e. les nanotubes encore agrégés en gros fagots, le carbone amorphe ou les particules restantes de catalyseur se concentrent dans le fond du tube. Lorsque les nanotubes sont agrégés en fagots, les raies d'absorption apparaissent plus larges [28]. D'autre part, en anticipant un peu sur les résultats de luminescence, on constate que l'intensité de PL du surnageant correspond à près de 80% de celle de la suspension avant ultracentrifugation. Or le signal de luminescence est lié à la présence de nanotubes isolés. On en déduit donc que la concentration en tubes isolés est très semblable avant et après centrifugation ; comme dans le même temps la densité optique de la suspension est divisée par 5, c'est la proportion relative de tubes isolés par rapport aux fagots qui a beaucoup augmenté avec la centrifugation.

Les images en microscopie à force atomique confirment une nette diminution du diamètre des micelles contenant les nanotubes après ultracentrifugation. Sur

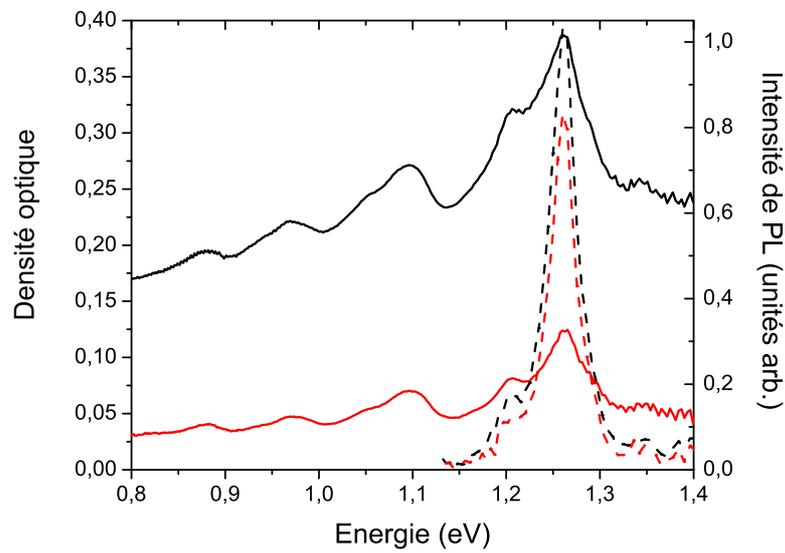


FIG. 2.2.5 – Spectres d’absorption (traits pleins) d’une suspension de nanotubes CoMoCAT / NaCholate avant (en noir) et après (en gris pour le surnageant) l’étape d’ultracentrifugation. En pointillés, spectres de photoluminescence pour les mêmes suspensions (en noir suspension initiale, en gris surnageant après centrifugation). L’énergie d’excitation de la PL est 1,46 eV, puissance incidente 14,7 mW. Photodétecteur : photodiode Si à avalanche bas bruit.

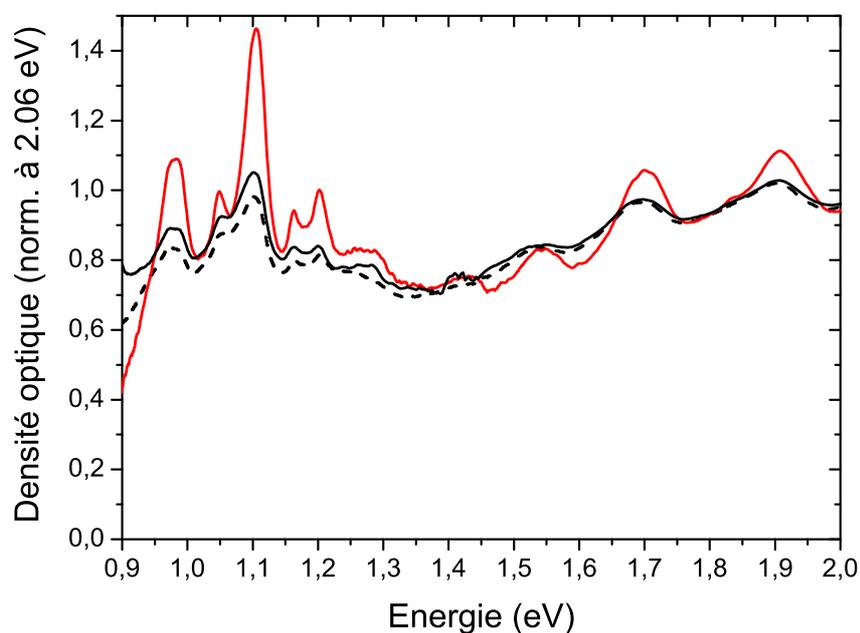


FIG. 2.2.6 – Allure des spectres d’absorption d’une suspension de nanotube HiPco / cholate de sodium avant l’étape d’ultracentrifugation (en noir) et après (en gris pour le surnageant, en pointillés pour le fond). Les spectres sont normalisés par la valeur de la densité optique à 2,06 eV afin de permettre la comparaison de la structuration des spectres.

l'image de droite de la figure 2.2.4 par exemple, la hauteur correspondant aux structures les plus longues est proche de 2 nm, à comparer à 5 nm sur l'image de gauche. Cela dit, il reste difficile de savoir s'il s'agit uniquement de micelles contenant un nanotube isolé ou bien s'il reste quelques petits fagots de quelques nanotubes. D'autre part, on remarque sur cette image de nombreuses petites structures d'extension inférieure à 100 nm. Il pourrait s'agir de nanotubes très courts ; il est en effet vraisemblable que le traitement très vigoureux par ultrasons casse certains nanotubes en morceaux plus petits.

Protocole retenu pour la préparation des suspensions de nanotubes isolés

En résumé, le protocole que l'on a finalement utilisé au cours de ce travail de thèse pour préparer des suspensions de nanotube isolés est le suivant :

- préparation d'une suspension de D₂O/surfactant (SDS ou cholate de sodium à 4 cmc)
- ajout des nanotubes à une concentration de 0,1 ou 0,05 mg/mL
- sonication douce dans un bain à ultrasons pendant 60 min
- traitement par un sonicateur à pointe (puissance 5 W dans 10 mL de suspension, pendant 60 min)
- ultracentrifugation par tubes de 4 mL dans un rotor à godets mobiles, 45 000 tours/min pendant 4h
- collecte des 3 premiers mL de surnageant.

On obtient ainsi des suspensions enrichies en nanotubes isolés, très stables dans le temps (pas de floculation de la suspension sur plus de douze mois). Elles présentent un signal de photoluminescence important.

2.2.2 Echantillons de nanotubes en matrice solide

Les échantillons luminescents de nanotubes sous forme de suspension se prêtent difficilement aux expériences à basse température (en dessous de 273 K). Nous avons cherché à obtenir des échantillons solides utilisables dans un cryostat à doigt froid et à circulation d'hélium.

Le moyen le plus simple pour obtenir un échantillon solide est de faire un dépôt d'une goutte de suspension sur un substrat et de laisser le solvant s'évaporer. La figure 2.2.7 présente l'évolution du signal de PL de la chiralité (9,4) au cours de cette opération. Ce niveau reste à peu près constant alors que le volume de la goutte se réduit par évaporation. En fin de séchage, le signal chute brutalement de plus d'un ordre de grandeur. Le dépôt a alors pris son aspect définitif. Nous interprétons cela comme la conséquence d'une modification de l'environnement des nanotubes : quand la quantité d'eau devient trop faible, l'ordre micellaire est sans aucun doute détruit ; les nanotubes initialement isolés dans leurs micelles

peuvent se réagréger en fagots ou entrer en interaction avec le substrat, ce qui fait disparaître la luminescence.

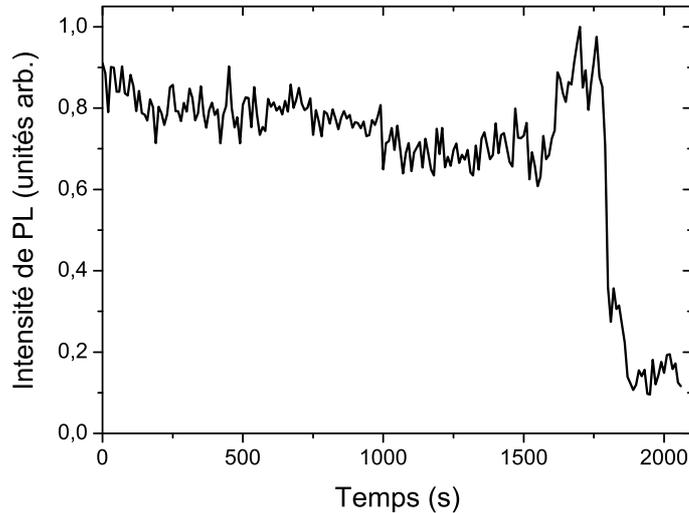


FIG. 2.2.7 – Evolution du signal de PL au cours du séchage d'une goutte de suspension HiPco/SDS déposée sur un substrat de quartz. Le choix de la longueur d'onde d'excitation (correspondant à 1,7 eV) et de l'énergie de détection (1,12 eV) permet d'observer spécifiquement la chiralité (9,4).

Pour éviter ce phénomène nous avons développé une approche originale en préparant un gel colloïdal à partir de la suspension riche en nanotubes isolés. Le matériau utilisé est de la gélatine (collagène d'origine animale), comme celle utilisée en photographie argentique pour réaliser les émulsions photosensibles.

La gélatine est préalablement hydratée. On porte la suspension à une température de 70°C environ, supérieure à la température de gel de la gélatine (40°C). Dans ces conditions on mélange aisément un morceau de gélatine à la suspension. Après agitation on obtient une suspension colloïdale de gélatine homogène encore liquide dont on peut déposer une goutte sur un substrat. Après refroidissement de cette goutte, une partie de l'eau s'étant évaporée, on obtient un gel d'une épaisseur typique de quelques 100 μm .

Le signal de PL de ce genre d'échantillons de nanotubes incorporés dans une matrice de gélatine est du même ordre de grandeur que celui obtenu sur la suspension initiale, à densité optique et à puissance d'excitation équivalentes, avec le même dispositif de détection de la PL. En outre, ces échantillons résistent sans dégradation apparente à plusieurs cycles de mise à froid. Ce sont des caractéristiques importantes qui sont très utiles dans nos mesures de PL.

2.3 Photoluminescence d'ensembles de nanotubes

Nous allons décrire ici le montage expérimental qui nous permet de mesurer la photoluminescence (PL) d'un ensemble macroscopique de nanotubes. Nous verrons comment on peut interpréter les spectres de PL et identifier les chiralités de nanotubes observées, en particulier en faisant varier l'énergie du faisceau laser d'excitation (expérience d'excitation de la photoluminescence, ou PLE).

Le terme "macroscopique" est ici pleinement justifié car le nombre de nanotubes observés à la fois avec ce montage est très grand sur tous les types d'échantillons (suspensions et gels). L'estimation du nombre est difficile à faire précisément ; néanmoins le nombre de nanotubes sondés est très certainement au moins de l'ordre de 10^{12} (calcul effectué par des considération de quantité de matière).

2.3.1 Montage expérimental d'observation de la photoluminescence

Le montage expérimental d'observation de la photoluminescence est représenté sur la figure 2.3.8.

Source laser

L'excitation optique de l'échantillon est assurée par un laser Titane :saphir continu (modèle Spectra Physics 3900S) dont le milieu actif est pompé par un laser continu à état solide de type Yag doublé (modèle Spectra physics Millennia Pro, émission à 532 nm).

Le laser Ti :saphir est accordable entre 1,24 eV et 1,77 eV (soit entre 700 et 1000 nm, avec deux jeux de miroirs différents) par la rotation d'un filtre de Lyot inséré dans la cavité. La puissance maximale disponible en sortie du laser Ti :saphir est de l'ordre de 1 W. Elle peut être atténuée par l'emploi de filtres neutres. La largeur spectrale de la raie laser est très faible : inférieure à 0,1 nm.

Excitation de l'échantillon et collecte de la luminescence

L'échantillon se présente sous la forme d'une suspension de nanotubes placée dans une cuvette de quartz à faces parallèles ou d'un gel déposé sur un substrat de quartz. Dans les expériences à basse température, ce dernier est placé sur le doigt froid d'un cryostat à circulation d'hélium. Dans tous les cas, l'échantillon est maintenu fixe. L'ensemble des optiques assurant l'excitation et la collecte de

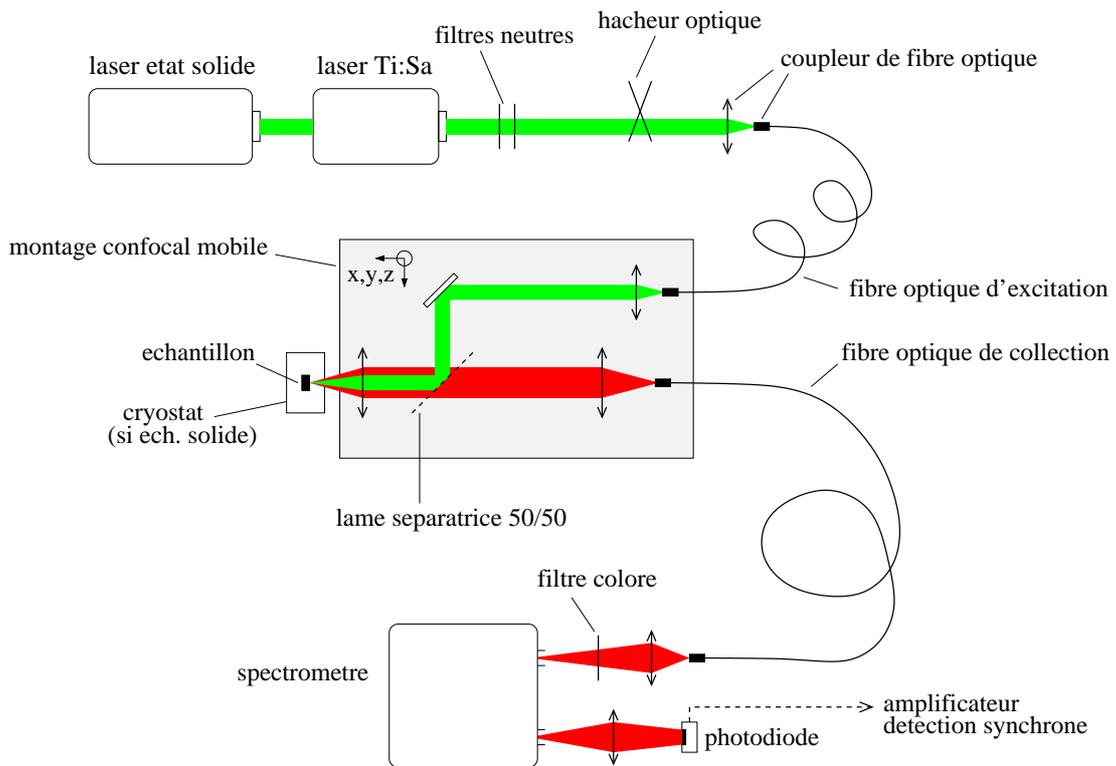


FIG. 2.3.8 – Montage d'observation de la photoluminescence. Les lentilles sont des doublets achromatiques, sauf pour le coupleur du faisceau Ti :Sa dans la fibre optique d'excitation, où un objectif de microscope est utilisé.

la luminescence est fixé sur une plaque. Celle-ci est mobile devant l'échantillon par l'intermédiaire de platines de déplacement microcontrôle.

La géométrie du montage est confocale, c'est-à-dire que la focalisation du faisceau excitateur et la collecte de la luminescence se font par une même lentille (voir schéma) grâce à une lame séparatrice 50/50.

Le faisceau d'excitation est acheminé par une fibre optique multimode (coeur de diamètre $200 \mu m$) et d'ouverture numérique 0,22. Le faisceau laser issu de Ti :Sa est couplé dans la fibre par un objectif de microscope x20, ce qui permet d'atteindre une efficacité de couplage de 70%. De même, la luminescence collectée est couplée par un doublet achromatique dans une fibre à gros coeur (diamètre $550 \mu m$, ouverture numérique 0,22). Ce dispositif permet de recueillir la lumière émise par une zone de l'échantillon de diamètre $320 \mu m$ environ, légèrement plus petite que la zone sous excitation, avec un bon angle solide (ouverture numérique 0,37).

Avant d'atteindre l'échantillon l'intensité du faisceau d'excitation est modulée mécaniquement par un hacheur optique à une fréquence $f_{\text{modulation}}$ proche de 1 kHz.

Spectromètre et détecteur

En sortie de la fibre de collection, la lumière est focalisée sur la fente d'entrée d'un double spectromètre de 60 cm de focale (HRD1 Jobin Yvon) qui disperse la lumière à l'aide de réseaux de 600 traits/mm blazés à 1,24 eV dans le premier ordre. Néanmoins, le photodétecteur est généralement placé en sortie du premier étage, sauf quand un meilleur taux de réjection est nécessaire (par exemple en excitation quasi-résonante). La résolution du spectromètre est de 2,2 meV par mm de fentes ouvertes. Comme les signaux de PL sont faibles et que les structures sont larges sur des ensembles de tubes, on travaille assez souvent fentes ouvertes (résolution spectrale : 5 meV). La position des réseaux est contrôlée par des moteurs de sorte qu'on peut après étalonnage sélectionner l'énergie de détection à laquelle on observe l'émission de l'échantillon, notée E_{em} .

Nous disposons de deux types de détecteurs. Tout d'abord, deux photodiodes InGaAs Hamamatsu : standard (réponse entre 0,77 et 1,38 eV, maximum vers 0,82 eV) et étendue (réponse entre 0,5 et 1,3 eV, maximum vers 0,65 eV, refroidie par effet Peltier). D'autre part, une photodiode Si à avalanche bas bruit, sensible entre 1,24 et 3 eV environ.

Le signal en sortie de la photodiode est préamplifié puis envoyé vers un amplificateur à détection synchrone. Cet appareil, qui agit comme un filtre passe-bande, permet d'extraire la composante modulée à $f_{\text{modulation}}$ du signal de la photodiode, avec la bonne phase. Ceci permet de détecter des signaux de PL faibles avec un bon rapport signal sur bruit. Enfin, la sortie numérique de l'amplificateur à détection synchrone est reliée à un ordinateur afin d'acquérir les

données. L'ensemble du montage est automatisé et commandé informatiquement.

2.3.2 Principe des expériences de spectroscopie de photoluminescence des nanotubes de carbone

La spectroscopie de photoluminescence consiste à enregistrer le spectre de PL émis par l'échantillon pour une énergie d'excitation E_{exc} donnée.

Au niveau d'un nanotube individuel, les niveaux d'énergie mis en jeu sont des niveaux excitoniques, comme on l'a vu au premier chapitre. Considérons la structure de ces niveaux pour un nanotube semiconducteur : elle est bien décrite par la figure 2.1.1 sur laquelle on reconnaît les éléments associés aux première et seconde transitions S_{11} et S_{22} . Cette structure est reprise dans la figure 2.3.9 afin d'illustrer le processus de photoluminescence. L'absorption d'un photon incident d'énergie E_{em} supérieure à S_{11} crée un exciton dans le nanotube. Celui-ci perd de l'énergie de manière non radiative, par interaction avec des phonons de la structure cristalline. Il aboutit sur l'état excitonique 1s brillant de plus basse énergie (noté $|\psi_{ex}^2\rangle$ dans le premier chapitre) correspondant à la transition S_{11} ; c'est là que se produit la recombinaison radiative de l'exciton. L'énergie du photon détectée est donc celle de l'état excitonique brillant de plus basse énergie dans S_{11} , quelle que soit l'énergie de l'excitation. Pour des raisons pratiques, on fait souvent référence dans la suite à cette énergie de luminescence par S_{11} directement. La mesure spectroscopique du signal de photoluminescence permet donc de déterminer la valeur de S_{11} pour les nanotubes luminescents de l'échantillon.

En outre, si l'excitation est en résonance avec l'état brillant 1s de la seconde transition S_{22} (en noir sur le schéma de la figure 2.3.9), la probabilité d'absorption d'un photon est grande et l'intensité de PL est importante. Si au contraire l'excitation se fait à une énergie différente de S_{22} , par exemple dans le continuum des états non liés de S_{11} comme sur la figure 2.3.9, l'intensité de l'émission de la PL est plus faible.

L'échantillon est composé d'un grand nombre de nanotubes de différentes chiralités. Comme la largeur spectrale de l'excitation est très petite, à une énergie E_{exc} donnée on crée préférentiellement des excitons dans les nanotubes de chiralité telle que S_{22} est proche de E_{exc} , et beaucoup moins dans les autres. La contribution des nanotubes excités en résonance sur S_{22} domine donc le spectre de PL de l'ensemble. La PL est ainsi nécessairement sélective et permet de sonder différentiellement les différentes chiralités qui composent l'échantillon.

Un autre type d'expérience est possible : on fixe l'énergie de détection, par exemple sur une raie d'émission S_{11} d'une chiralité donnée, et on enregistre le niveau de signal de PL en fonction de l'énergie d'excitation E_{exc} en accordant le laser. C'est une expérience d'**excitation de la photoluminescence (PLE)**.

Elle permet de déterminer l'énergie de la résonance S_{22} associée à une transition S_{11} donnée.

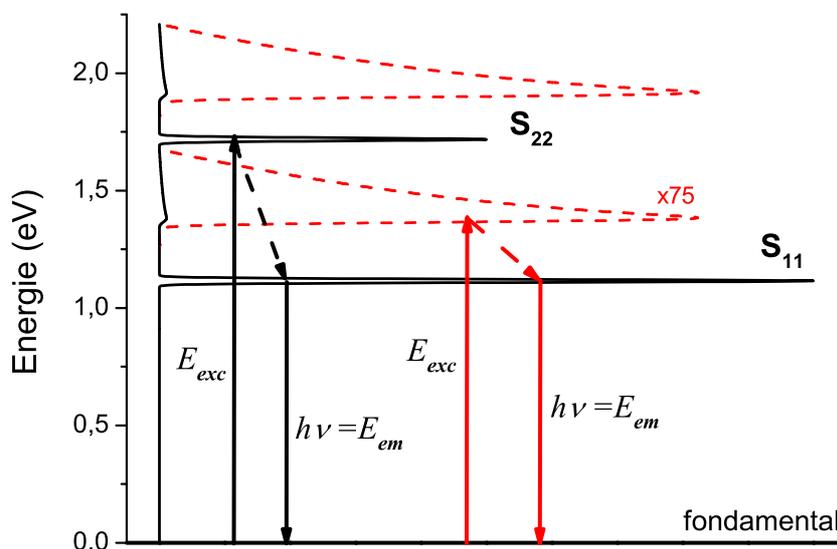


FIG. 2.3.9 – Principe de l'expérience de photoluminescence sur un nanotube semi-conducteur. La structure des états excitoniques est représentée par les variations du coefficient d'absorption du nanotube. Pour chaque paire de singularités de Van Hove S_{11} et S_{22} on reconnaît le pic excitonique principal et le continuum des états non liés (cf. figure 2.1.1). L'excitation est créée optiquement dans le nanotube par absorption d'un photon à l'énergie E_{exc} et subit une relaxation non radiative jusqu'au niveau excitonique correspondant à la bande interdite S_{11} . L'exciton peut alors se recombiner radiativement. On détecte le photon émis à l'énergie E_{em} . **En noir** : cas où l'excitation est en résonance avec le pic excitonique principal de la seconde transition S_{22} . **En gris** : cas où l'excitation a lieu dans le continuum des états non liés de la première transition.

La figure 2.3.10 présente un exemple de spectre de photoluminescence obtenu sur une suspension de nanotubes HiPco après ultracentrifugation. L'énergie du faisceau d'excitation est 1,68 eV. On observe quatre raies qui correspondent à la luminescence émise par quatre classes de chiralités différentes de nanotubes semi-conducteurs. Le résultat d'une expérience de PLE sur une des raies de ce spectre est illustré par la courbe en insert sur la figure 2.3.10. Il s'agit de l'intensité de PL détectée à 1,162 eV (résolution spectrale 5 meV) en fonction de l'énergie d'excitation que l'on fait varier entre 1,47 et 1,80 eV. Elle présente une résonance à $1,676 \pm 0,006$ eV que l'on interprète comme la seconde transition S_{22} de la

chiralité présentant une raie d'émission S_{11} centrée à 1,162 eV.

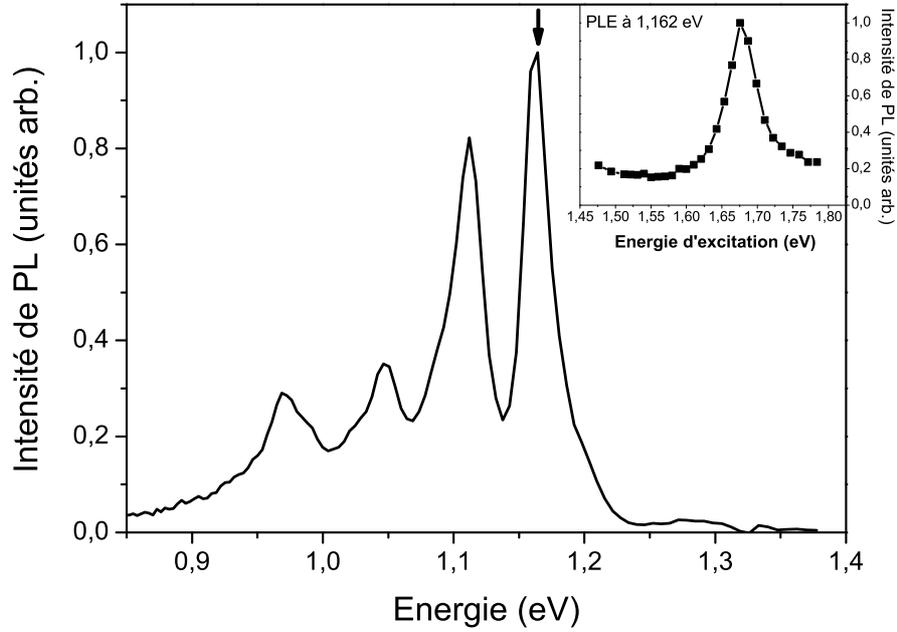


FIG. 2.3.10 – Spectre de photoluminescence d'une suspension de nanotubes HiPco/NaCholate. $E_{exc} = 1,68$ eV, puissance incidente 50 mW. Insert : spectre de PLE obtenu en fixant la détection à 1,162 eV (flèche sur le spectre de PL). Comme sur tous les autres spectres de PL présentés dans cette thèse, le signal a été corrigé de la sensibilité spectrale du détecteur.

2.3.3 Caractéristiques de la photoluminescence des suspensions de nanotubes

Dans ce paragraphe nous allons analyser les spectres de luminescence obtenus sur les suspensions de nanotubes, comme celui de la figure 2.3.10.

Largeur des raies de luminescence et de PLE

La détermination de la largeur de raie de luminescence d'une chiralité de nanotube est souvent peu précise car, malgré la sélection en excitation que l'on peut faire en accordant E_{exc} sur la résonance S_{22} de la chiralité, il est fréquent que la PL de plusieurs autres chiralités, excitées de façon non résonante, se

superposent à la même énergie. Nous allons le voir en détail lors de l'interprétation des spectres de PL sélective pour l'identification des classes de chiralités.

En sélectionnant avec soin un raie de PL isolée, on constate que la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 26 ± 4 meV. La largeur des raies d'absorption S_{22} , obtenue en PLE, est plus grande encore : elle est de l'ordre de 60 meV pour les plus fines observées. En PLE toutefois la détermination précise de cette largeur est parfois difficile : les spectres de PLE sont en effet aussi caractérisés par un fond qui reste important même à plus de 150 meV des résonances S_{22} , qui sont pourtant très espacées en énergie (cf. spectre de PLE de la figure 2.3.10). Sur ce fond les raies S_{22} apparaissent avec un contraste de 5 au plus. Cela met en évidence le fait que même si l'excitation est désaccordée par rapport aux résonances l'absorption d'un nanotube peut être substantielle. Le fond observé sur les spectres de PLE pourrait donc provenir de la somme des contributions de luminescence à l'énergie de détection de différentes chiralités excitées hors de leur résonance S_{22} . Ces contributions sont donc loin d'être négligeables (cf. paragraphe 2.4.1). Si l'on soustrait la valeur de ce fond, la largeur à mi-hauteur des raies de PLE est plutôt de l'ordre de 50 meV au minimum à 65 meV au maximum.

Comparaison des spectres d'absorption et de luminescence

Il est intéressant de comparer le spectre d'absorption dans le domaine de la première transition des nanotubes semiconducteurs S_{11} et les spectres de luminescence à différentes énergies d'excitation du même échantillon. Il apparaît alors clairement, comme sur la figure 2.3.11, que les raies d'absorption et de luminescence se correspondent exactement, même si leurs intensités relatives ne sont pas les mêmes. Il n'y a d'ailleurs pas de raison pour que le rapport entre la section efficace d'absorption et le rendement de luminescence soit le même d'une chiralité à l'autre. En outre, il s'agit inévitablement de PL sélective, alors que l'absorption n'est pas sélective : ce sont **tous les nanotubes d'une chiralité donnée qui absorbent la lumière, tandis que seule la fraction de ceux qui sont suffisamment isolés émet de la luminescence**. Dans les suspensions ultracentrifugées même, ces deux populations ne sont sans doute pas identiques.

Une autre conséquence de la non sélectivité de l'absorption par rapport à la PL est la suivante : les structures très larges du spectres d'absorption correspondent en fait à la superposition de résonances de plusieurs chiralités. On en a un exemple sur la figure 2.3.11 : la raie d'absorption, très large, visible entre 0,97 et 0,99 eV est en réalité liée à au moins deux chiralités, car les spectres de PL font apparaître deux transitions distinctes selon l'énergie d'excitation.

Les deux types de mesures sont finalement complémentaires : la spectroscopie d'absorption donne très rapidement des informations globales sur l'échantillon : état d'agrégation moyen des nanotubes (via la structuration du spectre), distribution en diamètre des nanotubes (via les énergies des transitions S_{11} , S_{22} , M_{11} ...).

La spectroscopie de luminescence, même si elle ne sonde que les nanotubes semi-conducteurs, a le grand avantage de pouvoir séparer les réponses de chiralités qui émettent à des énergies voisines en excitant préférentiellement l'une ou l'autre (principe de la PL sélective).

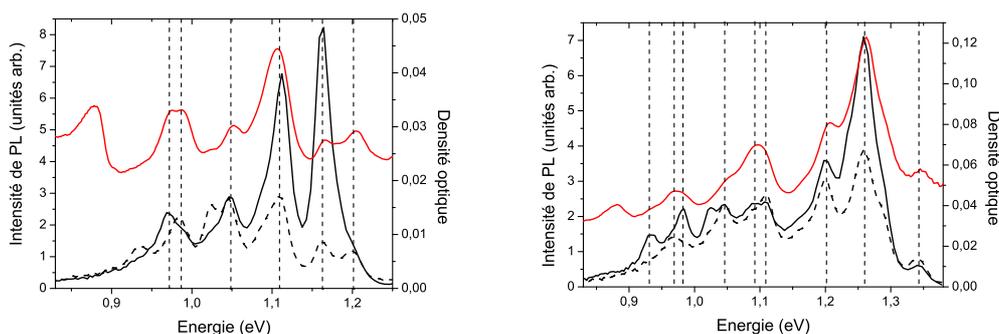


FIG. 2.3.11 – **A gauche** : spectres d'absorption et de luminescence d'une suspension de nanotubes HiPco/NaCholate. L'excitation de la luminescence est à 1,55 eV (trait noir pointillé) et 1,58 eV (trait noir plein). **A droite** : idem pour une suspension de nanotubes CoMoCAT/NaCholate. L'excitation est à 1,55 eV (trait noir plein) et 1,746 eV (trait noir pointillé). Pour la PL : l'énergie incidente est 50 mW, le détecteur la photodiode InGaAs étendue. Les spectres d'absorption (traits pleins gris) sont obtenus avec un spectrophotomètre.

Décalage Stokes

La comparaison entre spectres d'absorption et de luminescence apporte une autre information : on ne mesure pas de différence d'énergie significative (c'est-à-dire supérieure à 10 meV) entre la position des raies d'absorption et de luminescence à l'intérieur d'une marge définie par l'incertitude de la mesure (± 2 meV) et la largeur des raies. En d'autres termes s'il existe un déplacement de Stokes dans les nanotubes, il est inférieur à 10 meV. Il ne paraît pas possible de donner une borne supérieure plus faible vu la largeur des raies de PL (26 meV) et d'absorption (50 meV).

Cette remarque est importante. En effet, dans de nombreuses structures semiconductrices, on constate que l'énergie de recombinaison de la PL est plus faible que l'énergie de la raie d'absorption. Ce décalage de Stokes traduit le fait que la recombinaison radiative a lieu en réalité sur des défauts dans le gap du semiconducteur, tandis que le spectre d'absorption met en jeu les états intrinsèques de la structure (particulièrement sensible à 2D ou 1D à cause de la forme de la densité d'états). L'absorption due aux défauts luminescents n'est

souvent pas visible car ceux-ci sont en trop petit nombre.

Ainsi, l'absence de décalage de Stokes dans nos mesures semblent indiquer que la PL observée sur les échantillons de nanotubes ne provient pas de défauts isolés en faible nombre. Même si on ne peut pas exclure l'hypothèse de défauts peu profonds, ce résultat est cohérent avec l'idée que la PL provient bien de niveaux intrinsèques de la structure de bandes des nanotubes. L'interprétation des résultats dans le cadre défini au premier chapitre s'en trouve ainsi confortée.

2.4 Identification des classes de chiralité

L'usage systématique de la spectroscopie de PL sélective et d'excitation de la PL permet d'associer chaque élément des spectres à une classe de chiralité de nanotube semiconducteur, comme nous allons le voir sur le cas des suspensions de nanotubes HiPco et CoMoCAT.

2.4.1 Identification des classes de chiralités participant au spectre de luminescence des nanotubes HiPco

Nous avons enregistré les spectres de photoluminescence de deux suspensions de nanotubes HiPco (surfactants respectifs SDS et NaCholate) en faisant varier de manière systématique l'énergie d'excitation dans l'intervalle 1,46–1,77 eV (domaine d'accordabilité du jeu de miroirs "standard" du laser Ti :Saphir). L'intensité de PL est mesurée par la photodiode InGaAs étendue entre 0,9 eV et 1,38 eV. La figure 2.4.12 montre l'allure des spectres de PL sous la forme d'une carte sur tout le domaine d'accordabilité du laser. Nous avons ainsi relevés 8 maximums d'intensité de PL quand E_{em} varie entre 0,9 et 1,4 eV et E_{exc} entre 1,46 et 1,77 eV. En suivant l'interprétation présentée dans le premier chapitre, nous les identifions à 8 couples (S_{11}, S_{22}) liées à 8 chiralités de nanotubes semiconducteurs. Le tableau 2.3 regroupe les valeurs mesurées de $(S_{11}$ et $S_{22})$ pour les deux surfactants.

Afin d'identifier les classes de chiralité que l'on observe, nous utilisons la méthode proposée par Bachilo et al. [92]. Cette méthode consiste à placer chaque couple de mesures (S_{11}, S_{22}) sur un graphe portant en abscisse l'énergie d'émission et en ordonnée l'énergie d'excitation, reprenant ainsi la représentation de la figure 1.2.8. A titre d'illustration, on a ainsi représenté sur les figures 2.4.12 et 2.4.13 les points expérimentaux du tableau 2.3. Ces points se distribuent principalement le long de deux types de branches horizontales dans le plan du graphe. L'idée est d'identifier cette distribution au comportement en branches $2n + m = cte$ que nous avons présenté au chapitre 1 comme une conséquence de l'effet de trigonal warping (cf. paragraphe 1.2.4). Il se trouve que les nanotubes observés appartiennent surtout à des branches horizontales, soit $2n + m$ pair.

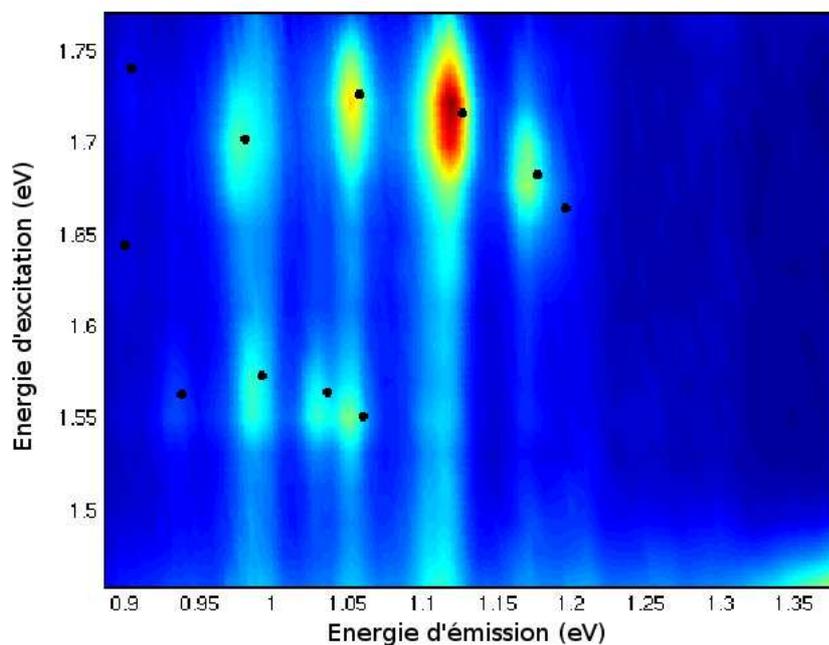


FIG. 2.4.12 – Intensité de PL d'une suspension de nanotubes HiPco/SDS dans le plan Energie d'émission – Energie d'excitation. Le fond est en bleu, et les pics d'intensité sont en rouge. Cercles : positions des résonances avec les indices de chiralité associés selon les formules semi-empiriques de la référence [51].

Max. de la raie S ₁₁ (eV)		Max. de la raie S ₂₂ (eV)		Chiralité
SDS ±2 meV	NaCholate ±2 meV	SDS ±10 meV	NaCholate ±5 meV	
0,936	0,939	1,557	1,542	(9,7)
0,987	0,984	1,563	1,559	(10,5)
1,03	1,026	1,551	1,55	(11,3)
1,051	1,047	1,55	1,543	(12,1)
0,976	0,974	1,699	1,696	(8,7)
1,051	1,049	1,722	1,718	(8,6)
1,118	1,113	1,721	1,71	(9,4)
1,17	1,164	1,677	1,677	(10,2)
–	0,991	–	> 1,78	(9,5), (10,3) ?
–	1,199	–	> 1,78	(7,5)
1,299	1,287	> 1,78	> 1,78	(8,3)
1,349	–	> 1,78	–	(9,1)

TAB. 2.3 – Identification des classes de chiralité visibles dans les suspensions de nanotubes HiPco avec les surfactants SDS et NaCholate.

L'identification de chaque mesure à une classe de chiralité est possible car les énergies de transition et l'effet de trigonal warping peuvent être calculés explicitement en fonction de la chiralité par une méthode liaisons fortes dans la structure électronique à un porteur.

Néanmoins la figure dans le plan ($S_{11}S_{22}$) issue du calcul liaisons fortes ne correspond pas directement aux données expérimentales. D'une part, l'effet de trigonal warping y est nettement sous-estimé : les branches sont expérimentalement plus ouvertes, ce qui est peut-être une traduction des effets excitoniques [7]. Il faut donc déformer la figure issue du calcul. D'autre part, la méthode liaisons fortes ne permet pas de calculer précisément les énergies de transition, et il reste donc une ambiguïté sur la correspondance entre les branches mesurées et calculées. Bachilo et al. ont proposé d'utiliser comme point d'ancrage des séries de mesures supplémentaires par spectroscopie Raman (détermination de l'énergie du mode RBM) [92]. Ils ont pu finalement associer une chiralité aux 30 couples ($S_{11}S_{22}$) de leurs mesures et établir des relations donnant les énergies de transition S_{11} et S_{22} en fonction des indices chiraux (n, m) [51]. Ce sont donc des formules semi-empiriques, mais que nous pourrions directement appliquer dans notre cas, puisqu'elles ont été déterminées sur le même type d'échantillon (nanotubes HiPco en suspension avec un surfactant). La validité de cette méthode d'identification des classes de chiralité a été postérieurement vérifiée, en particulier par des expériences de spectroscopie Raman systématiques [26].

Les valeurs des énergies de transition données par les formules semi-empiriques sont donc reportées, avec les indices (n, m), sur la figure 2.4.13. On constate tout d'abord qu'elles sont tout à fait compatibles avec nos mesures : les résonances qu'on a observées se distribuent en deux branches autour de $S_{22} = 1,55$ eV et $S_{22} = 1,7$ eV respectivement. Nous pouvons donc suivre la référence [51] et attribuer ces deux branches et les sept tubes qui les constituent aux familles $2n + m = 25$ et $2n + m = 22$ respectivement. Le nanotube (8,7) est le seul représentant de la famille $2n + m = 23$ clairement identifié. Nous pouvons donc compléter le tableau 2.3 avec la classe de chiralité de chaque raie.

A haute énergie d'excitation, vers 1,78 eV, les spectres de PL montrent clairement la présence de raies d'émission dues à d'autres nanotubes que ceux identifiés jusqu'à présent. Il s'agit donc sans doute de nanotubes dont la seconde transition S_{22} est située au delà de 1,78 eV, hors du domaine d'accordabilité de notre source. En reportant l'énergie S_{11} de ces raies sur le graphe de la figure 2.4.13 (symboles cerclés) on peut identifier certaines classes de chiralité avec certitude : (7,5), (8,3) et (9,1). Par contre l'identification de la raie à 0,991 eV de la suspension NaCholate est moins assurée : d'après les formules de Weisman et al. les chiralités (9,5) et (10,3) sont susceptibles d'émettre à cette énergie, à quelques 10 meV près. Néanmoins il semble que les valeurs de S_{11} que nous mesurons sur la suspension NaCholate soient quasi systématiquement inférieures de 5 ou 7 meV à celles de Weisman et al. Dans cette hypothèse la chiralité (9,5)

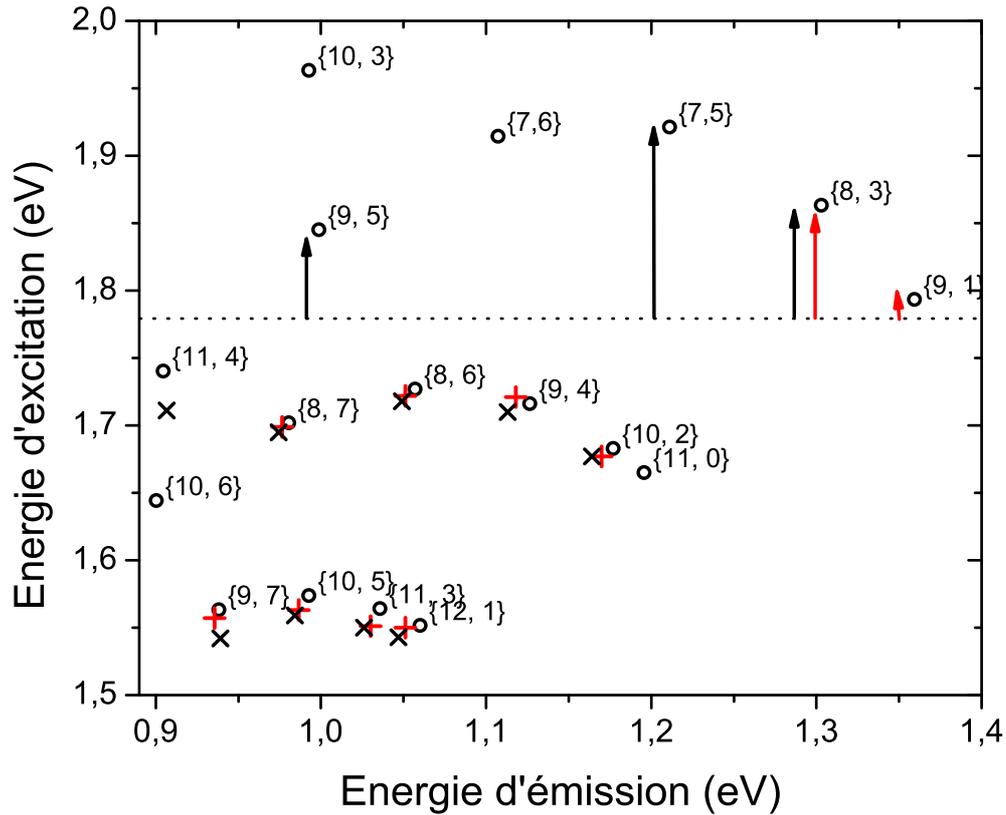


FIG. 2.4.13 – Energie des raies de PL (S_{11}) et de PLE (S_{22}) mesurées sur les suspensions de nanotubes HiPco et placées dans le plan Energie d'émission – Energie d'excitation. Le trait pointillé correspond à l'énergie maximum d'excitation (1,78 eV). 2 types de suspensions : HiPco/SDS (symboles +) et HiPco/NaCholate (symboles \times). Les flèches (grises pour SDS, noires pour NaCholate) marquent la position des raies de PL dont la résonance S_{22} est plus grande que 1,78 eV et n'a donc pas pu être mesurée (cf. tableau 2.3). Cercles : positions des résonances avec les indices de chiralité associés selon les formules semi-empiriques de la référence [51].

est la plus probable pour la raie à 0,991 eV.

Il est ainsi possible d'interpréter tous les détails des spectres de PL. A titre d'illustration nous l'avons fait de manière précise pour deux énergies d'excitation caractéristiques 1,55 et 1,7 eV. Sur les spectres de la figure 2.4.14 on remarque de nombreuses raies clairement définies mais aussi des épaulements, signes de la contribution de raies de luminescence moins intenses et proches en énergie des raies principales. Un tableau sous cette même figure récapitule l'attribution de ces éléments qui demande une analyse minutieuse des spectres de PL et de PLE.

L'exemple suivant illustre cette nécessité de coupler PL et PLE. Une raie est bien visible vers 1,046 eV sur le spectre de PL des nanotubes quand $E_{exc} = 1,55$ eV, mais aussi quand $E_{exc} = 1,7$ eV. Cependant le spectre de PLE complet (figure 2.4.15 gauche) montre qu'il s'agit de deux maximums distincts, et donc qu'il s'agit en fait de la réponse de 2 chiralités distinctes, en l'occurrence (8,6) et (12,1).

Excitation hors et en résonance avec S_{22}

Une difficulté supplémentaire dans l'interprétation des spectres de PL d'ensembles de nanotubes provient de ce que l'intensité de PL d'une chiralité peut être importante même si l'excitation se fait tout à fait hors de sa résonance S_{22} . Ceci est dû au continuum existant dans chaque bande, aux "side bands" de phonons ou peut-être au transfert de l'excitation entre nanotubes de chiralités différentes. La raie de PL des nanotubes (7,5) est ainsi visible vers $E_{em} = 1,2$ eV dans la suspension HiPco/NaCholate sur tout l'intervalle d'excitation exploré comme on le voit sur la figure 2.4.14, alors que leur résonance S_{22} a été mesurée à plus de 1,9 eV par Weisman et al. Le spectre de PLE correspondant (figure 2.4.15 droite) montre que l'intensité de PL de cette raie est toujours assez importante. Elle augmente lorsque l'énergie d'excitation s'élève et se rapproche de 1,8 eV, ce qui nous permet d'ailleurs d'être sûr de l'attribution. En fait, le spectre de PLE nous montre qu'à $E_{em} = 1,2$ eV deux autres chiralités sont visibles en plus des (7,5). Le maximum à 1,677 eV du spectre de PLE est liée aux (10,2) dont l'émission est centrée sur 1,162 eV, donc toujours visible 38 meV plus haut à cause de la largeur de la raie. Le spectre de PLE à 1,2 eV présente un autre maximum très proche du précédent que nous attribuons à la chiralité (11,0). C'est la seule chiralité de la famille $2n + m = 22$ qui ne soit pas résolue sur nos spectres, à cause sans doute de sa faible intensité relative et sa trop grande proximité avec la raie (10,2). L'intensité réduite de cette raie peut être due à une faible abondance relative des nanotubes (10,2) ou à une faible force d'oscillateur de la transition.

De manière plus générale, on constate que la seconde transition S_{22} d'une classe de chiralité donnée est loin de dominer absolument le spectre de PLE obtenu à l'énergie d'émission de cette chiralité. Comme on l'a déjà remarqué

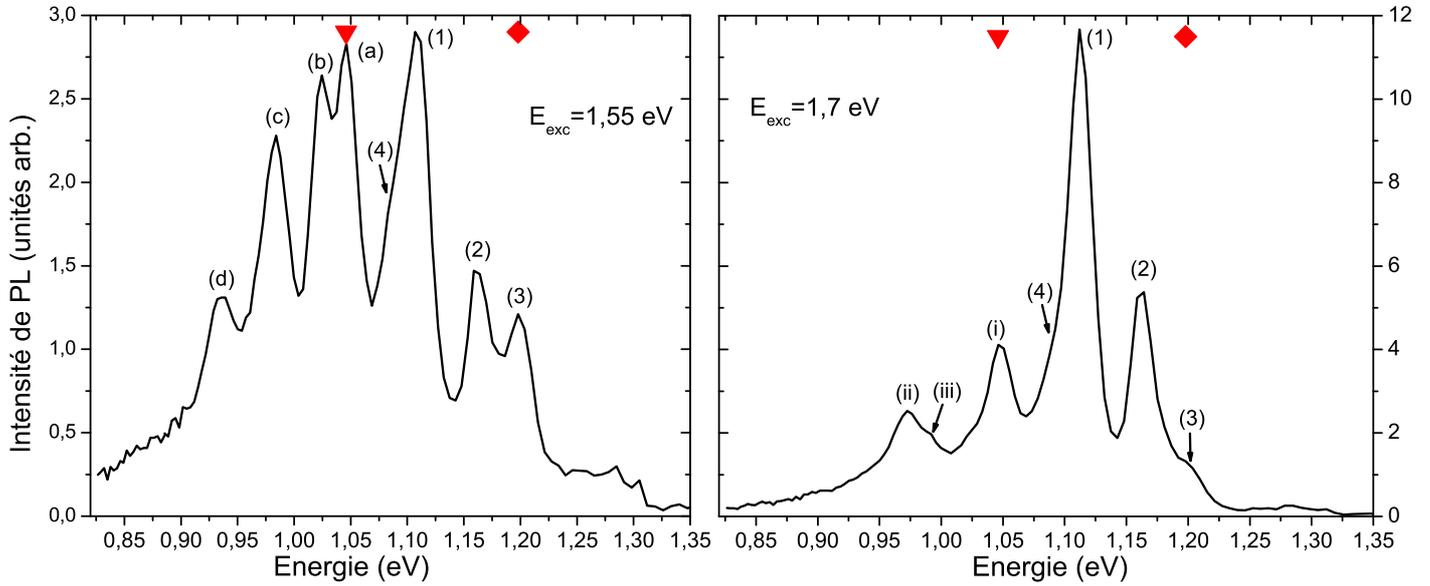


FIG. 2.4.14 – Spectres de PL d’une suspension de nanotubes HiPco/NaCholate pour deux énergies d’excitation : 1,55 eV (à gauche) et 1,7 eV (à droite). La puissance incidente est la même pour les deux spectres (50 mW). Détecteur : photodiode InGaAs étendue. Voir le texte et le tableau ci-dessous pour l’interprétation des différentes raies et épaulements en termes de classes de chiralité.

Numéro de la raie	Indices de chiralité
excitation à 1,55 et 1,7 eV	
(1)	(9,4)
(2)	(10,2)
(3)	(7,5)
(4)	(9,2) [ou (7,6) ?]
excitation à 1,55 eV	
(a)	(12,1)
(b)	(11,3)
(c)	(10,5)
(d)	(9,7)
excitation à 1,7 eV	
(i)	(8,6)
(ii)	(8,7)
(iii)	(9,5) [ou (10,3) ?]

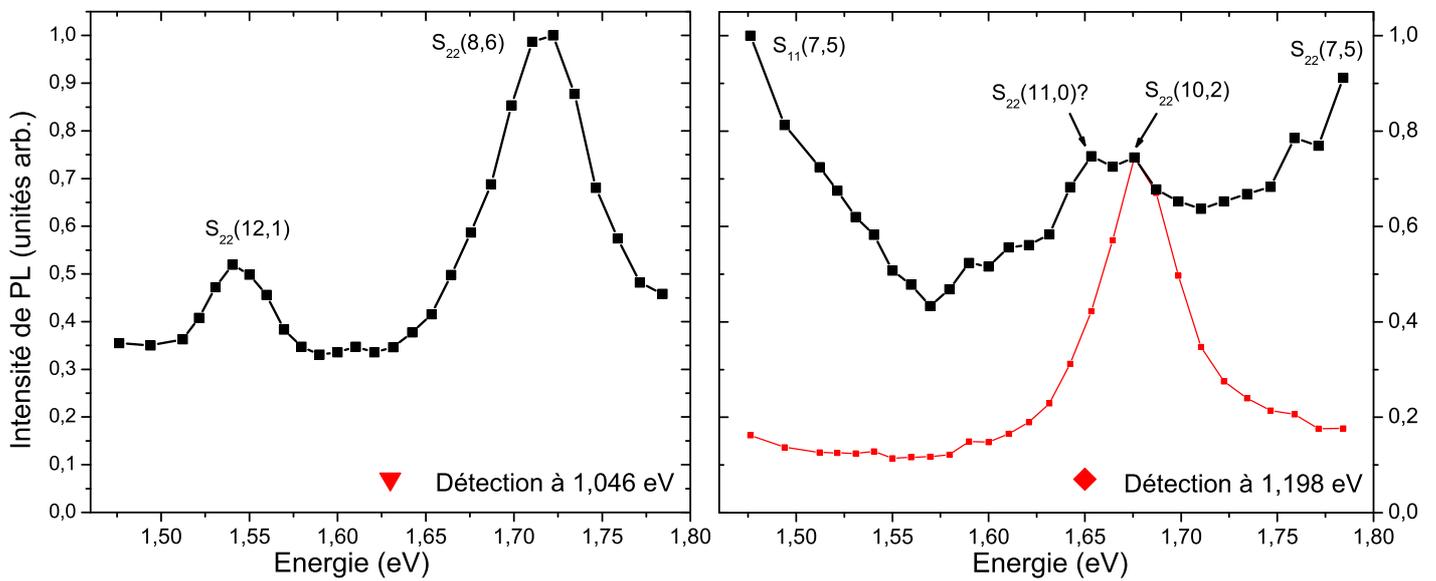


FIG. 2.4.15 – Spectres de PLE d’une suspension de nanotubes HiPco/NaCholate à deux énergies de détection : 1,046 eV (à gauche) et 1,198 eV (à droite). La puissance incidente est 50 mW à toutes les énergies d’excitation. Détecteur : photodiode InGaAs étendue. Au spectre à 1,198 eV on a superposé en gris le spectre de PLE obtenu à 1,162 eV, au niveau du maximum d’émission de la chiralité (10,2).

au paragraphe 2.3.3, le contraste en PLE de la raie S_{22} est de 5 au plus dans nos échantillons. Ainsi, l'absorption à une énergie plus basse que S_{22} est en particulier loin d'être négligeable. Elle est due en partie aux états de haute énergie de la première transition S_{11} , que ce soient le continuum des états non liés ou les excitons de nombre quantique principal supérieur à 1. Cette composante de l'absorption est par exemple visible sur le spectre de PLE de droite de la figure 2.4.15 à $E_{exc} < 1,55$ eV. De plus s'ajoute un fond peu structuré lié à l'émission d'autres classes de chiralité que celle que l'on considère.

2.4.2 Classes de chiralités luminescentes des nanotubes CoMoCAT

La même méthode permet de comprendre les spectres de photoluminescence des suspensions de nanotubes CoMoCAT. La figure 2.4.16 présente deux spectres de PL d'une suspension CoMoCAT/NaCholate et les deux spectres correspondants sur HiPco/NaCholate. On constate que de nombreuses raies sont communes aux deux types de nanotubes, ce qui facilite l'identification des classes de chiralité.

Le fait que les spectres de PL des HiPco et des CoMoCAT sont différents pour une même énergie d'excitation traduit avant tout la différence de la composition de l'échantillon. L'intensité de la raie de PL d'une chiralité donnée dans un échantillon dépend en effet du coefficient d'absorption, du rendement de PL (i.e. le rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés, en relation avec les processus de recombinaison non radiatifs) et bien sûr du nombre de nanotubes visibles. Si le coefficient d'absorption est très certainement une grandeur intrinsèque aux nanotubes d'une chiralité donnée, les résultats du chapitre 3 montrent que le rendement de PL est sans doute liée à un paramètre extrinsèque (peut-être l'état d'agrégation des nanotubes) potentiellement variable d'un type d'échantillon à l'autre. Cependant, les échantillons subissent tous le même protocole de préparation, et il paraît donc raisonnable de considérer que le rendement de PL pour une chiralité donnée est très proche entre échantillons HiPco et CoMoCAT. D'ailleurs, les spectres à basse énergie (autour de 1 eV) des suspensions HiPco et CoMoCAT de la figure 2.4.16 présentent des niveaux de signaux de PL tout à fait comparables pour plusieurs chiralités.

La différence principale entre les spectres de PL des nanotubes HiPco et CoMoCAT se trouve à haute énergie, au delà de 1,2 eV, et on l'attribue donc essentiellement aux abondances relatives des classes de chiralité. Il apparaît donc que parmi les nanotubes CoMoCAT on trouve davantage de tubes de petit diamètre que dans les HiPco, ce qui confirme nos conclusions faites à partir des spectres d'absorption. La PL des nanotubes (6,5) (diamètre 0,757 nm) est particulièrement intense alors qu'on ne l'a jamais observée dans les HiPco. De même, la chiralité (9,1) (diamètre 0,757 nm aussi) est bien mieux visible sur les CoMoCAT.

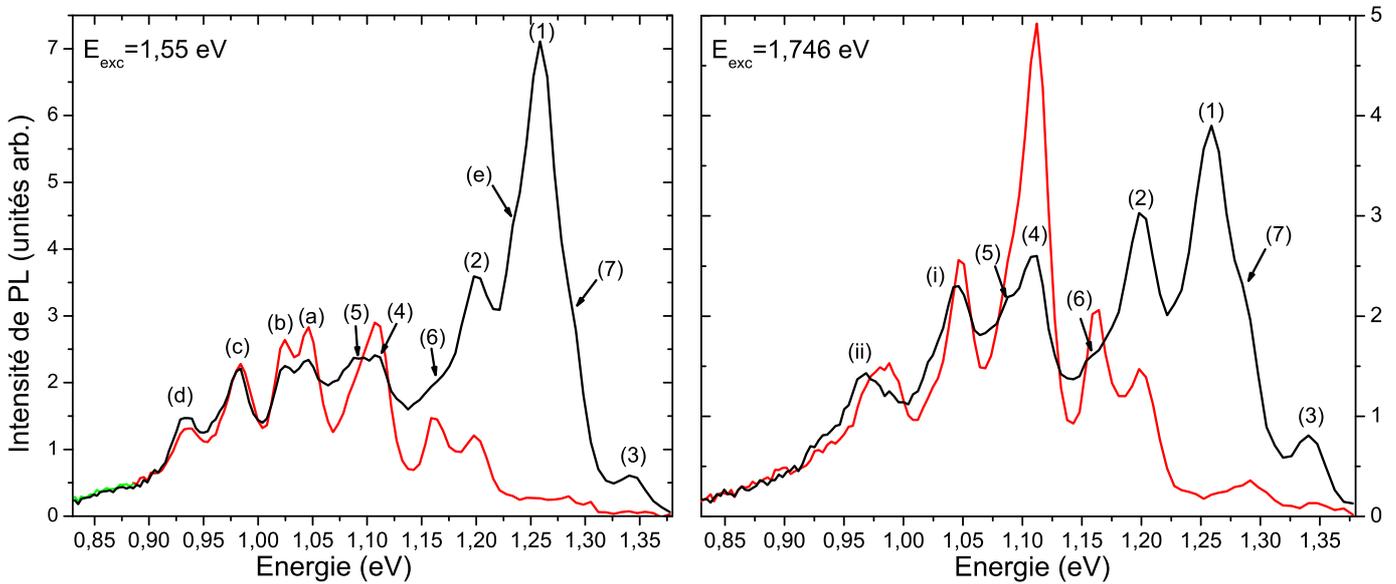


FIG. 2.4.16 – Spectres de PL d’une suspension de nanotubes CoMo-CAT/NaCholate pour deux énergies d’excitation (en noir) : 1,55 eV (à gauche) et 1,746 eV (à droite). La puissance incidente est la même pour les deux spectres (50 mW). En gris, spectres obtenus dans les mêmes conditions d’une suspension de HiPco/NaCholate préparée avec le même protocole et la même concentration massique initiale. Détecteur : photodiode InGaAs étendue. Voir le texte et le tableau ci-dessous pour l’interprétation des différentes raies et épaulements en termes de classes de chiralité.

Numéro de la raie	Indices de chiralité
visibles avec excitation à 1,55 et 1,746 eV	
(1)	(6,5)
(2)	(7,5)
(3)	(9,1)
(4)	(9,4)
(5)	(9,2) [ou (7,6) ?]
(6)	(10,2)
(7)	(8,3)
visibles avec excitation à 1,55 eV	
(a)	(12,1)
(b)	(11,3)
(c)	(10,5)
(d)	(9,7)
(e)	(7,3)
visibles avec excitation à 1,746 eV	
(i)	(8,6)
(ii)	(8,7)

Les échantillons de nanotubes CoMoCAT ont donc un grand intérêt du point de vue expérimental : ils présentent de la luminescence au dessus de 1,2 eV, dans un domaine où l'on peut utiliser des photodétecteurs silicium (le gap du silicium est 1,12 eV). Or ces derniers peuvent avoir aisément un niveau de bruit bien plus faible que les photodiodes InGaAs. Dans les expériences de PL de nanotubes uniques qui se font avec une photodiode silicium très bas bruit en mode comptage de photons, nous avons ainsi observé des nanotubes CoMoCAT plutôt que des nanotubes HiPco.

2.5 Propriétés optiques des échantillons de nanotubes en matrice de gélatine

Dans cette partie nous allons étudier plus spécifiquement les caractéristiques de la luminescence des nanotubes en matrice de gélatine. Il est en particulier intéressant de comparer les raies de luminescence sur les gels avec celles obtenues sur les suspensions : c'est une illustration de l'influence importante de l'environnement sur les propriétés optiques des nanotubes. D'autre part, la bonne tenue des gels nous a permis d'obtenir l'évolution avec la température (entre 9 et 300 K) des spectres de PL des nanotubes dans cet environnement particulier. L'énergie des raies présente un comportement intéressant avec la température, dépendant de la chiralité, que nous interprétons comme une conséquence de contraintes mécaniques sur les nanotubes.

2.5.1 Influence de l'environnement

Nous avons observé les propriétés de luminescence des échantillons de nanotubes dans la gélatine de la même manière que celles des suspensions. Par des expériences de PL sélective il est possible comme sur les suspensions d'identifier plusieurs classes de chiralité liées aux raies S_{11} et S_{22} que l'on observe.

La figure 2.5.17 est une illustration des spectres de PL des gels de nanotubes HiPco à température ambiante, à diverses énergies d'excitation. La comparaison entre les spectres de ce gel et celui de la suspension à l'origine du gel (figure 2.3.10) montre tout d'abord une allure générale semblable : on reconnaît en particulier les raies correspondant aux nanotubes de la branche $2n + m = 22$ toujours bien visibles sur les HiPco. On constate un élargissement net des raies de PL dans le gel : les raies S_{11} mesurées les plus étroites ont une largeur à mi-hauteur de 43 meV, à comparer à 26 meV sur les suspensions. Cet élargissement s'accompagne d'un contraste moins élevé sur les raies de PL dans les gels que dans les suspensions : c'est sans doute en partie dû à un chevauchement plus important des pieds des différentes raies en PL. Par contre, en PLE, la largeur des raies S_{22} est comparable dans les deux environnements.

D'autre part, on constate que les spectres de PL ne sont pas identiques d'un point à l'autre de l'échantillon solide : la largeur d'une même raie de PL peut varier fortement au sein d'un même échantillon (de 43 à 57 meV par exemple). L'ordre de grandeur de l'échelle spatiale de variation est 1 mm. De même, le rapport des intensités de PL de deux chiralités peut varier de plus de 10% d'un point à un autre. Ce problème d'inhomogénéité des échantillons solides est sans aucun doute lié au protocole de préparation des gels déposés (mélange imparfait de la suspension de nanotubes et de la gélatine, inhomogénéité créée lors du processus de refroidissement et de séchage du gel).

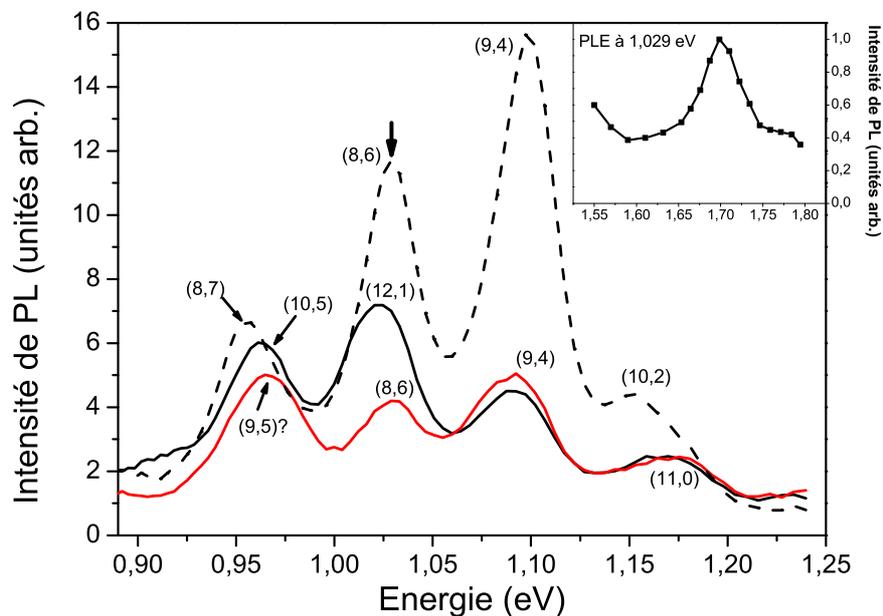


FIG. 2.5.17 – Spectres de PL d'un échantillon de nanotubes HiPco en matrice de gélatine à température ambiante. Energies d'excitation : 1,55 eV (trait plein noir), 1,7 eV (trait pointillé) et 1,79 eV (trait gris). Puissance incidente : 20 mW. Chaque raie d'émission est associée à une classe de chiralité. En insert : spectre de PLE obtenu en détectant la PL à 1,029 eV. La raie S_{22} mise en évidence correspond aux tubes (8,6).

Décalage vers le rouge des raies dans un gel

L'élargissement des raies de PL lors du passage de la suspension au gel s'accompagne d'un décalage vers le rouge important des raies S_{11} et S_{22} , de l'ordre de la vingtaine de meV pour les unes comme pour les autres. Le tableau 2.4

Chiralité	Energie des raies, T=300 K		$E_{\text{gel}} - E_{\text{suspension}}$	
	S_{11} (eV) ± 2 meV	S_{22} (eV) ± 5 meV	ΔS_{11} (meV) ± 4 meV	ΔS_{22} (meV) ± 10 meV
(8,6)	1,029	1,699	-22	-23
(9,4)	1,099	1,699	-19	-22
(10,2)	1,153	1,665	-17	-12
(11,0)	1,175	1,653	-	-
(8,7)	0,956	1,689	-20	-10
(10,5)	0,963	< 1, 55	-24	-
(12,1) [ou (11,3) ?]	1,024	< 1, 55	-27	-

TAB. 2.4 – Comparaison des énergies S_{11} et S_{22} de quelques chiralités de nanotubes HiPco dans deux environnements différents : en suspension aqueuse dans des micelles de SDS et en matrice solide de gélatine.

récapitule les valeurs mesurées de ce décalage $E_{\text{gel}} - E_{\text{suspension}}$ pour différentes chiralités. Il n'apparaît pas de structure particulière dans la dépendance en fonction de la chiralité, du moins dans la mesure des incertitudes expérimentales et de la largeur des raies ; il semble au contraire que les énergies de transition subissent un décalage en bloc.

Comme pour les autres effets liés à la modification de l'environnement des nanotubes, on remarque que la valeur du décalage vers le rouge peut varier d'un point à l'autre de l'échantillon. Des mesures sur un autre point de l'échantillon que celui du tableau 2.4 donnent des valeurs de décalage plus petites de 5 meV environ en valeur absolue. Cela concerne de la même manière toutes les chiralités, ce qui est cohérent avec l'image d'un décalage indépendant de la chiralité.

Il apparaît donc que le décalage vers le rouge des transitions S_{11} et S_{22} visibles en PL est liée au changement d'environnement des nanotubes. Un phénomène qui paraît très proche a été précédemment observé par deux équipes qui ont comparé la PL d'échantillons de nanotubes en suspension dans le SDS (HiPco semblables aux nôtres) et la PL de nanotubes de même chiralité suspendus dans l'air [93, 78]. Ces équipes ont utilisé des méthodes de croissance CVD in situ pour obtenir des nanotubes suspendus soit entre des piliers recouverts de catalyseur gravés sur un substrat de silice [93], soit au dessus de tranchées dans un substrat de quartz [78]. Dans ces conditions, le couplage des nanotubes avec l'environnement est suffisamment faible pour qu'ils présentent de la luminescence sans traitement chimique supplémentaire.

En observant en particulier des chiralités appartenant aux familles $2n + m = 25, 26$ et 27 , Lefebvre et al. ont constaté un décalage vers le rouge dû au passage

en suspension. Il vaut en moyenne 28 meV sur S_{11} (avec des variations entre 19 et 37 meV) et 16 meV sur S_{22} (variations entre 7 et 28 meV) [93]. L'autre équipe a observé des valeurs similaires

Il est clair que les perturbations introduites par l'environnement sont plus importantes pour des nanotubes entourés par des molécules de surfactant que pour les nanotubes suspendus dans l'air. Ainsi, un plus grand couplage avec l'environnement s'accompagne d'un décalage vers le rouge des transitions. Dans notre propre expérience, l'influence de l'environnement est sans doute plus grande encore dans les échantillons en matrice solide que dans les suspensions, et un décalage vers le rouge de même origine intervient entre ces deux types d'échantillons.

Interprétation en terme d'effets excitoniques

Quelle peut être la nature de l'influence de l'environnement sur les porteurs dans les nanotubes? Comme on l'a vu au premier chapitre, les transitions S_{11} et S_{22} dans les nanotubes de carbone sont de nature excitonique. L'énergie des niveaux excités dépend donc de l'interaction coulombienne entre les porteurs. Dans les études théoriques calculant les propriétés des excitons dans les nanotubes, on prend en compte le couplage de l'exciton à l'environnement à travers une constante diélectrique effective κ qui modifie la force de l'interaction coulombienne par écrantage diélectrique [61, 65, 60, 66]. Comme on l'a vu dans le paragraphe 1.3.2 du chapitre 1, ces calculs démontrent que l'énergie des excitons dans les nanotubes de carbone est particulièrement sensible à l'écrantage dû à l'environnement.

Dans ce cadre général, nous pouvons donner une interprétation du décalage vers le rouge que nous avons mesuré en comparant les suspensions et les gels. A cause de l'arrangement des molécules dans les échantillons solides, la constante diélectrique effective vue par les porteurs dans les nanotubes est plus importante dans les gels. L'interaction coulombienne est donc davantage écrantée. Nous avons vu au premier chapitre que l'interaction coulombienne fait intervenir deux termes : un terme attractif auquel correspond l'énergie de liaison de l'exciton, et un terme répulsif (terme d'échange) qui conduit à une augmentation du gap par rapport à la structure de bandes à une particule. T. Ando a montré que ces deux termes agissent de manière antagoniste sur l'énergie des niveaux excitoniques lorsque la force de l'interaction coulombienne diminue : l'énergie de liaison diminue (déplacement vers le bleu de l'exciton), et le gap aussi (déplacement vers le rouge) [34]. Dans les nanotubes de carbone c'est en fait le terme d'échange qui l'emporte : il en résulte *un déplacement vers le rouge de l'énergie du niveau excitonique lorsque l'interaction coulombienne est davantage écrantée.*

Largeur des raies de PL

Comme on l'a dit, le passage de la suspension au gel s'accompagne d'un élargissement des raies de PL (typiquement de 26 à 43 meV à température ambiante). Ce phénomène semble indépendant du décalage vers le rouge. Dans le cas de plusieurs raies un décalage vers le rouge plus faible s'accompagne d'un élargissement plus grand des raies de PL : il n'y a donc pas de corrélation entre l'intensité du décalage vers le rouge et l'élargissement des raies.

Un élargissement thermique ne peut en effet pas expliquer une largeur de raie aussi grande que 40 meV (la température ambiante correspond à 25 meV environ). Il paraît donc très vraisemblable que la largeur de la raie de PL d'ensemble de nanotubes dans le gel soit de nature inhomogène : la réponse d'une chiralité de l'ensemble des nanotubes est formée par la superposition des nombreuses raies de PL des tubes individuels qui ne sont pas centrées à la même énergie. La largeur de la raie de PL des nanotubes individuels à 300 K a été mesurée par plusieurs équipes sur des nanotubes uniques dans différents environnements : 10 meV sur des nanotubes suspendus entre des plots (référence [30]), entre 10 et 15 meV sur des tubes préparés en suspension de SDS dispersés sur un substrat (référence [87]). Sur ce dernier type d'échantillon, une autre équipe a mesuré une largeur individuelle de 23 meV, correspondant à la température et à la largeur des raies d'ensembles en suspension [82]. Certes, ces mesures sont relativement dispersées (la question du contrôle effectif de l'environnement des nanotubes se pose à nouveau) et aucune n'a été faite dans un gel ; mais elles indiquent en tout cas que le passage de la suspension au gel s'accompagne très certainement d'une augmentation de l'inhomogénéité des énergies de PL des nanotubes individuels au sein d'une même chiralité. On peut penser que dans un échantillon solide l'inhomogénéité des configurations environnementales microscopiques des nanotubes est plus grande.

Les mesures de spectres de PL sur des nanotubes uniques, auxquelles la toute dernière partie de ce chapitre est consacrée, confirment l'idée d'élargissement inhomogène des raies de PL d'ensemble dans un gel.

2.5.2 Effet de la température sur la longueur d'onde des raies

En plaçant les échantillons de nanotubes de carbone en matrice solide dans un cryostat à circulation d'hélium, nous avons pu effectuer des mesures spectroscopiques sur toute la plage de température entre 9 K et la température ambiante. Pour assurer un contrôle optimal de la température, le gel qui constitue l'échantillon est déposé directement sur le doigt froid en cuivre du cryostat. Même portés à des températures cryogéniques, les échantillons en gélatine ne semblent pas se dégrader : après quelques cycles de descente et de remontée en température

ils présentent à température ambiante toujours le même niveau de signal.

La figure 2.5.18 permet de comparer les spectres de PL obtenus sur un gel à haute et basse température. Dans ce qui va suivre, nous allons discuter de l'évolution de l'énergie des transitions avec la température T . Nous verrons dans le troisième chapitre les variations de l'intensité des raies de PL avec T .

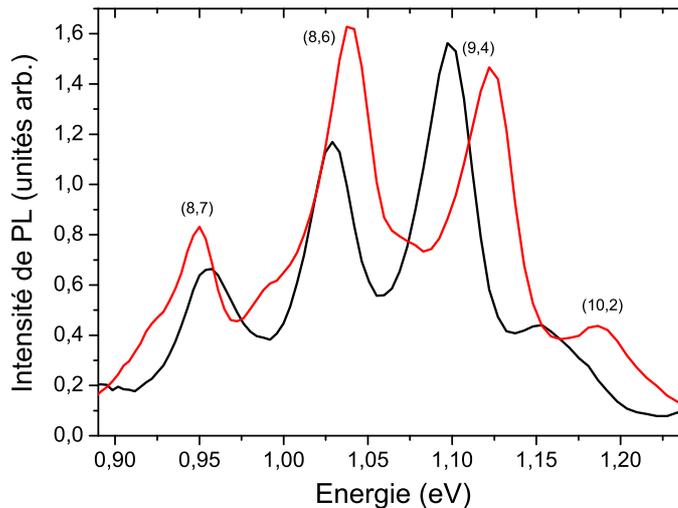


FIG. 2.5.18 – Spectres de PL d'un échantillon de nanotubes HiPco en matrice de gélatine à 300 K (trait noir) et à 9 K (trait gris). $E_{exc} = 1,7$ eV.

Nous constatons sur la figure 2.5.18 que certaines raies subissent un décalage vers le rouge quand la température augmente entre 8,5 K et 300 K (chiralités (8,6), (9,4) et (10,2)) tandis que la chiralité (8,7) présente un décalage vers le bleu très net. Le tracé de ces décalages en fonction de T (figure 2.5.19) montre que l'essentiel des déplacements a lieu entre 100 K et la température ambiante. Ils sont réversibles et reproductibles pendant plusieurs cycles en température.

Le tableau 2.5 récapitule l'amplitude des déplacements de l'énergie des transitions S_{11} et S_{22} en fonction de T que nous avons déterminés sur les classes de chiralités identifiées avec certitude dans les échantillons de nanotubes HiPco. Les chiralités sont regroupées par familles $2n + m = \text{constante}$. On remarque ici un comportement avec la température lié à la chiralité, contrairement au décalage vers le rouge en bloc observé entre les suspensions et les gels : l'écart d'énergie $\Delta S_{11} = S_{11}(300K) - S_{11}(9K)$ pour la première transition est négatif pour les familles $2n + m = 22$ et 25 et positif pour la famille $2n + m = 23$. Au sein de la famille $2n + m = 22$, ΔS_{11} augmente en valeur absolue quand l'angle chiral du nanotube décroît, tandis que ΔS_{22} , le déplacement de la seconde transition, suit le comportement inverse avec un signe opposé.

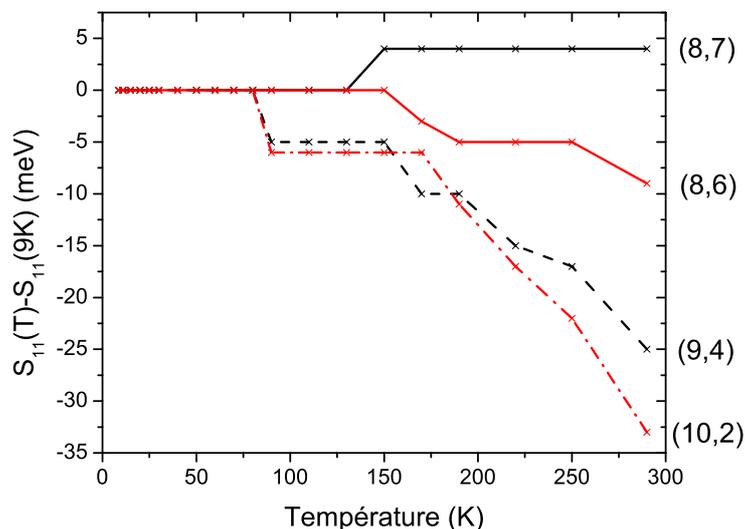


FIG. 2.5.19 – Evolution de l'énergie de raies de PL avec la température (incertitude de la mesure spectroscopique : ± 2 meV). Echantillon : nanotubes HiPco en matrice de gélatine.

La chiralité (8,7) n'est pas la seule où l'on a mesuré $\Delta S_{11} > 0$: c'est aussi le cas de la chiralité (9,5) (même famille $2n + m = 23$) et de la chiralité (6,5) dans les nanotubes CoMoCAT. Malheureusement pour ces deux dernières chiralités ΔS_{11} ne peut pas être déterminé très précisément, à cause de la présence d'autres raies à proximité.

L'interprétation de ces déplacements des raies avec la température fait manifestement intervenir des mécanismes différents de ceux invoqués lors de la comparaison entre gels et suspensions à cause de leur dépendance forte avec la chiralité. Si l'on admet que l'environnement diélectrique des nanotubes dans la gélatine reste inchangé quand la température diminue, quels facteurs peuvent modifier l'énergie des transitions? On peut distinguer les effets intrinsèques aux nanotubes de ceux liés à l'environnement, autres que l'écrantage diélectrique.

Dans les semiconducteurs, l'énergie du gap présente habituellement une décroissance monotone avec la température qui est non linéaire à basse T et linéaire à T suffisamment grande [45]. La température agit en fait de deux manières sur l'énergie du gap : d'une part la dilatation thermique modifie les paramètres géométriques de la structure cristalline; d'autre part, l'interaction entre les électrons et les phonons dépend de la température, ce qui a pour

Chiralité	θ (deg)	T = 300 K		T = 8 K		$E_{300\text{ K}} - E_{9\text{ K}}$ (meV)	
		S_{11} (eV) ± 2 meV	S_{22} (eV) ± 5 meV	S_{11} (eV) ± 2 meV	S_{22} (eV) ± 5 meV	ΔS_{11} ± 4 meV	ΔS_{22} ± 10 meV
$2n + m = 22, \nu = 2$							
(8,6)	25,3	1,029	1,699	1,04	1,699	-11	0
(9,4)	17,5	1,099	1,699	1,126	1,684	-27	15
(10,2)	8,9	1,153	1,665	1,192	1,639	-39	26
(11,0)	0	1,175	1,653	-	1,61	-	43
$2n + m = 23, \nu = 1$							
(8,7)	27,8	0,956	1,689	0,949	1,683	7	6
$2n + m = 25, \nu = 2$							
(10,5)	19,1	0,963	< 1, 55	0,991	< 1, 55	-28	-

TAB. 2.5 – Evolution de l'énergie des raies S_{11} et S_{22} en fonction de la température pour les classes de chiralités de nanotubes HiPco identifiées sans ambiguïté en matrice de gélatine. Les chiralités sont regroupées par familles $2n + m = \text{cte}$.

conséquence une renormalisation du gap. Une étude théorique semble indiquer que dans les nanotubes de carbone ces effets se traduiraient par une diminution de l'énergie du gap S_{11} entre 10 et 300 K de l'ordre de 10 meV quelle que soit la chiralité (pour un diamètre voisin de 1 nm) [94]. D'un point de vue expérimental, Lefebvre et al. ont pu faire cette mesure sur leurs échantillons de nanotubes suspendus entre des piliers, c'est-à-dire dans des conditions sans doute assez proches de l'idéal du nanotube isolé dans le vide [77]. Sur les chiralités étudiées, (7,5), (7,6), (11,3), (9,7) et (9,8), ils constatent que $\Delta S_{11} = S_{11}(300\text{K}) - S_{11}(9\text{K})$ est négatif d'amplitude comprise entre quelques meV et 10 meV au maximum. Il est clair que ces résultats ne correspondent pas à nos propres observations sur les échantillons de nanotubes en matrice solide et en particulier au changement de signe de ΔS_{11} dans le cas de certaines chiralités.

Il faut sans doute faire à nouveau intervenir l'environnement des nanotubes, mais cette fois-ci en réalisant que nos échantillons solides sont en fait des composites gélatine-nanotubes, contenant même vraisemblablement encore une grande quantité d'eau. Le coefficient de dilatation thermique de la matrice est certainement différent de celui des nanotubes de sorte que ceux-ci subissent des contraintes mécaniques lorsque la température diminue. Cette interprétation a été retenue dans le cas de plusieurs expériences similaires à la nôtre, l'échantillon solide étant soit une matrice de polymère, soit directement obtenu en solidifiant en glace une suspension de nanotubes [83, 86, 95]. Elle s'appuie sur un calcul de l'influence d'une contrainte mécanique axiale sur la structure de bandes à une particule d'un nanotube [96], dont le résultat se résume ainsi :

- ΔS_{11} est positif pour les nanotubes vérifiant $\nu = (n - m) \bmod 3 = 1$ et négatif pour ceux vérifiant $\nu = (n - m) \bmod 3 = 2$;

- $|\Delta S_{11}|$ est proportionnel à $\cos(3\theta)$, c'est-à-dire que $|\Delta S_{11}|$ croît quand l'angle chiral θ décroît ;
- ΔS_{11} et ΔS_{22} ont des signes opposés.

Ce comportement est à relier à l'effet de trigonal warping présenté au premier chapitre ; les classes de chiralités se répartissent en deux catégories selon la valeur de $\nu = (n - m) \bmod 3$.

Les caractéristiques calculées de l'effet de contrainte sont tout à fait en accord avec nos résultats expérimentaux (cf. tableau 2.5). Elles sont cohérentes avec la valeur positive de ΔS_{11} mesurée dans le cas des nanotubes (8,7), (9,5) et (6,5), seules chiralités ici vérifiant $\nu = 1$. Ce remarquable accord vient conforter la validité de la procédure d'identification des chiralités à partir des raies de PL proposée par Weisman et al. [86]. Quantitativement, la figure 2.5.20 met en évidence très clairement la variation linéaire de ΔS_{11} avec $\cos(3\theta)$.

Dans ce cadre, on peut estimer la valeur de contrainte mécanique subie par les nanotubes à basse température : $\Delta S_{11} = 30$ meV correspondrait à une déformation de 0,25%, soit une contrainte axiale de 2,5 GPa en prenant la valeur de 1 TPa pour le module d'Young axial d'un nanotube [83]. Notons qu'il s'agit sans doute d'une valeur moyenne de la contrainte puisque la mesure a été faite sur un ensemble macroscopique de nanotubes.

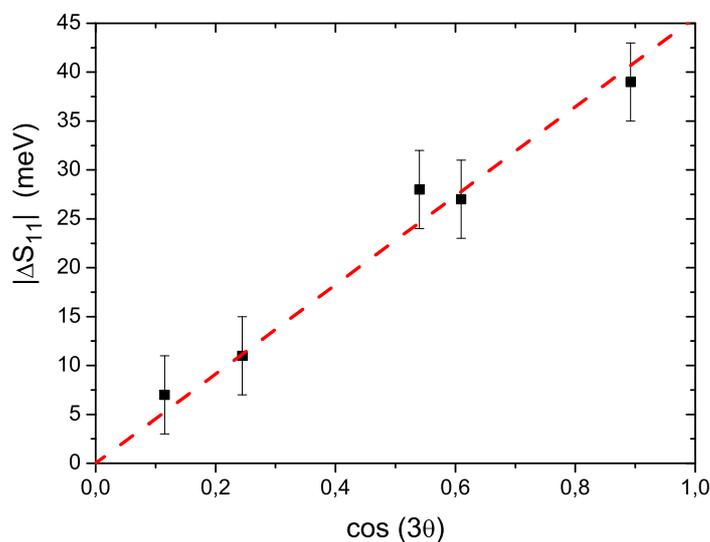


FIG. 2.5.20 – Déplacement mesuré de l'énergie de la transition S_{11} entre 9 K et 300 K en fonction de l'angle chiral θ , pour différentes chiralités des nanotubes HiPco.

2.6 Spectroscopie de PL de nanotubes uniques

La spectroscopie de molécule unique constitue un saut quantitatif et qualitatif important. Elle permet de s'affranchir de l'effet de moyenne de la spectroscopie d'ensemble : ainsi, dans les expériences précédentes, le signal de PL est vraisemblablement celui de plus de 10^9 nanotubes pour chaque chiralité. Le passage à l'objet unique supprime cette moyenne ; le nanotube observé a donc, par exemple, une chiralité bien définie (plus besoin de PL sélective). On peut ainsi explorer l'inhomogénéité de l'échantillon. En outre, il est alors possible d'observer de nouveaux effets caractéristiques de certains systèmes de molécules uniques. Sur certains nanotubes, nous avons ainsi mesuré du clignotement de la PL, ainsi que des déplacements de l'énergie de la raie de PL au cours du temps.

Pour pouvoir observer la luminescence d'un nanotube unique, nous avons développé un dispositif de microscopie adapté (montage de photoluminescence en géométrie confocale) ainsi qu'une technique permettant d'obtenir des échantillons suffisamment peu denses pour qu'un seul nanotube se trouve sous le spot du microscope. Il s'agit d'une technique optique en champ lointain.

2.6.1 Préparation des échantillons dilués

L'objectif est de produire sur un substrat de quartz un film contenant des nanotubes avec une densité surfacique inférieure à un nanotube isolé par μm^2 .

Le matériau initial est une suspension de nanotubes CoMoCAT isolés (surfactant : SDS) préparés selon le protocole présenté dans le paragraphe 2.2. Le choix s'est porté sur les CoMoCAT à cause de la présence de chiralité qui luminescent à une énergie supérieure à 1,25 eV, en particulier (6,5), (8,3) et (9,1). Ces longueurs d'onde sont compatibles avec notre photodétecteur Si bas bruit.

La suspension est d'abord diluée 10 fois, à concentration de surfactant constante. On procède ensuite comme pour les échantillons macroscopiques en matrice solide : de la gélatine est incorporée dans la suspension à 70°C . Avant le refroidissement du mélange, on dépose une goutte sur un substrat de quartz. Le film est créé par spin-coating. Vitesse de rotation : 8000 tr/min, accélération : 5000 tr/min/s, pendant 30 s.

Le film ainsi obtenu a une épaisseur de l'ordre du micron. Cette taille est grande devant la longueur typique d'un nanotube, qui plutôt de l'ordre de 100 nm. En conséquence, les nanotubes uniques peuvent vraisemblablement se trouver dans n'importe quelle orientation spatiale par rapport au plan du substrat. Or le laser d'excitation est polarisé dans ce plan, et on sait que la section efficace d'absorption d'un nanotube est maximale pour une lumière polarisée selon son axe. Ainsi, l'efficacité de photoexcitation varie vraisemblablement beaucoup d'un nanotube à l'autre, et les nanotubes bien orientés peuvent être rares. Néanmoins, la densité d'objets obtenue est adaptée pour observer des nanotubes uniques en

microscopie.

Afin de pouvoir se repérer sur l'échantillon, le substrat est préalablement couvert d'un réseau carré de plots d'or déposés par évaporation sur un masque de résine formé par photolithographie.

2.6.2 Dispositif expérimental de micro-photoluminescence

Le détail du montage de microphotoluminescence est présenté sur la figure 2.6.21. Comme pour le montage de photoluminescence standard, la géométrie choisie est confocale. L'élément central est un objectif Cassegrain, formé de miroirs métalliques. Ses caractéristiques optiques sont donc indépendantes de la longueur d'onde d'excitation (domaine visible) ou de détection (proche IR) : grossissement $\times 36$, focale 5,41 mm, ouverture numérique 0,5.

Deux sources laser ont pu être utilisées : le laser Ti :saphir déjà présenté, et un laser He :Ne à 1,96 eV (633 nm). Le faisceau d'excitation est couplé dans une fibre optique monomode (diamètre du coeur : 4 μm) à l'aide d'un objectif de microscope. La stabilité du dispositif d'injection est cruciale afin d'assurer un éclairage constant en sortie de la fibre monomode.

Les faisceaux d'excitation et de luminescence sont séparés par une lame dichroïque dont la réflectivité est proche de 1 au dessus de 1,38 eV et quasiment nulle en dessous. Le signal de luminescence, d'énergie comprise entre 1,24 et 1,30 eV est donc transmis par la lame, tandis que le faisceau d'excitation, à haute énergie, est réfléchi.

Après transmission à travers la lame dichroïque, la lumière collectée est couplée dans une fibre multimode semblable celle de la figure 2.6.21 (diamètre de coeur : 200 μm). Le spectromètre employé est identique : il permet un filtrage spectral de la lumière collectée. La mesure est monocanal, c'est-à-dire que la détection se fait par longueur d'onde avec une résolution dépendant de l'ouverture des fentes du spectromètre (en général on choisit une résolution de 1,1 meV ou parfois 0,7 meV).

Sur un nanotube unique, le signal de PL est très faible. La chaîne de détection doit être très sensible. Le photodétecteur est une photodiode Silicium à très bas bruit, utilisée en mode comptage de photons. Chaque photon absorbé par la couche active de la photodiode génère une impulsion de tension en sortie du dispositif électronique. Seules les impulsions de tension supérieure à un seuil sont comptabilisées. On ajuste ce seuil en le plaçant au dessus du niveau de bruit, améliorant ainsi le rapport signal à bruit. On n'utilise donc pas la technique de détection synchrone comme sur le montage de PL standard ; ici chaque photon arrivant sur le détecteur participe potentiellement à la mesure. Afin de détecter les signaux faibles de PL, il faut limiter le plus possible tout éclairage parasite, et en particulier éliminer efficacement les photons diffusés à la longueur d'onde

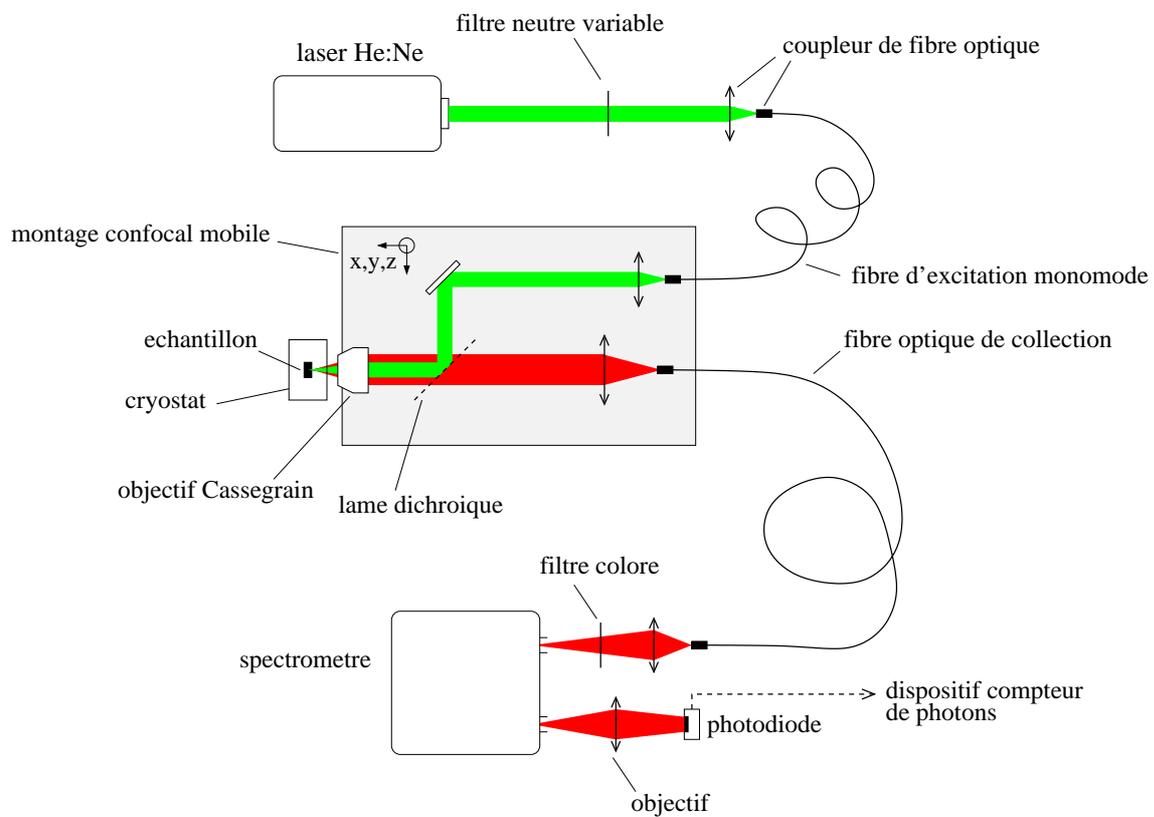


FIG. 2.6.21 – Montage de microphotoluminescence adapté à la spectroscopie sur nanotube unique.

	Intensité (photons/s)
signal "noir" (en absence d'excitation)	6
éclairage lié à la diffusion du faisceau laser d'excitation	< 2
signal de PL d'un nanotube unique	≈ 25 typ.

TAB. 2.6 – Niveaux de signal typique et de bruit sur le montage de micro-PL après correction du rendement quantique du détecteur. La densité d'excitation est de l'ordre de 5 kW/cm^2 .

d'excitation non sensibles au filtrage spectral. Les performances obtenues sur notre dispositif sont résumées dans le tableau 2.6.

D'autre part, le montage optique permet une observation directe de la surface de l'échantillon sur une petite caméra CCD (non représentée sur la figure). L'image se fait à travers l'ouverture de l'objectif non couverte par le miroir secondaire. L'échantillon est alors éclairé par une source de lumière blanche. La surface dont on fait l'image est de l'ordre de $100 \times 80 \mu\text{m}$. Les plots métalliques qui servent de marqueurs pour la position sont bien visibles. Le repérage est suffisamment précis pour que l'on puisse, d'un jour à l'autre, observer un même nanotube.

Résolution spatiale

Notre objectif est d'observer un nanotube unique. Rappelons que dans nos échantillons ultracentrifugés, la longueur typique de cet objet est de l'ordre de la centaine de nm, pour moins de 1 nm de diamètre.

Le principe du montage de micro-PL est d'agir à la fois sur l'excitation et la détection afin de localiser la mesure. Le faisceau laser d'excitation est focalisé sur la plus petite surface possible au niveau de l'échantillon. En géométrie confocale, le même objectif de microscope collecte la lumière émise par cette surface. La focalisation de la lumière est limitée par la diffraction, ce qui définit la taille de la tâche focale et donc la résolution spatiale ultime du dispositif (théorie d'Abbe).

En pratique, on enregistre des images en scannant la surface de l'échantillon. La tâche focale constitue un "pixel" de l'image. Comme dans le montage de PL standard, c'est le dispositif optique qui se déplace devant l'échantillon. Ce déplacement est assuré par des moteurs dont le pas peut être aussi petit que $0,1 \mu\text{m}$, avec une bonne précision et une bonne reproductibilité. La figure 2.6.22 montre une telle image obtenue sur un objet luminescent d'extension réduite (boîtes quantiques semiconductrices localisées dans un méso de 300 nm). On

reconnaît la figure de diffraction due à l'ouverture circulaire de l'objectif de microscope. Le disque d'Airy est centré sur le méso contenant les boîtes. Le premier et même le deuxième anneau de diffraction sont particulièrement bien visibles. C'est lié à la géométrie Cassegrain de l'objectif : le miroir secondaire obstrue 12,2 % de la section de l'ouverture, ce qui diminue la part relative de l'intensité contenue dans le disque d'Airy. La figure 2.6.23 présente la même mesure sur un nanotube de carbone et met en évidence la localisation spatiale du signal mesuré de PL sur un nanotube unique dans nos échantillons dilués. Là encore la tâche d'Airy et le premier anneau sont bien visibles.

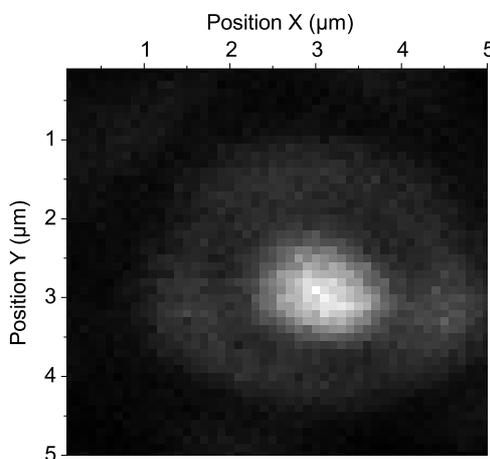


FIG. 2.6.22 – Résolution spatiale du montage de micro-PL. L'objet observé est un méso de 300 nm de côté contenant un ensemble de boîtes quantiques. Longueur d'onde d'excitation : 700 nm (1,77 eV), détection : 959 nm (1,293 eV). L'image est obtenue par scan de la surface de l'échantillon par pas de 0,1 μm (pas le plus faible possible sur notre montage). Le méso est centré aux coordonnées (3; 3).

La résolution spatiale du montage lors des scans est donc limitée par la diffraction et non par la précision mécanique des déplacements. En appliquant le critère de Rayleigh à la figure de diffraction, on estime la résolution à 1,2 μm dans les conditions expérimentales de l'observation de la PL d'un nanotube. A noter que la dimension d'un nanotube unique n'est pas résolue par le dispositif.

Profondeur de champ

Un des grands avantages de la géométrie confocale en microscopie est de pouvoir réduire beaucoup la profondeur de champ et ainsi n'observer que le plan exact où se trouve l'objet luminescent [97]. Ceci permet d'améliorer le rapport

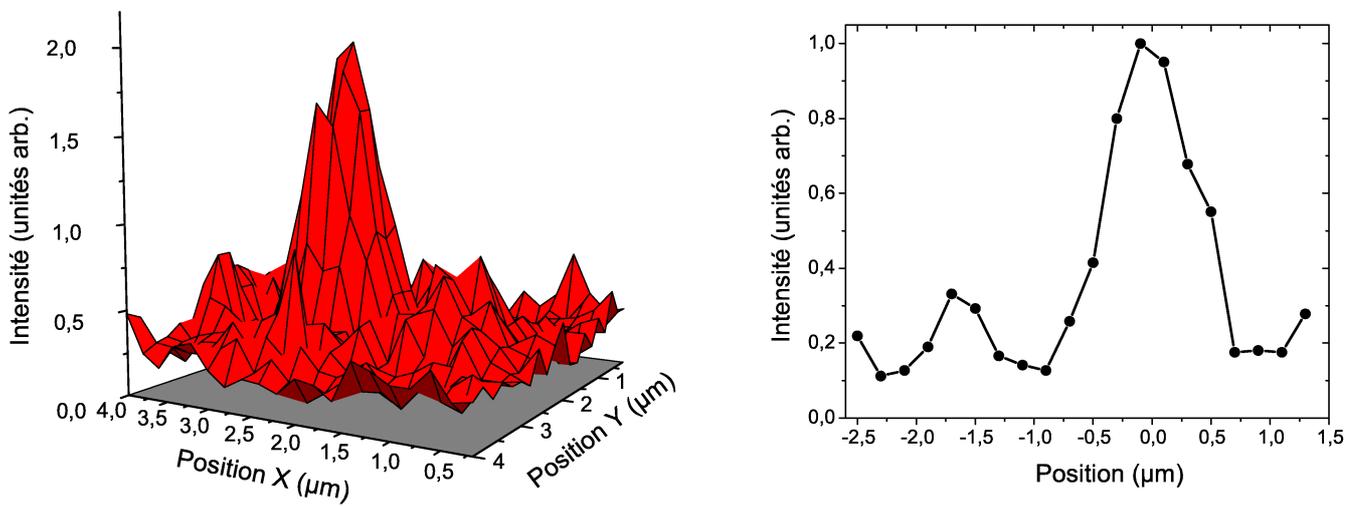


FIG. 2.6.23 – Localisation spatiale d'un nanotube unique dans un échantillon dilué. **A gauche** : Image en PL de la surface de l'échantillon centrée sur un nanotube unique. **A droite** : Coupe selon un axe passant par le maximum dans l'image précédente. Longueur d'onde d'excitation : 700 nm (1,77 eV), détection : 980 nm (1,265 eV).

signal à bruit. Pour cela on fait un filtrage spatial dans le plan image avec un diaphragme. Dans notre montage 2.6.21, c'est le coeur de la fibre de collection qui joue le rôle de diaphragme.

En pratique, nous avons choisi de conserver une fibre de collection à gros coeur ($200 \mu\text{m}$) et donc de travailler avec une profondeur de champ assez grande par rapport à la résolution spatiale dans le plan transverse (le signal est divisé par 2 seulement si on se défocalise de $10 \mu\text{m}$). Le milieu environnant le nanotube (le gel) semble assez transparent et le signal parasite dû aux photons diffusés du faisceau d'excitation est limité à moins de 2 photons/s après filtrage spectral (cf. tableau 2.6 et figure 2.6.28).

2.6.3 Spectres de luminescence de nanotubes uniques

Des mesures sur des mésas de boîtes quantiques semiconductrices ont permis de valider le montage présenté dans le paragraphe précédent pour les expériences de micro-PL sur des nano-objets uniques. Sur les échantillons dilués de nanotubes de carbone, les premiers résultats sont très intéressants, même si au final moins d'une dizaine de nanotubes uniques ont été observés au cours de ce travail de thèse. C'est assurément une statistique insuffisante pour en tirer des conclusions très générales, mais au moins des caractéristiques importantes apparaissent.

On effectue tout d'abord des images de grandes surfaces de l'échantillon (par exemple $50 \times 50 \mu\text{m}$) en réglant le spectromètre (fentes ouvertes) autour d'une longueur d'onde où l'on sait que les nanotubes CoMoCAT présentent de la luminescence avec un pas correspondant à la résolution spatiale. Spectralement on a essentiellement exploré le domaine 1,24-1,3 eV et donc les chiralités (6,5) et (8,3). L'excitation est à haute énergie : 1,77 eV (laser Ti :Sa) ou 1,96 eV (laser He :Ne). Sur ces images, on repère quelques points dont l'intensité lumineuse dépasse nettement le fond (facteur 2 au moins). Leur densité est de l'ordre d'un point par carré de $10 \times 10 \mu\text{m}$. Même s'il est difficile d'en extrapoler la densité de nanotubes sur l'échantillon (chaque image est faite avec une fenêtre spectrale étroite), ce résultat semble montrer que le protocole de préparation des échantillons est adapté.

Certaines zones de l'échantillon émettant de la PL ont une extension de plusieurs microns : il s'agit vraisemblablement d'agrégats de plusieurs nanotubes présentant un spectre large d'au moins 20 meV et non structuré. Dans le but de trouver un objet isolé, on sélectionne au contraire les pixels lumineux isolés dans les images des scans. Au cours de ces premières expériences, les cas favorables n'ont pu être observés qu'à basse température, pour $T < 60 \text{ K}$. D'ailleurs les mesures sur des ensembles montrent que l'intensité de PL diminue quand la température dépasse 50 K (cf. chapitre suivant).

Mesure à $T = 10\text{ K}$

La figure 2.6.24 présente un spectre remarquable : la raie de PL est très fine, et elle est associée à une extension spatiale égale à la résolution. Il s'agit donc vraisemblablement d'un nanotube unique. On a de plus observé un phénomène de clignotement de la raie à l'échelle de la seconde (figure 2.6.28) caractéristique d'un objet unique. La largeur à mi-hauteur de cette raie vaut $0,8 \pm 0,1\text{ meV}$. Cette valeur peut être comparée à d'autres résultats expérimentaux de spectroscopie de nanotubes uniques à basse température : au sein d'un même échantillon, à $T = 4\text{ K}$, une distribution importante de largeur de raies a ainsi été constatée, avec une moyenne de 4 meV et parfois des valeurs aussi faibles que $0,25\text{ meV}$ [31, 98].

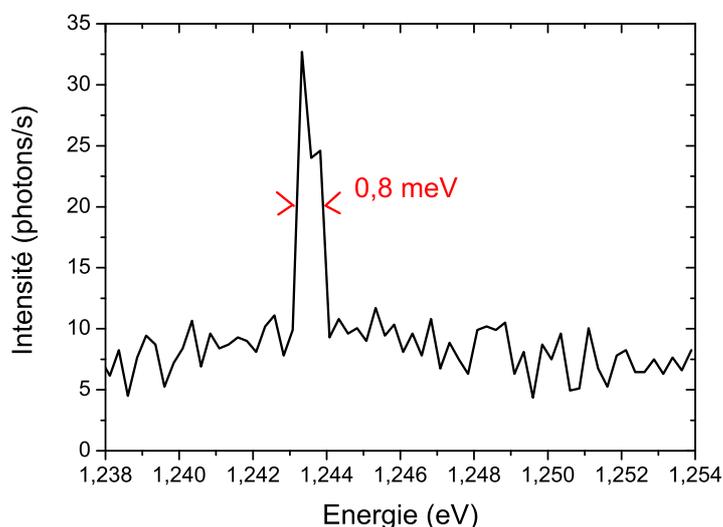


FIG. 2.6.24 – Spectre d'un nanotube à $T = 10\text{ K}$. La densité de puissance incidente est estimée à $7,5\text{ kW/cm}^2$. Excitation : $1,77\text{ eV}$. Résolution spectrale : $0,7\text{ meV}$.

Il faut indiquer ici que nous manquons de résultats supplémentaires à $T = 10\text{ K}$.

Mesures à $T = 50\text{ K}$

Les résultats des expériences de PL en fonction de la température sur des ensembles macroscopiques de nanotubes montrent que l'intensité de PL passe par un maximum vers 50 K (cf. chapitre suivant). C'est pourquoi de nombreuses mesures ont été faites à cette température qui paraît plus favorable. L'une d'elles est présentée sur la figure 2.6.25. Elle est bien représentative des 5 autres mesures faites.

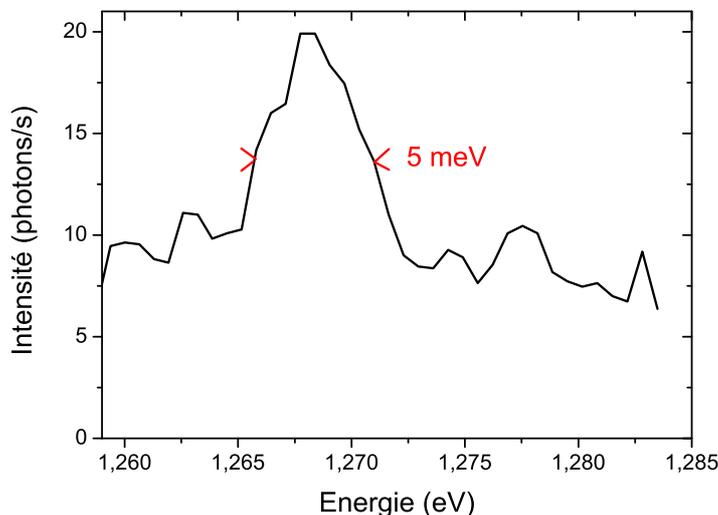


FIG. 2.6.25 – Spectre d’un nanotube à $T = 50$ K. La densité de puissance incidente est estimée à 3 kW/cm^2 . Excitation : $1,77 \text{ eV}$. Résolution spectrale : $1,1 \text{ meV}$.

On trouve une largeur à mi-hauteur de $5 \pm 0,5 \text{ meV}$. Cette valeur est discutée un peu plus loin.

Nature inhomogène des raies de PL d’ensemble

Le point que nos mesures spectroscopiques mettent le plus nettement en évidence est la nature inhomogène des raies de PL d’ensemble des nanotubes en matrice solide. Il suffit pour cela de superposer des spectres de nanotubes uniques à ceux pris sur des ensembles à la même température (figure 2.6.26).

Ainsi, au sein d’une même chiralité, la longueur d’onde de photoluminescence varie d’un nanotube à l’autre [31]. On ne peut pas exclure que la structure même des nanotubes présente des variations de tube à tube, en particulier à cause de défauts qui ont un impact sur la PL. Mais on sait de plus que le passage de la suspension au gel s’accompagne d’un élargissement des raies d’ensemble. Il est donc très probable que les différences d’environnement local entre 2 tubes de même structure cristalline conduisent à un décalage spectral. On a dans ce chapitre identifié en particulier deux mécanismes de décalage des raies. Le premier est indépendant de la température et est lié aux propriétés d’écrantage diélectrique de l’environnement. Les mesures d’ensemble montrent que le décalage moyen est de l’ordre de 20 meV . Le second mécanisme est dû aux contraintes mécaniques de la matrice solide à basse température. Avec la loi illustrée par la figure 2.5.20 faisant intervenir l’angle chiral, le décalage induit par la contrainte

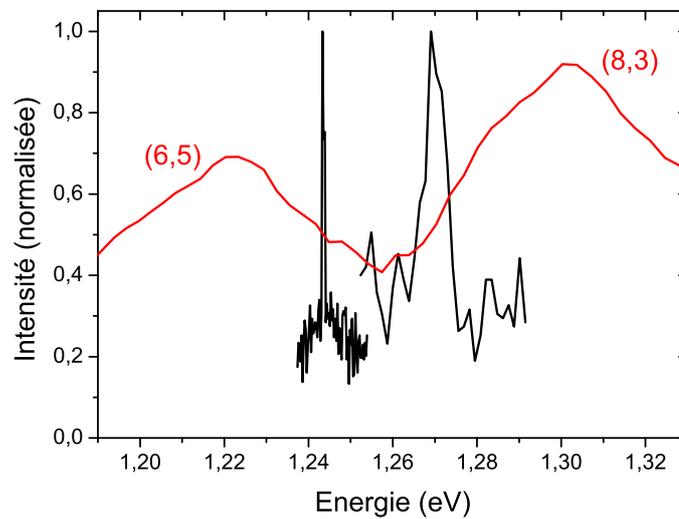


FIG. 2.6.26 – Superposition des spectres de nanotubes uniques et d'ensemble. **En noir** : spectre de PL de nanotube unique. A basse énergie, raie fine mesurée à 10 K (cf. figure 2.6.24). A haute énergie, spectre mesuré sur un autre nanotube à $T = 50$ K dans les mêmes conditions que la figure 2.6.25. **En gris** : spectre de PL d'un ensemble de nanotubes CoMoCAT en matrice de gélatine à $T = 10$ K. Détecteur : photodiode Si à avalanche.

moyenne (2,5 GPa) est de l'ordre de 5 meV pour la chiralité (6,5) et 30 meV pour les (8,3). Les variations locales de l'amplitude de ces décalages peuvent tout à fait expliquer la largeur de raie de PL des ensembles de nanotubes qui vaut près de 40 meV.

Largeur des raies de PL de nanotubes uniques

Il est intéressant de comparer nos quelques mesures de largeur de raie de PL de nanotubes uniques avec d'autres expériences de spectroscopie.

Certaines expériences de spectroscopie à température ambiante ont mesuré des largeurs de raie égales à 25 meV [82, 87] sur des dépôts de nanotubes uniques obtenus à partir de suspensions de surfactant. Cette largeur correspond à celle des raies d'ensemble de nanotubes dans les mêmes suspensions. Sur des nanotubes uniques suspendus dans l'air, les raies mesurées sont plus étroites : 10 meV environ [30, 80]. On constate là encore que la nature précise de l'échantillon, son protocole de préparation et de manière générale l'environnement des nanotubes isolés ont une influence qui demande encore à être clarifiée.

D'autres expériences ont été menées, comme les nôtres, à basse température. Les mesures de Htoon et al. sur plus de 150 nanotubes uniques mettent tout d'abord en évidence la variabilité de la largeur de la raie de PL d'un tube à l'autre : comme on l'a déjà dit, elle varie de 0,25 meV à près de 10 meV ($T = 4$ K) avec une moyenne de 4 meV [31, 98]. En outre, cette équipe a pu mesurer l'évolution de la largeur de raie entre 4 K et 50 K. Elle constate que les raies les plus larges (plus de 5 meV à 4 K) sont en fait légèrement asymétriques et présentent un élargissement thermique prononcé du côté haute énergie [31]. Ce comportement est interprété comme étant lié à un dopage du nanotube qui modifierait fortement la structure électronique ("Fermi edge singularity" [31]). Un tel phénomène, dû à des dopants extrinsèques au nanotube, se situe hors du cadre qui a été développé dans le premier chapitre (recombinaison radiative d'un exciton 1D).

Par contre, d'après Htoon et al., les raies les plus fines à basse température (moins de 4 meV à 4 K) semblent au contraire présenter une très faible dépendance de la largeur avec la température [31]. Ce comportement est similaire à celui que l'on attend dans le cadre d'un exciton 1D dans un nanotube. Comme on l'a vu dans le premier chapitre, le mouvement des excitons est libre le long de l'axe du tube, et donc les excitons ont une distribution d'énergie continue au sein de la bande qui dépend de la température. Mais, à cause des lois de conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie, seule une très petite fraction des excitons thermalisés se trouve dans la fenêtre de recombinaison radiative. La largeur de cette fenêtre ne dépend pas de la température. Selon l'hypothèse faite par Spataru et al. sur la masse effective de l'exciton [63], la largeur de cette fenêtre est de l'ordre de 3×10^{-3} meV. C'est 2 ordres de grandeur plus petit que les valeurs les plus faibles mesurées sur nanotube unique (0,25 meV [31]).

La nature de l'élargissement des raies excitoniques les plus fines de nanotubes de carbone n'est donc pas encore élucidée. De manière générale, cette largeur est liée au temps caractéristique de déphasage de l'état excité S_{11} brillant (temps de décohérence T_2) [35]. L'interaction de cet état avec les phonons est donc susceptible de jouer un rôle très important. Comme on le voit dans le chapitre suivant, les expériences de dynamique montrent que même dans un nanotube isolé, l'exciton brillant interagit avec certains phonons de la structure. Sur un nanotube unique, ce phénomène d'élargissement a été observé sur les raies de répliques de phonons en PLE [98]. Ces raies de PLE correspondent à des processus d'absorption assistés par phonon (modes optiques G, G' ou RBM) au niveau de la première transition S_{11} . Ces raies sont beaucoup plus larges que la raie de PL correspondante (50 meV contre 4 meV en moyenne). De même, la raie de PLE correspondant à l'excitation directe (sans phonon) sur le second état brillant S_{22} est très large comparée à la raie de PL (entre 35 et 70 meV). Klimov et al. l'interprètent comme le signe d'une diffusion très efficace des excitons de ce niveau via l'interaction avec les phonons. Cette diffusion efficace est cohérente les temps de relaxation intersousbandes très courts mesurés par les expériences de dynamique (de l'ordre de 100 fs, cf. chapitre suivant) [98].

Dans nos propres expériences sur nanotube unique, nous n'avons pas pu observer le spectre de PLE ou l'évolution de la raie de PL avec la température à cause d'un phénomène de photoblanchiment qui empêche l'observation de la PL d'un même nanotube pendant une durée suffisamment longue. On peut néanmoins penser que le nanotube de la figure 2.6.24 qui présente une raie de PL très fine est celui dans lequel le couplage exciton-phonon est le moins important. La largeur de raie de 0,8 meV correspondrait à une constante de temps de déphasage de l'ordre de 5 ps. A ce stade, il est clair que davantage de données expérimentales sont nécessaires pour aller plus loin.

Densité d'excitation et niveau de signal de PL

La densité d'excitation utilisée dans nos mesures est de l'ordre de plusieurs kW/cm² (cf. figures 2.6.25 et 2.6.24). Pour des raisons de niveau de signal, il n'a pas été possible de la réduire en dessous de 1 kW/cm², y compris avec le laser He :Ne qui permet pourtant une meilleure absorption pour la chiralité (8,3) en particulier. Dans d'autres expériences sur nanotube unique, ces valeurs correspondent plutôt à des bornes hautes [31]. En outre, elles sont 3 ordres de grandeur au dessus des conditions d'excitation des échantillons macroscopiques en gel sur le montage de PL standard (typiquement 4 W/cm²).

Il est possible d'estimer si de telles densités d'excitation conduisent bien à avoir en moyenne moins d'un exciton présent dans le nanotube observé. Une densité d'excitation de 3 kW/cm² équivaut à 10^{12} photons / cm² incidents pendant 100 ps. Connaissant une estimation de la section efficace d'un nanotube de notre

échantillon (cf. chapitre 3), on en conclut que pendant une même période de 100 ps, le nanotube absorberait en moyenne 0,004 photon s'il était excité en résonance avec la seconde transition S_{22} . Dans nos expériences l'excitation se fait bien au dessous de cette énergie. Les spectres de PLE sur nanotube unique montrent que l'intensité de PL est alors diminuée d'un ordre de grandeur environ [98]. Si nous attribuons cette observation à une diminution de l'absorption du nanotube (à cause de la densité d'états conjointe), alors le nombre d'excitons photocréés dans nos expériences sur tube unique serait de l'ordre de 4×10^{-4} photons pendant 100 ps, soit 4×10^6 photons par seconde.

Or les résultats de PL résolue du chapitre permettent d'arriver à la conclusion que le temps de vie de l'exciton brillant est de l'ordre de 200 à 300 ps à basse température ($T < 50$ K) dans un nanotube isolé. La comparaison indique que vraisemblablement nos conditions expérimentales de micro-PL correspondent bien à la recombinaison d'un seul exciton dans le nanotube, même quand la densité d'excitation atteint 10 kW/cm².

D'autre part, il est intéressant de comparer le nombre d'excitons photocréés par nanotube avec le niveau de signal de PL effectivement mesuré sur notre dispositif. L'ensemble de ce bilan est détaillé sur le tableau 2.7. La valeur du rendement quantique est celle qui a été estimée pour les nanotubes en micelles de surfactant [99]. La transmission du dispositif de détection est estimée en prenant en compte les différents éléments optiques et en particulier la couplage dans la fibre. On constate que, dans l'hypothèse où l'émission du nanotube se fait de manière continue, le niveau de signal mesuré par le détecteur serait plus de 50 fois supérieur à ce que l'on détecte en réalité. Bien que le bilan effectué soit entâché d'incertitudes (sur la section efficace d'absorption et le rendement quantique de PL en particulier), cette remarque nous incite à envisager une émission non continue du nanotube. Ce clignotement présenterait donc des périodes "off" bien plus longues que les périodes "on". L'échelle de temps correspondante serait inférieure à la durée d'intégration du signal de PL, qui vaut quelques secondes. Comme on va le voir dans le paragraphe suivant, nous avons observé un clignotement de l'émission de PL sur un nanotube unique, mais à une fréquence beaucoup plus faible (échelle de la minute).

2.6.4 Photoblanchiment, diffusion spectrale et clignotement

Une des principales difficultés expérimentales rencontrées est que l'observation en micro-PL de chacun des quelques nanotubes uniques identifiés ne peut être prolongée au delà de quelques minutes d'éclairement. Là encore, la faible statistique ne nous permet pas de tirer des conclusions très fortes, mais il semble que les conditions expérimentales conduisent à un photoblanchiment du nanotube. Ce photoblanchiment semble définitif, et sa cause est peut-être une densité

Nombre d'excitons photocréés		$4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
rendement quantique du nanotube	$\times 10^{-2}$	
limitation de l'angle solide de collection	$\times 10^{-1}$	
transmission du montage optique de collection	$\times 0,3$	
Nombre de photons sur le détecteur (si émission continue)		$1,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
Nombre de photons détectés (compte tenu de la sensibilité)		20 s^{-1}

TAB. 2.7 – Bilan comparant le nombre d'excitons photocréés dans un nanotube unique sous une densité d'excitation de 3 kW/cm^2 et l'intensité de PL typique mesurée.

d'excitation trop forte. Comme on l'a vu, à cause de la sensibilité du montage de micro-PL, du niveau du plancher de bruit et de la faible section efficace d'absorption d'un nanotube, la valeur de la densité d'excitation est très supérieure à celle atteinte sur les échantillons macroscopiques. Un tel apport d'énergie localisé, même seule un faible part est absorbée, pourrait conduire à une modification de la matrice de gélatine et donc de l'environnement local du nanotube, initialement adapté à l'émission de PL.

Malgré cette limitation, nos mesures mettent en évidence l'existence sur les nanotubes de carbone de 2 phénomènes qui sont considérés comme caractéristiques des propriétés spectroscopiques d'objets uniques [100, 31].

Le premier phénomène est illustré par la figure 2.6.27 : il s'agit de la diffusion spectrale. On constate en effet que la longueur d'onde d'émission du nanotube unique observé fluctue au cours du temps. Les 2 spectres présentés sont pris à quelques dizaines de secondes d'intervalle, ce qui correspond simplement au temps nécessaire pour acquérir un spectre complet. Le décalage atteint ici pratiquement plus de 4 meV.

Le second phénomène observé est le clignotement du signal de PL à l'échelle, présenté sur la figure 2.6.28. Le nanotube alterne entre des positions "on" pendant lesquels il émet de la PL avec un niveau de 4 photons/s et une période "off" de quelques 50 s autour de $t=100$ s. Pendant cette période "off" le niveau de signal détecté (8 photons/s) est très proche du niveau de bruit (6 photons/s) et il est difficile de savoir si cette différence provient d'une intensité de PL réduite du nanotube ou de la diffusion du laser.

D'autres équipes ont observé de la diffusion spectrale et de l'intermittence de la PL sur des nanotubes uniques à des échelles de temps semblables [31, 87]. Remarquons d'ailleurs qu'il est tout à fait possible que cela se produise aussi à d'autres échelles de temps très différentes de celles qui nous sont accessibles (limitation par les temps d'intégration et le temps d'acquisition des signaux),

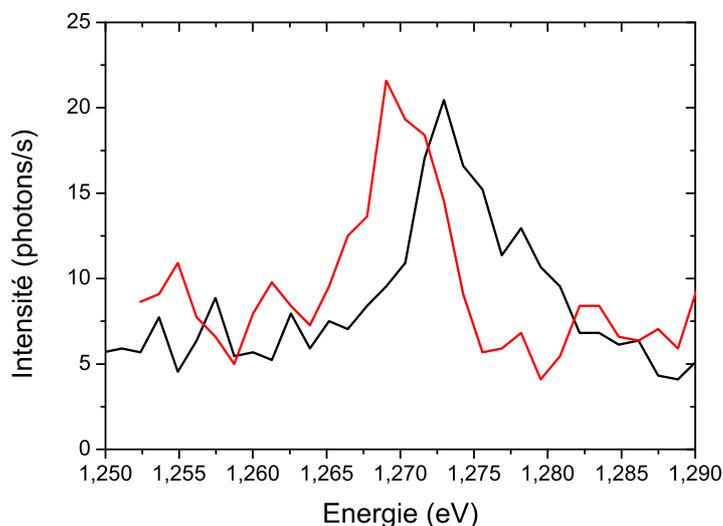


FIG. 2.6.27 – Spectres de PL d’un même nanotube à quelques dizaines de seconde d’intervalle. $T = 50$ K. Densité de puissance incidente : 1 kW/cm^2 . Longueur d’onde d’excitation : $1,96 \text{ eV}$. Résolution spectrale : $1,1 \text{ meV}$.

comme le bilan sur le niveau de signal de PL nous l’a suggéré.

Les 2 phénomènes montrent en tout cas que la recombinaison excitonique dans un nanotube unique est sujette dans notre échantillon à des fluctuations. On peut penser à des charges qui se trouveraient piégées dans des défauts du nanotube ou de son environnement direct (surfactant, matrice de gélatine). Une telle charge induit un champ électrique local très important qui influence les porteurs dans le nanotube (par exemple décalage des raies de PL par effet Stark). La dynamique de piégeage/dépiégeage de ces charges expliquerait l’échelle de temps des fluctuations [87].

Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les protocoles de préparation d’échantillons luminescents de nanotubes de carbone, sous forme de suspension aqueuse ou de gel. Les spectroscopies d’absorption et surtout de photoluminescence apparaissent comme des moyens de caractérisation très puissants sur ce type d’échantillon, permettant en particulier d’identifier les classes de chiralités luminescentes. Cette étape est essentielle pour toute étude plus poussée des propriétés optiques des nanotubes, car elles dépendent en partie de la chiralité.

Au final, les expériences de photoluminescence décrites dans ce chapitre,

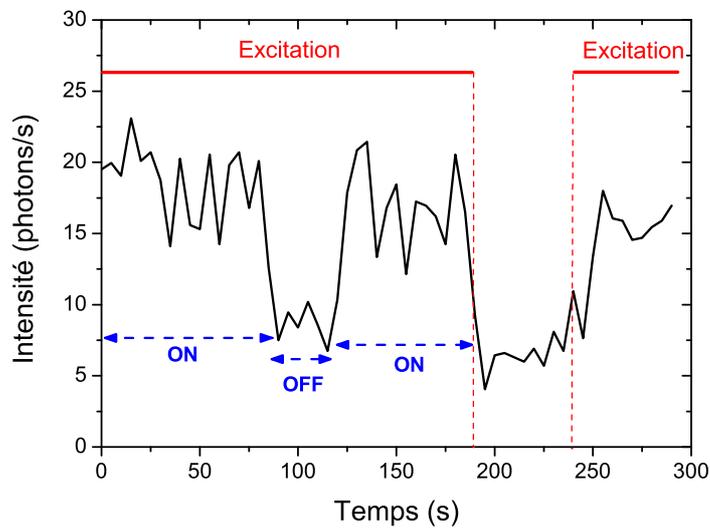


FIG. 2.6.28 – Evolution de l'intensité de PL d'un nanotube unique à l'échelle de la minute. Le nanotube observé est celui dont on donne le spectre sur la figure 2.6.24. Longueur d'onde de détection : 1,2433 eV (centre de la raie de PL). $T = 10$ K. Densité de puissance incidente : 15 kW/cm^2 . Résolution spectrale : 2 meV. L'excitation est coupée entre $t = 190$ s et $t = 240$ s, ce qui permet de connaître la valeur du plancher de bruit.

sur des ensembles macroscopiques comme à l'échelle du nanotube unique, nous montrent que de nombreux phénomènes se superposent à la simple distinction entre classes de chiralité, maintenant depuis longtemps établie en spectroscopie des nanotubes. Une bonne partie de ces phénomènes est liée à l'interaction importante qui existe entre le nanotube et son environnement. L'environnement induit en effet tout d'abord sur le tube des contraintes mécaniques. Plus fondamentalement, il peut modifier les propriétés excitoniques, que ce soit par écrantage diélectrique ou à cause de champs locaux de charges piégées. Enfin c'est aussi une source de fluctuations et d'inhomogénéité de l'échantillon, qui deviennent évidentes en spectroscopie d'objet unique.

Il est clair qu'un meilleur contrôle de l'environnement est nécessaire pour aller plus loin. Il faut pouvoir distinguer ce qui est lié à la structure même du nanotube et ce qui lui est extrinsèque. Les résultats de ce chapitre, et du suivant, qui traite de PL résolue en temps, montrent que quelques avancées ont été faites dans cette direction ; la capacité d'observer des nanotubes uniques en permet très certainement de nouvelles.

Chapitre 3

Dynamique de la photoluminescence des nanotubes de carbone

Ce chapitre est consacré aux expériences de spectroscopie résolue en temps de la PL de nanotubes de carbone. Elles ont été menées avec le dispositif d'optique ultrarapide de l'équipe "opto-électronique quantique", au Laboratoire de Physique et de Chimie des Nano-Objets de l'INSA Toulouse. Cette technique expérimentale permet d'explorer la dynamique de recombinaison des excitons dans le domaine picoseconde. Largement développée ces dernières années sur de nombreuses nanostructures de semiconducteurs comme les puits et boîtes quantiques, elle donne des résultats très riches pour l'identification des états excités et des phénomènes physiques gouvernant la relaxation des porteurs [35].

Jusqu'à récemment, seules quelques mesures de ce type ont été faites sur des nanotubes de carbone [99, 89]. Pour aller plus loin, nous avons tiré parti des échantillons luminescents en matrice de gélatine pour étudier la dynamique de recombinaison excitonique de deux chiralités des nanotube HiPco, (9,4) et (10,2), sur une grande plage de température entre 10 et 300 K. Nous présenterons dans ce chapitre le montage expérimental, les résultats obtenus et une interprétation de la dynamique de la luminescence des nanotubes, basée sur la discrimination entre effets internes à un nanotube isolé et effets externes. Ce traitement de l'inhomogénéité de l'échantillon s'appuie sur un certain nombre de faits expérimentaux rapportés dans la littérature. Nous discuterons enfin de la dynamique longue de la luminescence, que l'on associe aux processus existant dans les nanotubes isolés, ainsi que de l'évolution de l'intensité de la photoluminescence avec la température. Nous verrons en particulier comment cela permet d'estimer l'écart d'énergie entre les niveaux excitoniques singulets noir et brillant de plus basse énergie. Une grande partie de ces résultats a fait l'objet d'une publication [101].

3.1 Temps caractéristiques en spectroscopie ultrarapide des nanotubes de carbone

Les expériences de spectroscopie résolue en temps sur les nanotubes de carbone sont nombreuses. Avant de décrire notre propre travail, il est utile de faire un point sur les résultats obtenus précédemment par différentes équipes. Ceci précise le cadre dans lequel nos propres interprétations se placent.

3.1.1 Processus de relaxation des excitons

La figure 3.1.1 présente la structure excitonique d'un nanotube de carbone semiconducteur. Dans nos expériences de PL, l'excitation se fait sur la seconde bande excitonique S_{22} . On se place dans le cas d'une faible puissance incidente où seul un exciton est photocréé par nanotube. L'exciton commence par subir une relaxation non radiative jusqu'en bas de bande S_{11} que nous désignerons par le terme *relaxation inter-sousbande*. En effet, les paires de singularités de van Hove S_{ii} d'un nanotube proviennent d'une même bande électronique du graphène (cf. repliement des bandes du chapitre 1).

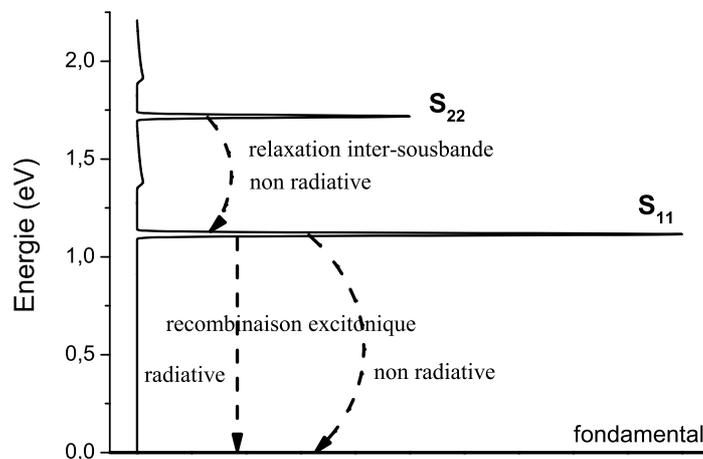


FIG. 3.1.1 – Structure des états excitoniques d'un nanotube de carbone semiconducteur et processus de relaxation. On a tracé la courbe calculée du coefficient d'absorption du nanotube. On reconnaît les deux pics excitoniques principaux correspondant aux paires de singularités de Van Hove S_{11} et S_{22} (cf. premier chapitre).

La dynamique de relaxation inter-sousbande a pu être étudiée par la technique

de spectroscopie pompe-sonde. Celle-ci permet par exemple de mesurer l'évolution à l'échelle de la femtoseconde de la population de l'état S_{11} ou S_{22} tandis qu'une impulsion laser ultracourte en résonance avec le niveau S_{22} crée une population excitonique sur ce niveau. Sur des échantillons d'ensemble de nanotubes HiPco, le temps caractéristique de relaxation inter-sousbande est de l'ordre de 150 fs (ref. [36, 102]), voire plus rapide encore (40 fs dans la ref. [103]).

Inhomogénéité des échantillons

La même technique pompe-sonde permet aussi d'étudier la relaxation de la population du niveau S_{11} , c'est-à-dire la dynamique de recombinaison de l'exciton. Sur les nanotubes semiconducteurs, cette dynamique fait intervenir des processus radiatifs et non radiatifs. Pour la recombinaison d'un exciton unique dans un nanotube donné, on s'attend à une cinétique monoexponentielle [58].

Cependant les signaux mesurés en pompe-sonde sont fortement non monoexponentiels. On ne peut pas en extraire simplement un temps de caractéristique de recombinaison : il s'agit plutôt d'une superposition de constantes de temps différentes. C'est en fait une conséquence de l'inhomogénéité de l'échantillon : d'une part, le nombre de nanotubes sondés est très élevé et l'échantillon se compose de nombreuses classes de chiralités dont les énergies spectroscopiques caractéristiques sont parfois très proches (cf. chapitre 2) ; d'autre part, comme la technique pompe-sonde se fonde sur les propriétés d'absorption du matériau, on sonde à la fois les nanotubes semiconducteurs et métalliques.

Le spectroscopie de PL résolue en temps permet d'éliminer ce second point. Le principe de l'excitation sélective, couplé à des échantillons de nanotubes de faible diamètre moyen, fournit une bonne sélectivité spectrale d'observation, soit l'étude spécifique d'une classe de chiralité. C'est la technique utilisée dans le travail présenté au cours de ce chapitre.

Recombinaison des nanotubes en fagots vs. nanotubes isolés

Malgré les limitations précédentes, la technique pompe-sonde donne des informations très importantes sur la recombinaison excitonique. Ainsi, la comparaison entre des échantillons de nanotubes agrégés en fagots d'une part et des échantillons de nanotubes isolés d'autre part montre que la dynamique pompe-sonde est d'un ordre de grandeur plus lente sur les nanotubes isolés [37]. Des composantes avec des temps caractéristiques aussi grands que 120 ou 250 ps, voire davantage, ont été décelées pour des nanotubes isolés [37, 104, 105].

Or, comme on l'a vu au chapitre 2, seuls les échantillons de nanotubes isolés émettent de la luminescence. Il est vraisemblable que dans les nanotubes semiconducteurs en fagots, la recombinaison excitonique fasse intervenir des canaux non radiatifs supplémentaires très efficaces, qui ont pour conséquence

de diminuer le temps de vie de la population sur l'état S_{11} et d'éteindre la luminescence [37]. Le transfert de l'exciton vers un nanotube métallique voisin est un mécanisme possible [28].

Plusieurs autres résultats expérimentaux indiquent que l'on peut lier la propriété de luminescence avec l'existence d'une composante longue de plusieurs dizaines de ps dans le signal pompe-sonde [106, 107, 108, 109]. Ces composantes longues des signaux pompe-sonde correspondraient donc directement au processus de recombinaison de l'exciton dans les nanotubes semiconducteurs. Les premières mesures de PL résolues en temps sur des suspensions de nanotubes isolés font justement apparaître des temps de cet ordre [99, 89].

3.1.2 Temps de vie des excitons dans les nanotubes individuels

Tranchant avec ce contexte de mesures d'ensemble, les résultats de Hagen et al. sur la dynamique de photoluminescence d'un nanotube individuel donnent des informations importantes qui sont utiles pour l'interprétation de nos propres mesures [110]. Plusieurs nanotubes semiconducteurs de la chiralité (6,4) ont pu être sondés grâce à montage de microscopie confocale doté d'un photomultiplicateur et d'une carte de comptage de corrélation de photons. Les nanotubes sont excités à 1,55 eV, c'est-à-dire à une énergie bien inférieure à la transition S_{22} des nanotubes (6,4) qui est de l'ordre de 2,1 eV. La détection se fait autour de 1,4 eV.

Sur tous les nanotubes observés (une quinzaine), la dynamique de la PL semble monoexponentielle, du moins dans la limite de la résolution temporelle et de la sensibilité du détecteur sur ces faibles signaux. Cela correspond à la cinétique attendue pour une recombinaison excitonique. La figure 3.1.2 présente quelques exemples de dynamiques de PL et le spectre associé. A une même température, on constate une grande variabilité du temps de vie de la PL d'un nanotube à l'autre (entre 20 et 180 ps sur la distribution statistique de la figure 3.1.2). La dynamique non monoexponentielle observée sur des ensembles de tubes pourrait ainsi provenir d'un effet de moyenne des dynamiques individuelles. Les auteurs n'ont pas remarqué de corrélation entre les caractéristiques spectrales (position, largeur de la raie) et la dynamique de l'émission de PL.

3.2 Conditions expérimentales

Nous commençons par détailler le fonctionnement du dispositif expérimental, et en particulier celui de l'appareil de mesure : une caméra à balayage équipée d'une cathode S1 à détectivité améliorée dans l'infrarouge proche, dont la résolution temporelle peut atteindre la dizaine de picosecondes.

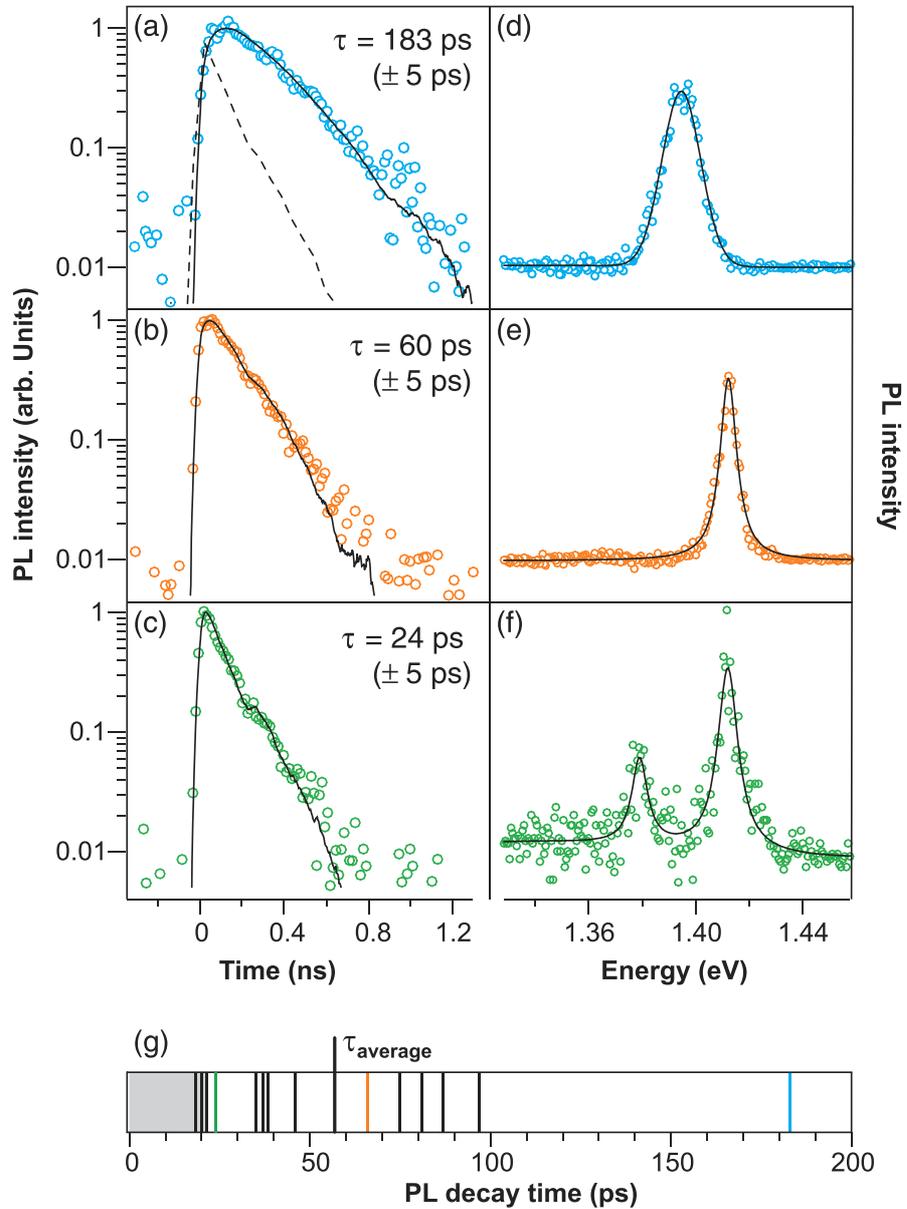


FIG. 3.1.2 – Photoluminescence résolue en temps de nanotubes individuels (6,4) obtenues par Hagen et al. [110] à 87 K (a,b) et 67 K (c). Pour chaque dynamique (a-c) on donne le spectre de PL (d-f). En pointillés : réponse instantanée du dispositif. Diagramme (g) : statistique des différents temps de vie de PL de nanotubes individuels à 87 K. Chacune des 15 mesures est représentée par une barre. La zone grisée est en dessous de la résolution temporelle.

3.2.1 Le dispositif expérimental

Le dispositif consiste tout d'abord en un laser Ti:saphir générant par blocage de modes des impulsions de 1,4 ps. Un filtre de Lyot permet d'accorder la longueur d'onde entre 690 et 790 nm dans la configuration que nous avons utilisée (jeu de miroirs "short wave"). Cela correspond à des énergies d'excitation (notée E_{laser}) comprises entre 1.57 et 1.8 eV, et donne en particulier la possibilité de se placer en résonance avec la transition S_{22} de certains nanotubes HiPco. La fréquence de répétition du laser impulsionnel est 82 MHz.

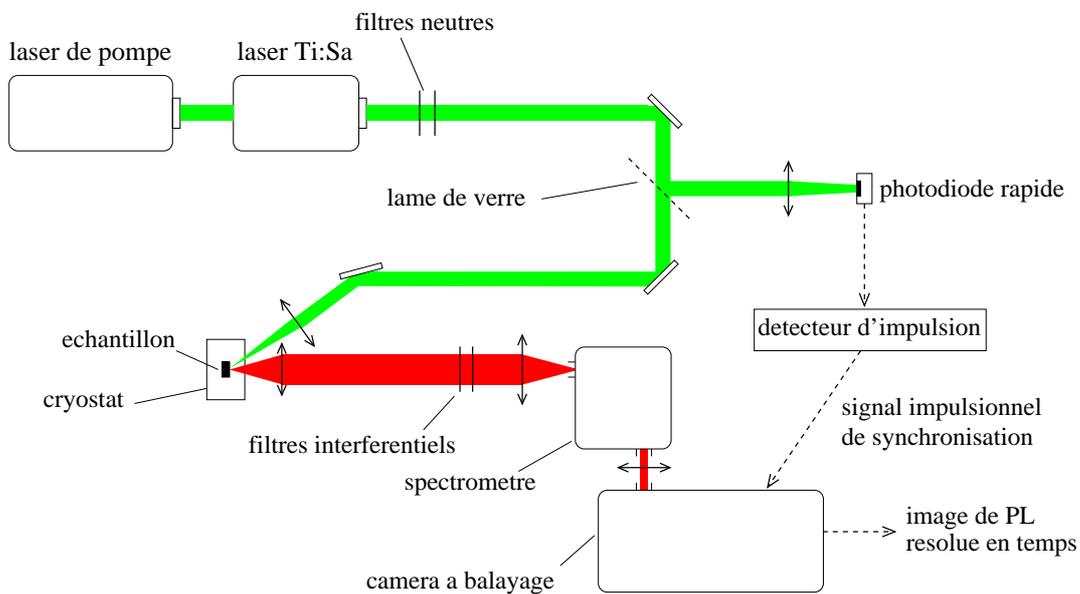


FIG. 3.2.3 – Montage d'observation de la photoluminescence résolue en temps. L'électronique rapide de la caméra à balayage est constamment synchronisée avec le train d'impulsion laser via une photodiode rapide et un détecteur d'impulsion.

L'échantillon, un gel contenant les nanotubes, est fixé sur le doigt froid en cuivre d'un cryostat à circulation d'hélium. L'hélium froid est produit par un refroidisseur cryogénique à compresseur. Un système de résistances chauffantes permet de porter l'échantillon à toute température comprise entre 8 et 300 K. La température est mesurée à la base du doigt froid et non au niveau de l'échantillon lui-même.

Les impulsions laser sont focalisées sur l'échantillon en un spot de diamètre 200 μm environ. La luminescence de l'échantillon est collectée par une lentille dans la direction normale à sa surface. Le faisceau laser incident fait un angle de 30° environ avec la normale de sorte que la réflexion spéculaire est en dehors de l'angle solide de collection. La lumière collectée traverse deux filtres dichroïques qui coupent les longueurs d'onde inférieures à 850 nm et donc la diffusion élastique

du laser. Elle est ensuite focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre simple à réseau de focale 0,33 m (monochromateur à champ plat Triax 320 Horiba Jobin Yvon). Le réseau utilisé pour ces mesures est peu dispersif (80 traits/mm).

La réponse de l'échantillon à chaque impulsion laser d'excitation, résolue spectralement par le spectromètre, est ensuite résolue temporellement par une caméra ultrarapide à balayage (ou streak camera), modèle Hamamatsu C5680. Une photocathode convertit l'impulsion lumineuse en électrons qui sont accélérés. Un tube à balayage ultrarapide synchronisé avec la fréquence d'arrivée des impulsions permet ensuite de transformer la distribution temporelle des électrons au cours d'une impulsion en une distribution spatiale. Le faisceau dispersé d'électrons est ensuite à nouveau converti en lumière par phosphorescence. L'image est faite finalement par une caméra CCD. L'amplitude de déflexion des électrons dans le tube est fonction de leur instant d'arrivée. L'image obtenue par la CCD présente donc la décomposition spectrale et temporelle de l'impulsion lumineuse mesurée.

Fonctionnement de la caméra à balayage

Décrivons plus en détail le fonctionnement de la caméra. En sortie du spectromètre, l'impulsion lumineuse est projetée sur une fente horizontale dont on fait l'image par des lentilles sur la photocathode. La photocathode (de type S1) et le tube (référence N5716-02) permettent une détection dans le domaine spectral 300-1600 nm avec une sensibilité élevée (jusqu'à 800 $\mu\text{A/W}$) et particulièrement peu dépendante de la longueur d'onde entre 500 et 1100 nm (soit 1.12 - 2.48 eV). Les électrons générés sur la cathode sont accélérés par une haute tension puis passent entre deux électrodes horizontales. Le balayage du faisceau d'électrons est obtenue par la variation linéaire ultrarapide de la tension entre ces deux électrodes. Le balayage est déclenché par le signal de sortie d'une photodiode ultrarapide (jusqu'à 100 MHz) éclairée par une partie du faisceau laser d'excitation, de sorte que fréquence de balayage et fréquence de répétition sont synchronisées et la phase bloquée. Le retard entre le signal de la photodiode et le déclenchement est ajusté au moyen d'une unité électronique à haute stabilité (C6878). Ceci permet d'acquérir des images sur de longues périodes de temps (une dizaine de seconde dans nos expériences) en intégrant sur un grand nombre de périodes de balayage sans diminuer la résolution temporelle (mode dit *synchrosan*). La stabilité temporelle du train d'impulsions est donc un paramètre essentiel de la résolution temporelle finale.

Les électrons défléchis dans le tube entrent dans une galette à micro-canaux où ils sont multipliés plusieurs milliers de fois. Au vu des faibles niveaux de signaux nous avons systématiquement utilisé le gain le plus élevé possible (3000). Ils sont ensuite projeté sur un écran de phosphore (conversion très rapide des électrons en photons). L'image de phosphorescence est enfin acquise par une caméra CCD

de 1024 par 1024 pixels et lue par un ordinateur. Les faibles niveaux de signaux nous imposent en général de faire des temps de pose longs (10 ou 15 s). Pendant le temps de pose la caméra ne fait qu'intégrer la lumière émise par l'écran de phosphore. De plus, on acquiert en général 15 images à la suite dont on fait la somme numérique pour augmenter encore le rapport signal sur bruit. D'autre part, on effectue la même mesure en bloquant le faisceau laser d'excitation. On soustrait l'image ainsi obtenue à celle enregistrant le signal afin de s'affranchir de diverses sources de bruit (bruit thermique, lumière parasite qui parvient à pénétrer jusqu'à la caméra etc.).

La figure 3.2.4 présente une image de photoluminescence résolue en temps typique de celles obtenues lors des expériences sur les nanotubes. L'axe horizontal est celui des longueurs d'onde; on constate que le réseau de 80 traits disperse environ 180 nm sur les 1024 pixels. On note l'instant d'arrivée de l'impulsion laser, environ 100 ps après le début du balayage. L'axe vertical est l'axe temporel. Différents modes de balayage sont accessibles; nous avons utilisés essentiellement le mode qui fait correspondre les 1024 pixels verticaux à 1500 ps ("range 3").

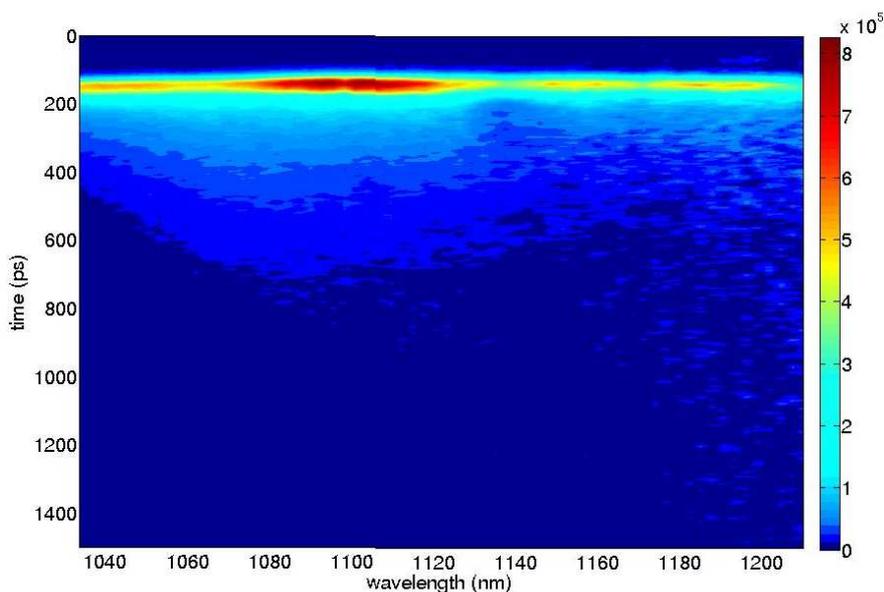


FIG. 3.2.4 – Image acquise par la caméra à balayage pour un échantillon de nanotubes à 8,5 K. Le signal mesuré sur chaque pixel est codé par une couleur. Le temps $t=0$ correspond au début du balayage et non à l'instant d'arrivée de l'impulsion sur la caméra qui est proche de 160 ps.

3.2.2 Résolution temporelle

On évalue la résolution temporelle de l'ensemble de la chaîne de détection en observant directement l'impulsion laser incidente fortement atténuée et diffusée par l'échantillon et son support. Le signal résolu en temps à la longueur d'onde du laser d'excitation est représenté sur la figure 3.2.5. On constate que la durée des impulsions (1,4 ps) n'est pas résolue et que ces courbes représentent en fait la réponse de la chaîne de détection à une excitation quasi instantanée. En mode "range 3" (balayage sur 1500 ps), la résolution est ainsi de l'ordre de 28 ps.

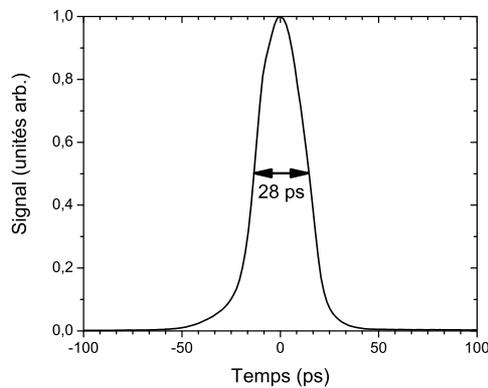


FIG. 3.2.5 – Réponse instantanée de la chaîne de détection : signal résolu en temps obtenu sur la lumière diffusée sur le porte-échantillon à la longueur d'onde du laser pour le mode de balayage "range 3" (1500 ps).

3.2.3 Nature des échantillons et chiralités observées

Le principal échantillon étudié au cours de ces expériences est constitué de nanotubes HiPco purifiés, isolés, en matrice de gélatine. Le protocole de préparation, et en particulier l'exfoliation des nanotubes pour les isoler les uns des autres, et la réalisation du gel, sont décrits dans le chapitre 2. Pour assurer un bon contrôle de la température entre 8,5 et 290 K, le gel a été directement déposé sur le cuivre du doigt froid du cryostat. Les classes de chiralité observées sur cet échantillon sont les (9,4) et (10,2), c'est-à-dire des nanotubes chiraux appartenant à la même famille $2n + m = 22$.

Quelques mesures moins complètes ont aussi été faites sur un gel de nanotubes CoMoCAT isolés déposé sur un substrat de quartz.

Choix de la longueur d'onde d'excitation

La sélection des deux chiralités (9,4) et (10,2) est obtenue en choisissant convenablement la longueur d'onde d'excitation pour être en résonance avec la transition S_{22} (principe de la PL sélective expliquée au chapitre 2). Sur l'échantillon de nanotubes HiPco on place ainsi l'excitation à 1,7 eV, en résonance avec la transition S_{22} de la chiralité (9,4) à haute température (cf. courbe de PLE de la figure 3.2.6). Comme on l'a vu dans le chapitre 2, la raie S_{22} subit un léger décalage vers le rouge à basse température, mais l'excitation reste toujours quasiment en résonance avec le maximum avec la raie de PLE. Les conditions d'excitation de la chiralité (9,4) sont donc inchangées sur tout l'intervalle de température.

La figure 3.2.6 montre en outre que les nanotubes de la chiralité (10,2) sont excités sur l'aile à haute énergie de la raie de PLE S_{22} .

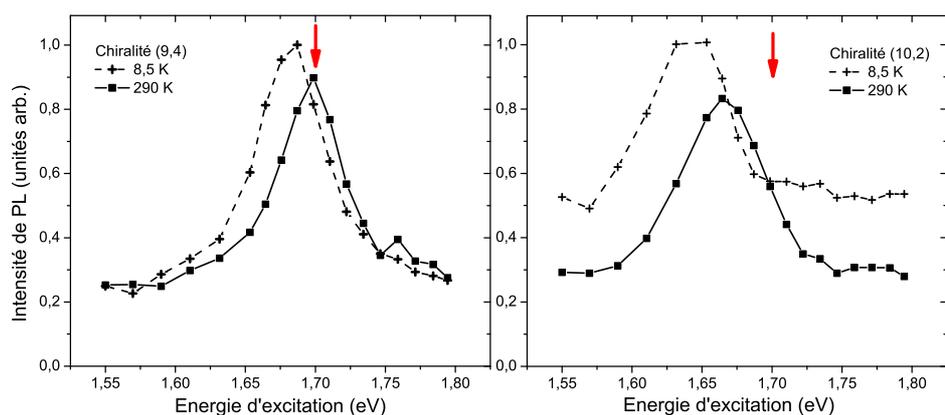


FIG. 3.2.6 – Spectres d'excitation de la photoluminescence (PLE) pour les raies des tubes (9,4) (à gauche) et (10,2) (à droite) des échantillons HiPco dans la gélatine sur un montage de PL stationnaire standard. La flèche indique l'énergie du laser d'excitation.

Spectres intégrés en temps et résolution spectrale

Les niveaux de signal de PL des nanotubes sont relativement faibles, ce qui a conduit à travailler avec une ouverture importante de la fente d'entrée du monochromateur (0.4 mm). La résolution spectrale correspondante avec un réseau de 80 traits/mm est 15 nm, soit environ 15 meV autour de 1,1 eV, 19 meV vers

1,25 eV et plus de 23 meV autour de 1,38 eV. Sur l'ensemble de nos spectres la résolution spectrale moyenne est donc de l'ordre de 20 meV.

La valeur assez faible de la résolution spectrale se remarque en comparant ces spectres avec celui obtenu sur le montage de PL stationnaire (résolution 5 meV, cf. chapitre 2) : cf. figure 3.2.7. La PL de la chiralité (10,2) apparaît sur le spectre intégré comme un épaulement de la raie (9,4) et non comme une raie bien résolue. La raie (9,4) est elle-même légèrement déformée par rapport au spectre de PL stationnaire. De plus, certains pixels de la caméra à balayage sont légèrement endommagés et ont un gain un peu plus faible que les autres. Ces deux éléments expliquent que le maximum de la raie (9,4) semble décalé de quelques 20 meV entre les deux dispositifs, alors qu'il s'agit du même échantillon dans les mêmes conditions d'excitation.

A partir de ces comparaisons, nous pouvons définir les intervalles spectraux sur lesquels intégrer les données pour extraire la dynamique de recombinaison de la PL de chaque chiralité. Une telle intégration est nécessaire pour un bon rapport signal sur bruit. Le décalage des raies avec la température conduit à prendre des intervalles larges, mais indépendants de la température, qui sont donnés dans le tableau suivant. Néanmoins, en acceptant une dégradation du rapport signal sur bruit, il est possible de comparer la réponse à différentes longueurs d'onde à l'intérieur de la largeur d'une raie donnée. Comme on l'a vu au chapitre 2, il s'agit d'une largeur inhomogène.

Chiralité	E_{laser}	Intervalle d'intégration
(9,4)	1,7 eV	1,080 – 1,150 eV
(10,2)	1,7 eV	1,150 – 1,224 eV

3.3 Résultats

Nous avons mesuré la dynamique de la PL des chiralités (10,2) et (9,4) sur l'échantillon de nanotubes HiPco en matrice de gélatine pour 20 températures différentes entre 8,5 et 290 K. Ces deux séries de données fournissent une grande quantité d'informations sur l'intensité de la photoluminescence : informations temporelles, spectroscopiques et sur la variation avec la température. Dans ce paragraphe, nous allons tout d'abord présenter les caractéristiques générales de la dynamique mesurée. Nous verrons ensuite quels sont les effets de la densité de puissance incidente et de la longueur d'onde d'excitation.

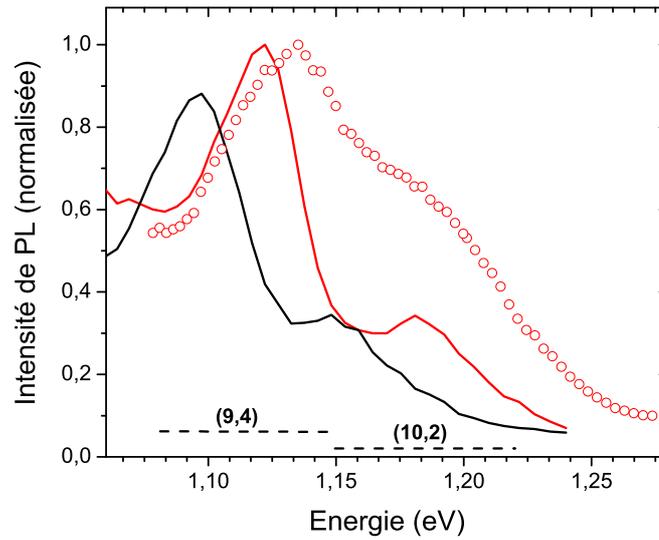


FIG. 3.2.7 – Spectres de PL stationnaire et intégrée en temps des nanotubes HiPco. $E_{laser} = 1,7$ eV. Les spectres de PL stationnaire à 8,5 K (trait gris) et 290 K (trait noir) sont obtenus sur le montage de PL standard à une même densité de puissance d'excitation. Cercles gris : spectre de PL à 8,5 K par intégration en temps des images de la caméra à balayage. En pointillés : intervalles d'intégration choisis pour les chiralités (9,4) et (10,2). Les spectres sont corrigés de la sensibilité du détecteur. La différence apparente d'énergie entre les maximums de raies à 8,5 K est un artefact dû à des conditions de mesures imparfaites (cf. texte : résolution spectrale moins bonne sur le spectre de la caméra à balayage et non uniformité du gain de certains pixels de cette dernière.).

3.3.1 Caractéristiques générales de la dynamique de la photoluminescence

La figure 3.3.8 présente l'évolution temporelle de la PL des chiralités (9,4) et (10,2) avec la température. Il s'agit de la dynamique moyenne par intégration spectrale sur toute la largeur inhomogène de la raie d'émission. Le rapport signal sur bruit est suffisamment bon pour que la dynamique soit visible sur plus de 700 ps, ce qui correspond à une amplitude de variation de plus de 3 ordres de grandeur, bien supérieure aux expériences précédentes du même type.

Temps de montée du signal de PL

On constate que la montée du signal de PL correspond à la résolution temporelle de la chaîne de détection. Le temps de montée n'est donc pas résolu ; ceci est cohérent avec le fait que la dynamique de relaxation inter-sousbande des excitons a un temps caractéristique de l'ordre de 100 fs.

Le maximum de signal est atteint au même instant à toutes les longueurs d'onde : fixons-le à $t=0$ pour la suite.

Composantes rapide et lente de la dynamique

C'est la caractéristique fondamentale de la dynamique de PL : la recombinaison présente deux régimes distincts, aux temps courts et aux temps longs. On n'observe pas de différence importante entre les deux classes de chiralités.

La composante rapide du signal s'étend jusqu'à $t = 50$ ps. La dynamique est fortement non exponentielle : si l'on voulait donner une valeur d'un temps caractéristique moyen, il serait de l'ordre de 40 ps. Cette composante rapide semble très peu dépendante par la température. Elle correspond à ce qui a été observé sur les premières mesures de PL résolue en temps à température ambiante [99, 89].

A partir de $t = 150$ ps reste visible une composante bien plus lente : entre 150 et 600 ps et sur une amplitude de 2 ordres de grandeur, la dynamique est monoexponentielle, avec un temps caractéristique proche de 120 ps à 290 K. Quand la température diminue, le temps caractéristique augmente, jusqu'à atteindre 300 ps environ à 8,5 K. La caractéristique de la composante longue est donc la forte variation avec la température, contrairement à la composante rapide. L'intervalle temporel intermédiaire ($t = 50 - 150$ ps) voit la transition entre les deux composantes. La mise en évidence de cette composante longue est permise par l'intensité importante de PL émise par l'échantillon en matrice de gélatine et par la sensibilité de la caméra à balayage.

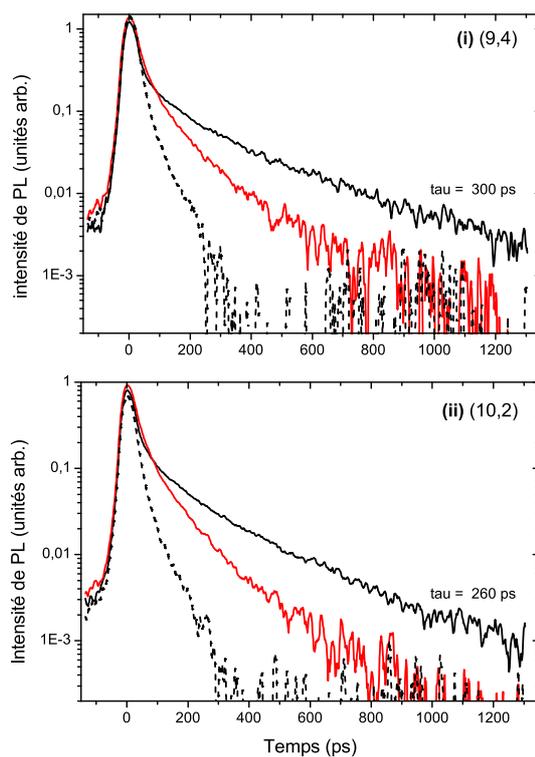


FIG. 3.3.8 – Evolution de la dynamique de la PL des 2 chiralités de nanotubes HiPco en fonction de la température. Seules les données à 3 températures sont représentées : $T = 8,5$ K (noir), 130 K (gris), 290 K (pointillés). Pour $t > 200$ ps, la dynamique est clairement monoexponentielle avec une constante de temps de l'ordre de 280 ps à 8,5 K.

(i) : raie (9,4). **(ii)** : raie (10,2).

3.3.2 Effet de la longueur d'onde d'excitation

Sur un échantillon de nanotubes CoMoCAT, nous avons comparé la dynamique de la chiralité (6,5) pour deux longueurs d'onde d'excitation différentes (1,59 et 1,77 eV). Comme on le voit sur la figure 3.3.9 il n'apparaît pas de différence, quelle que soit la température. Ceci est cohérent avec les résultats des expériences résolues en temps antérieures : la photoluminescence traduit la dynamique de recombinaison de l'exciton dans le niveau S_{11} luminescent ; la dynamique inter-sousbande, c'est-à-dire la relaxation de l'exciton jusqu'au niveau S_{11} , est en comparaison beaucoup plus rapide (temps caractéristique 100 fs). La relaxation inter-sousbande est sans doute celle qui gouverne le transitoire de montée du signal de PL ; il n'est pas résolu dans nos expériences.

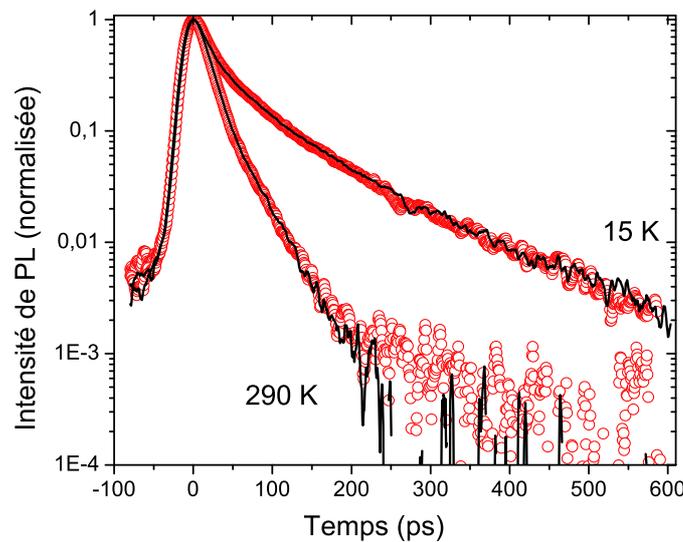


FIG. 3.3.9 – Dynamique de la PL des nanotubes (6,5) en fonction de l'énergie d'excitation : $E_{laser} = 1,59$ eV (trait noir) et $E_{laser} = 1,77$ eV (cercles gris). On a représenté les courbes pour les deux températures extrêmes 15 K et 290 K.

3.3.3 Effet de la densité de puissance incidente

Nous avons mesuré l'influence de la densité de puissance incidente sur la dynamique de la PL en observant la chiralité (6,5) des nanotubes CoMoCAT, à 15 K. La grandeur qui importe dans les expériences résolues en temps est la fluence, c'est-à-dire le nombre de photons incidents par unité de surface dans

chaque impulsion du laser d'excitation, que nous noterons \mathcal{F} . On l'exprime aussi parfois en joules par impulsion et par unité de surface.

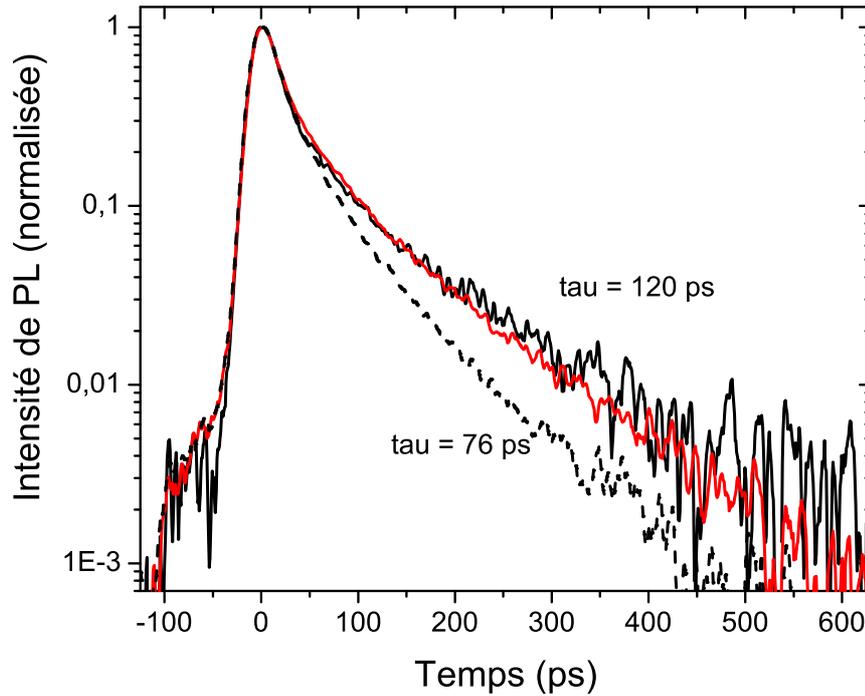


FIG. 3.3.10 – Evolution de la dynamique de la PL de la chiralité (6,5) en fonction de la densité d'excitation, en échelle log ($E_{laser} = 1,59$ eV). La température est 15 K. Fluence incidente : 0,4 (trait noir), 1,6 (trait gris) et 4 (pointillé noir) $\mu\text{J}/\text{cm}^2$, soit respectivement 1,6 , 6,3 et 16×10^{12} photons/ cm^2 .

Comme on le voit sur la figure 3.3.10, la dynamique de la PL est la même pour $\mathcal{F} = 1,6$ et $6,3 \times 10^{12}$ photons/ cm^2 . Par contre à $\mathcal{F} = 16 \times 10^{12}$ photons/ cm^2 la recombinaison est plus rapide, en particulier dans l'intervalle $t=50 - 300$ ps, le temps caractéristique de la composante lente diminuant de 120 à 76 ps environ.

Plusieurs expériences montrent que sous le régime des fortes fluences ($\mathcal{F} > 10^{14}$ photons/ cm^2) la dynamique des excitons dépend fortement de la fluence [111, 112, 113, 114]. Les conditions expérimentales de Ma et al. (référence [111]) d'une part, et de Wang et al. (référence [112]) d'autre part, sont particulièrement intéressantes car proches des nôtres. Ces deux groupes ont mesuré la PL résolue en temps sur des suspensions de nanotubes HiPco isolés à température ambiante, sur les 40 premières ps au plus. En régime de forte fluence, ils observent que

la recombinaison est d'autant plus rapide que la fluence est élevée et que l'amplitude totale de la fluorescence dépend non linéairement de la densité d'excitation. L'interprétation est la suivante : si la fluence est suffisamment élevée, l'impulsion d'excitation peut créer un nombre moyen d'excitons dans chaque nanotube supérieur à 1. Deux excitons présents dans un même nanotube interagissent fortement à cause du confinement unidimensionnel et se recombinent non radiativement dans un processus d'annihilation exciton-exciton [114]. C'est un phénomène évidemment non linéaire avec la puissance d'excitation.

Dans nos expériences, la densité optique de l'échantillon est suffisamment faible (inférieure à 0,15) pour estimer que la densité d'excitation est homogène dans tout le volume éclairé de l'échantillon et pour négliger la réabsorption. Il est alors possible d'estimer quantitativement le nombre moyen d'excitons créé dans un nanotube par chaque impulsion, qui peut s'écrire :

$$\bar{N} = \mathcal{F} \times \sigma_{\text{NT}}$$

où \mathcal{F} est la fluence incidente et σ_{NT} la section efficace d'absorption du nanotube à la longueur d'onde d'excitation. σ_{NT} peut être calculée à partir des mesures en polarisation de Islam et al., effectuées sur des ensembles de nanotubes orientés dans une même direction [115]. Ainsi, pour une lumière polarisée linéairement, la section efficace d'absorption moyenne est $1,3 \times 10^{-4} \text{ nm}^2$ par atome de carbone. Comme la densité surfacique d'atomes de carbone sur un nanotube est 37 atomes / nm^2 , il suffit de connaître le diamètre et la longueur moyens des nanotubes observés dans l'échantillon pour en déduire une valeur moyenne de σ_{NT} .

Dans l'expérience de Wang et al., le diamètre moyen est de l'ordre de 1 nm et la longueur 380 nm. Le seuil d'apparition de la composante rapide de la dynamique de la PL reliée à l'interaction exciton-exciton est $\mathcal{F} = 1,2 \times 10^{14} \text{ photons/cm}^2$, soit $\bar{N} = 2,2$. De leur côté, Ma et al. ont observé la chiralité (9, 5), et affirment que le seuil est inférieur à $\mathcal{F} = 3 \times 10^{14} \text{ photons/cm}^2$, soit $\bar{N} = 1,4$ pour des nanotubes de 100 nm de long (cette grandeur n'est pas précisée ; on a pris pour ce calcul la valeur typique mesurée sur nos propres échantillons, fabriqués par un protocole analogue : cf. chapitre 2). Supérieures à 1 sans être identiques, ces deux valeurs de \bar{N} sont du moins tout à fait cohérentes avec leur interprétation.

Dans notre propre expérience sur la chiralité (6,5) (diamètre 0,757 nm), nous estimons que la longueur moyenne des nanotubes est de l'ordre de 100 nm (cf. mesures AFM du chapitre 2), soit $\sigma_{\text{NT}} = 0,36 \text{ nm}^2$. Cette estimation est aussi valable pour les nanotubes HiPco préparés avec le même protocole. Les valeurs de \bar{N} pour les différentes fluences de la figure 3.3.10 sont récapitulées dans le tableau 3.1. Dans tous les cas on constate que le nombre moyen d'exciton par nanotube est très inférieur à 1 : il est donc improbable que les interactions exciton-exciton jouent un rôle dans la dynamique mesurée.

\mathcal{F} (photons/cm ²)	$1,6 \times 10^{12}$	$6,3 \times 10^{12}$	16×10^{12}
\overline{N}	0,006	0,023	0,058

TAB. 3.1 – Nombre moyen d’excitons créés dans un nanotube par chaque impulsion dans les conditions expérimentales de la figure 3.3.10.

Nous attribuons finalement la modification de la dynamique de PL quand la fluence augmente à une autre origine : un échauffement local de l’échantillon à cause de l’absorption de la matrice de gélatine. La conductivité thermique de la gélatine est sans aucun doute très médiocre comparée à celle du substrat de quartz ou du doigt froid. Or nous avons vu que la dynamique aux temps longs est précisément très sensible à la température, en particulier à basse température, en devenant plus rapide quand T augmente. Cette dynamique à forte fluence est très semblable à celle observée à faible fluence et à une température de 100 K . L’échauffement local induit par l’absorption de l’excitation par la matrice serait donc de 85 K par rapport à la température du doigt froid. En outre, la composante rapide ne semble pas modifiée, ce qui est à nouveau cohérent avec les données en fonction de la température. Ce ne serait pas le cas dans la situation d’interactions à plusieurs excitons.

En conclusion, nous choisissons donc une valeur modérée de la fluence, égale à $6,3 \times 10^{12}$ photons/cm², pour l’ensemble de nos mesures de PL résolue en temps en fonction de la température. Cela nous assure un bon contrôle de la température locale de l’échantillon, même à basse température. L’intensité de PL des échantillons en matrice de gélatine est donc suffisante pour qu’on puisse se placer dans des conditions expérimentales assurant un cadre d’interprétation clair : **le régime de recombinaison est celui d’un exciton unique dans un nanotube, excluant tout effet à plusieurs excitons.**

3.4 Interprétation

Nous disposons donc d’une série complète de mesures spectroscopiques résolues en temps entre 8,5 et 290 K sur les nanotubes HiPco. Les conditions expérimentales choisies avec soin assurent que l’analyse des données peut se faire dans le cadre suivant :

- la classe de chiralité des nanotubes observés est parfaitement déterminée : il s’agit soit de la chiralité (9,4), soit (10,2), selon la longueur d’onde du signal ;
- la température de l’échantillon est correctement contrôlée ;
- la dynamique mesurée reflète la recombinaison d’un seul exciton par nanotube.

Le point de départ de l'interprétation des résultats est la mise en évidence de deux régimes, aux temps courts et aux temps longs, dans la dynamique de PL. Notre hypothèse est de les identifier à des mécanismes de relaxation de l'exciton respectivement externes et internes au nanotube. Le choix de cette terminologie est bien entendu à discuter ; elle nous est en tout cas suggérée par l'importance de l'influence de l'environnement sur les nanotubes, déjà soulignée au chapitre 2. Les effets externes, liés à l'échantillon et non à la chiralité, variables d'un nanotube à un autre, reflètent l'inhomogénéité d'un ensemble macroscopique. En revanche, nous relierons les effets internes à des mécanismes intrinsèques à l'ensemble des nanotubes d'une même chiralité. Nous utilisons la structure fine des états excitoniques décrite dans le premier chapitre pour construire un modèle de la dynamique de recombinaison d'un exciton dans un nanotube bien isolé de son environnement. Dans le cadre de ce modèle et de nos données expérimentales, nous déterminons l'écart d'énergie entre les niveaux excitoniques noir et brillant des chiralités (9,4) et (10,2).

3.4.1 Mécanismes de relaxation internes et externes au nanotube

Considérons pour débiter la composante longue du signal de PL tel qu'on peut la voir sur la figure 3.3.8. Elle est monoexponentielle, décrite par un taux de recombinaison dépendant de la température, que nous notons $\gamma_0(T)$. Cela correspond à la cinétique attendue pour la recombinaison d'un exciton unique. Elle est aussi dépendante de la chiralité. Nous faisons l'hypothèse qu'elle reflète la dynamique excitonique interne à un nanotube isolé, sans perturbation inhomogène due à l'environnement. Si l'excitation se fait à $t = 0$ de manière quasi-instantanée par rapport à γ_0 , la dynamique de PL d'un nanotube isolé en fonction du temps est pour $t > 0$:

$$i_{\text{NT isolé}}(t) = A(T) \exp[-\gamma_0(T)t]$$

où $A(T)$ est l'amplitude du signal à $t = 0$, seulement dépendante de la température et de la chiralité.

Mais dans nos échantillons les nanotubes ne sont pas isolés dans le vide. Ils subissent l'influence de leur environnement immédiat, ce qui introduit des mécanismes de recombinaison de l'exciton autres que $\gamma_0(T)$. Considérons l'hypothèse, que nous discuterons en détails un peu plus loin, selon laquelle les nanotubes ne sont pas strictement isolés les uns des autres, mais qu'au contraire ils se distribuent en petits fagots de taille variable entre 1 et quelques tubes. Dans cette configuration, un nanotube émettant de la PL intégré dans un fagot de $j + 1$ nanotubes, j étant faible, est en interaction avec j autres nanotubes. Or l'interaction entre nanotubes a des effets importants sur la recombinaison, que

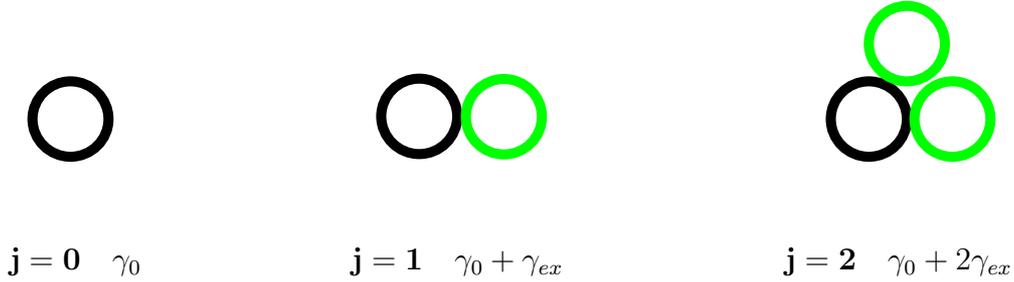


FIG. 3.4.11 – Taux de recombinaison total d’un nanotube émettant de la PL inséré dans un fagot de 1, 2 et 3 nanotubes. En noir, le nanotube dont on observe la PL, en gris les nanotubes dont la présence ajoute j canaux de recombinaison supplémentaires.

nous modéliserons comme suit. La présence de chacun des voisins crée un canal supplémentaire de recombinaison non radiative pour l’exciton, avec un taux noté γ_{ex} . Ce canal est donc d’origine externe au nanotube, lié à son environnement particulier. Le taux de recombinaison global pour le nanotube est alors $\gamma_0 + j\gamma_{ex}$ (cf. figure 3.4.11). A l’échelle du nanotube unique on reste ainsi dans le cadre d’une cinétique monoexponentielle puisqu’il s’agit toujours de la recombinaison d’un exciton unique. On reste ainsi en cohérence avec les résultats sur nanotube unique de Hagen et al. présentés au paragraphe 3.1.

Reste à connaître la proportion $P(j)$ de fagots de $j + 1$ nanotubes dans l’échantillon. Afin de ne pas compliquer inutilement notre modélisation, nous allons considérer que la distribution en taille des fagots dans l’échantillon suit une loi simple à un seul paramètre : la loi de Poisson (loi répandue pour des ”événements rares”). Ainsi :

$$P(j) = P_n(j) = e^{-n} \frac{n^j}{j!}$$

où n est le paramètre de la loi de Poisson. C’est donc aussi le nombre moyen de canaux de recombinaison externes. La taille moyenne d’un fagot dans l’échantillon est $n + 1$.

L’intensité du signal de PL émis par un ensemble de q nanotubes fluorescents d’une chiralité donnée ($q \gg 1$) est donc pour $t > 0$:

$$\begin{aligned}
 i_{\text{ens}}(t) &= qA(T) \sum_{j=0}^{\infty} P_n(j) \exp[-\gamma_0(T)t - j\gamma_{ex}t] \\
 &= qA(T) \exp[-\gamma_0(T)t - n(1 - e^{-\gamma_{ex}t})]
 \end{aligned}$$

Cette expression n'est pas monoexponentielle à cause de la prise en compte de la distribution statistique du nombre de canaux externes γ_{ex} . On traite ainsi l'inhomogénéité de l'échantillon macroscopique et on peut rendre compte de la forme entière de la dynamique de la PL avec seulement 3 paramètres indépendants et un facteur d'amplitude globale, $qA(T)$. Les paramètres externes n et γ_{ex} permettent de reproduire la dynamique aux temps courts, fortement non monoexponentielle, et le paramètre interne $\gamma_0(T)$.

Reproduction des données expérimentales

L'expérience de PL résolue en temps consiste à collecter une fraction de l'intensité de luminescence $i_{ens}(t)$ émise par l'échantillon et à en faire la mesure avec un dispositif dont on connaît la réponse quasi-instantanée $R(t)$. Le signal enregistré par la caméra à balayage, dit signal de photoluminescence et noté $PL(t)$, est donc la convolution temporelle des deux fonctions et de la fonction normalisée de Heaviside $H(t)$:

$$PL(t) \propto i_{ens}(t) * R(t) * H(t)$$

Nous avons déjà vu la forme de la fonction $R(t)$ sur la figure 3.2.5 : elle nous a servi à déterminer la résolution temporelle du dispositif. Nous souhaitons comparer l'intensité de PL émise par l'échantillon $i_{ens}(t)$ avec la fonction issue de notre modélisation. D'un point de vue numérique et méthodologique il est plus satisfaisant de comparer le signal mesuré $PL(t)$ avec la convolution $i_{ens} * R(t) * H(t)$.

Comme on peut le voir sur la figure 3.4.12, les fits obtenus sont excellents pour l'ensemble des températures ; les composantes rapide et lente du signal sont bien reproduites, ainsi que la zone de transition entre ces deux régimes ($t = 50 - 150$ ps). Le tableau suivant présente les valeurs des paramètres utilisés pour ces fits, en distinguant la dynamique externe (n et γ_{ex} , indépendants de la chiralité et de T) correspondant aux temps courts ($t < 50$ ps) et la dynamique interne ($\gamma_0(T)$, fonction de la chiralité).

Dynamique externe		
pour tout T et toute chiralité		
	n	γ_{ex}^{-1} (ps)
	$2,8 \pm 0,1$	70 ± 10
Dynamique interne		
Chiralité	Température (K)	γ_0^{-1} (ps)
(9,4)	8,5	300 ± 5
	130	125 ± 5
	290	47 ± 5
(10,2)	8,5	260 ± 5
	130	120 ± 5
	290	42 ± 5

Le bon rapport signal sur bruit et l'amplitude de variation de $PL(t)$, sur 3 ordres de grandeur, donnent une bonne précision à la détermination des paramètres. Ainsi le temps caractéristique de la recombinaison lente est obtenue à ± 5 ps près, y compris à haute température. L'apport principal du modèle réside dans le traitement de la dynamique rapide, qui constitue une grande partie du signal, surtout à haute température. Il faut insister sur sa robustesse : avec simplement deux paramètres indépendants de T , n et γ_{ex} , il permet de reproduire les résultats à toutes les températures pour les deux chiralités. Un modèle plus simple, qui consiste à utiliser deux constantes de temps, rapide et lente, est incapable d'un tel fit, en particulier sur la zone intermédiaire entre les deux régimes. En fait, le modèle a le grand avantage de traiter l'inhomogénéité de l'échantillon, qui se traduit en une dynamique d'ensemble non monoexponentielle, en introduisant ces paramètres que l'on relie directement à des propriétés microscopiques. D'autres modèles rendant compte de l'inhomogénéité ont été envisagés, sans succès (distribution créneau ou gaussienne de temps de vie).

La méthode d'exploitation des résultats étant posée, nous allons dans les paragraphes qui suivent en discuter les différents aspects en détail. Nous commençons par la dynamique externe, reflet de l'inhomogénéité de l'échantillon. Cette analyse permet d'extraire de manière systématique la réponse d'un nanotube isolé. On obtient ainsi d'une part la variation avec la température de l'intensité totale de PL (i.e. intégrée en temps) d'un nanotube isolé. En modélisant les processus de relaxation dans ce nanotube, on peut estimer l'écart d'énergie entre le niveau excitonique noir et le niveau brillant. Nous discutons d'autre part l'évolution du taux de recombinaison de l'exciton $\gamma_0(T)$.

3.4.2 Dynamique externe et inhomogénéité de l'échantillon

Dans notre interprétation, la dynamique externe paramétrée par n et γ_{ex} est donc associée à la composante rapide du signal de PL. La valeur de n permet de

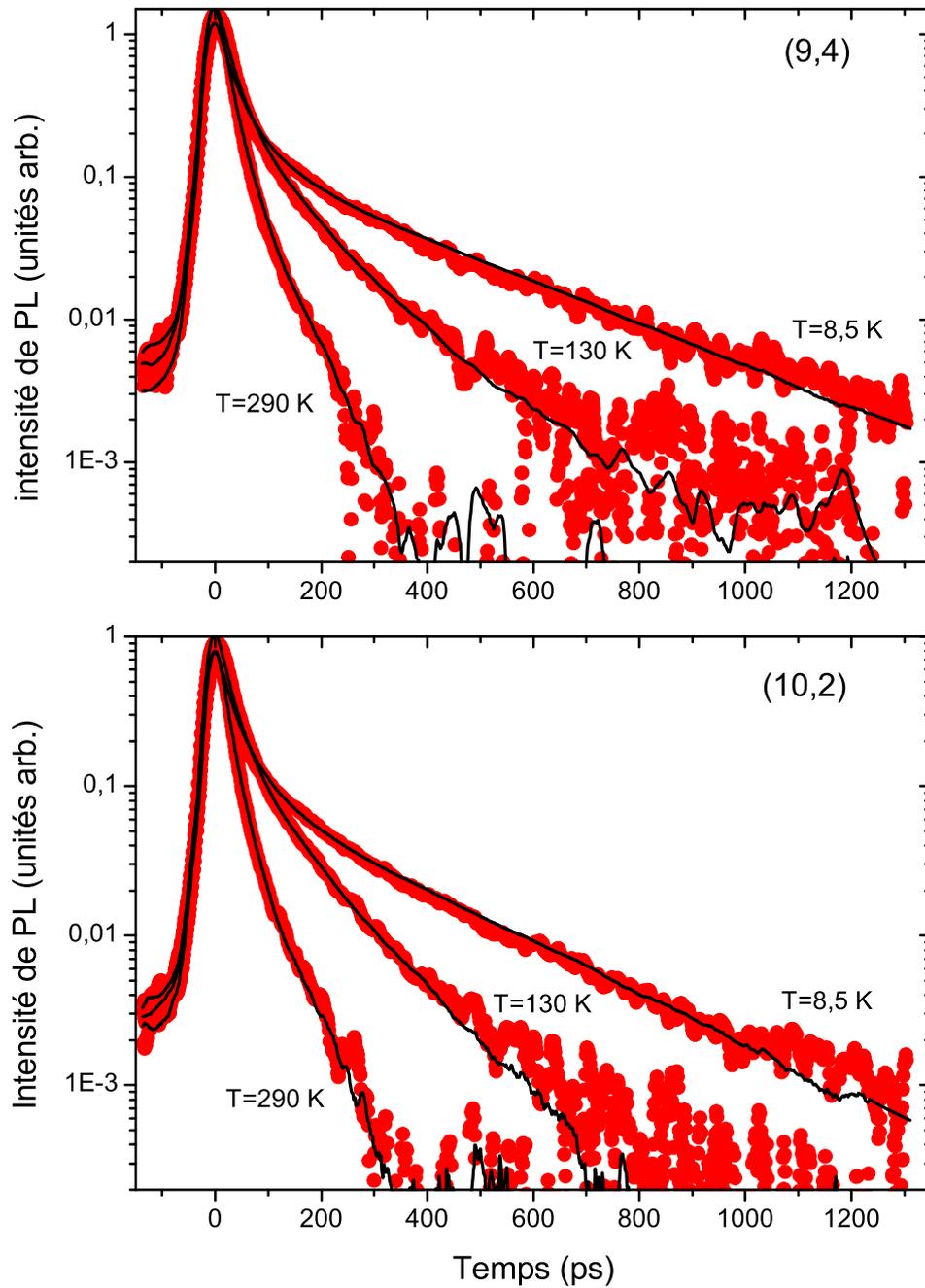


FIG. 3.4.12 – Dynamique de la PL des 2 chiralités (9,4) et (10,2) du même échantillon HiPco, en fonction de la température : courbes expérimentales (larges, en gris : voir figure 3.3.8) et fits numériques (trait noir). Seules les données correspondant à 3 températures sont représentées.

caractériser l'inhomogénéité de l'échantillon : dans notre hypothèse il s'agit d'une inhomogénéité de la taille des fagots. Pour l'échantillon de nanotubes HiPco, on obtient $n = 2,8 \pm 0,1$. Il est clair que cette valeur dépend de la qualité de l'exfoliation des fagots et donc de la manière dont on a préparé l'échantillon. Pour l'échantillon CoMoCAT, fabriqué avec un protocole expérimental similaire, on obtient $n = 2,3 \pm 0,1$, c'est-à-dire une valeur proche. Par contre, pour 2 échantillons issus de la même suspension, on obtient la même valeur de n , ce qui renforce notre interprétation.

La figure 3.4.13 donne la distribution en taille des fagots dans les échantillons HiPco et CoMoCAT. Il ne s'agit pas d'une mesure directe mais simplement de l'explicitation de la loi de Poisson de paramètre n qui nous permet de décrire l'inhomogénéité de l'échantillon. On constate que la taille des fagots de tubes HiPco reste faible, ce qui traduit l'efficacité du processus d'exfoliation : près de 50% d'entre eux contiennent 3 ou 4 nanotubes. Par contre, la proportion de nanotubes véritablement isolés est de 6% seulement. Pour les CoMoCAT, cette proportion est de 10%. On peut souligner que 90% des objets contiennent moins de 5 tubes, et que l'objet le plus fréquent dans nos échantillons est un petit fagot de 3 tubes.

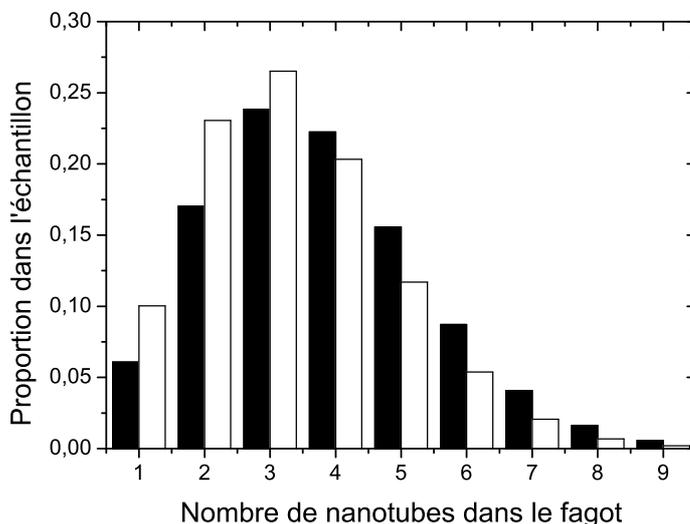


FIG. 3.4.13 – Distribution poissonnienne de la taille des fagots dans l'échantillon HiPco ($n = 2,8$, en noir) et CoMoCAT ($n = 2,3$, en blanc), déduite de la modélisation des expériences de PL résolue en temps.

Inhomogénéité du temps de vie de la PL

Les fits des données nous indiquent que le taux de recombinaison externe γ_{ex} est indépendant de la température, à l'image de la composante rapide de la PL. On a $\gamma_{ex}^{-1} = 70 \pm 10$ ps pour les 2 chiralités. Comme il faut prendre en compte n canaux de relaxation externe en moyenne, le taux de recombinaison externe moyen est égal à γ_{ex}/n . Ceci correspond à un temps de 25 ps, qui est à relier directement au temps caractéristique moyen de la composante rapide du signal de PL que nous avons estimé entre 20 et 30 ps. Les deux régimes de la dynamique, aux temps courts et aux temps longs, ne traduisent pas deux processus parallèles : il s'agit simplement de deux populations distinctes de nanotubes, ceux qui sont véritablement isolés d'une part, et les nanotubes en fagots d'autre part. La distinction est clairement visible parce que γ_{ex}/n est grand devant $\gamma_0(T)$, sauf à haute température.

L'inhomogénéité de l'environnement immédiat des nanotubes se traduit donc dans notre modélisation par une inhomogénéité du temps de vie de la PL d'un nanotube à un autre. La taille $j + 1$ du fagot dans lequel se trouve le nanotube luminescent définit la valeur du temps de vie τ_{PL} dans ce nanotube : $\tau_{PL} = (\gamma_0 + j\gamma_{ex})^{-1}$. La figure 3.4.14 présente la probabilité d'observer un temps de vie donné pour un nanotube pris au hasard, à basse température. La valeur la plus élevée de τ_{PL} correspond aux nanotubes isolés : on ne l'observe donc que dans 6% des cas. Le graphe concerne la chiralité (9,4), mais il n'est pas très différent pour la chiralité (10,2). Cette distribution est très similaire à la statistique des temps de vie de PL faite par Hagen et al. dans leurs expériences sur nanotubes uniques que nous avons présentées au paragraphe 3.1 et sur la figure 3.1.2.

Discussion sur l'origine de la composante rapide de la PL

Nous avons présenté l'hypothèse que la composante rapide de la PL est due à la structuration des nanotubes en petits fagots dans l'échantillon. Il est vrai qu'il pourrait s'agir d'un autre type de couplage à l'environnement (par exemple présence de charges proches de la surface du tube) ou de défauts sur lesquels l'exciton se recombinerait non radiativement. Mais, comme on va le voir, l'hypothèse des fagots de petite taille paraît particulièrement cohérente avec de nombreuses observations :

- comme on l'a vu au paragraphe 3.1, l'état d'agrégation des nanotubes dans l'échantillon a une influence importante sur la dynamique de recombinaison excitonique. En outre, les mesures pompe-sonde montrent que cette recombinaison est indépendante de la température dans le cas des nanotubes fortement agrégés, tout comme la composante rapide de la dynamique de la PL [37].
- d'après nos résultats la taille moyenne des fagots est faible, de l'ordre de quelques nanotubes. Or des mesures récentes ont montré que le processus

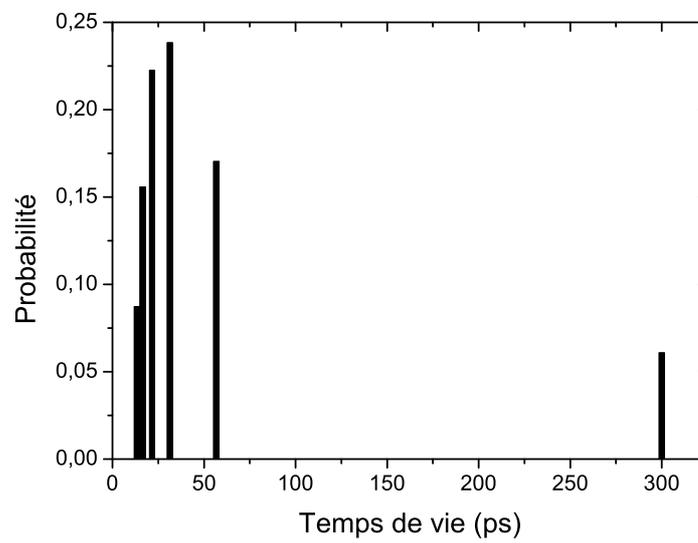


FIG. 3.4.14 – Probabilité des temps de décroissance de la PL dans un ensemble de nanotubes HiPco de chiralité (9,4) à 8,5 K, déduite de la modélisation des expériences de PL résolue en temps.

d'ultracentrifugation simple employé ne parvient pas à séparer les micelles de SDS contenant les nanotubes isolés et ceux contenant des fagots de 3 ou 4 tubes [116, 117]. Le tableau suivant donne la densité de ces micelles, à comparer avec celle de l'eau lourde qui vaut $1,1 \text{ g.cm}^{-3}$ [28] et permet de comprendre pourquoi il est difficile de séparer de cette manière les petits fagots :

Nombre de nanotubes dans le fagot	1	4	7
Densité de la micelle en g.cm^{-3}	1,0	1,1	1,2

Des protocoles plus complexes de centrifugation isopycnique permettraient d'améliorer la différenciation [117]. D'autre part, il faut rappeler que la résolution des images AFM que l'on a pu faire pour caractériser l'agrégation des nanotubes après centrifugation ne permettent pas de distinguer les petits fagots de 3 ou 4 tubes des nanotubes isolés (cf. chapitre 2). Ceci est dû au petit diamètre moyen des tubes (0,8 nm), à la présence de surfactant.

- La répartition statistique du temps de vie de la PL de la figure 3.4.14 évoque tout à fait les mesures de Hagen et al. sur des nanotubes uniques (ou supposés tels) que nous avons présentées au paragraphe 3.1 [110]. La figure 3.1.2 tirée de cette publication montre en particulier la distribution de τ_{PL} obtenue sur une quinzaine de nanotubes (6,4) distincts à 87 K. On remarque de nombreuses valeurs faibles de τ_{PL} , autour de 40 ps, quelques cas où la valeur est plus élevée et enfin un cas où τ_{PL} est beaucoup plus grand (plus de 180 ps). Dans notre interprétation on pourrait attribuer cette dernière valeur à un nanotube véritablement isolé, tandis que les autres sont en fait insérés dans un petit fagot. A cause du peu de mesures individuelles effectuées il est difficile de reconstituer la statistique de τ_{PL} . L'avantage des observations sur des ensembles de nanotubes est de donner en une seule mesure la distribution statistique de τ_{PL} , c'est-à-dire une information importante sur l'état d'agrégation des nanotubes à l'échelle de l'échantillon tout entier, moyennant une modélisation.

Rendement de luminescence d'un nanotube isolé

L'analyse de l'inhomogénéité permet d'aller plus loin encore dans l'exploitation quantitative en permettant d'extraire des données expérimentales la réponse des nanotubes véritablement isolés. Dans notre modélisation, l'intensité de PL totale, émise par les **nanotubes isolés** et intégrée en temps, s'écrit de la manière suivante :

$$I_{\text{NT isolés}}(T) = P_n(0) qA(T) \int_0^\infty i_{\text{NT isolé}} dt = e^{-n} qA(T) \frac{1}{\gamma_0(T)}$$

tandis que l'intensité de PL totale émise par **tous les nanotubes luminescents** de l'échantillon est :

$$I_{\text{ens}}(T) = \int_0^{\infty} i_{\text{ens}}(t) dt = qA(T) \sum_{j=0}^{\infty} P_n(j) \frac{1}{\gamma_0(T) + j\gamma_{ex}}$$

On peut donc connaître à chaque température quelle fraction du signal de PL provient de nanotubes isolés. Comme on le voit sur la figure 3.4.15, cette fraction varie avec la température. Ainsi à basse température, les nanotubes isolés apportent plus de 40% de l'intensité de PL. A 290 K, ce chiffre tombe à 15%, mais reste significativement plus grand que la proportion numérique de nanotubes isolés dans l'échantillon qui est de 6%. Cela est dû au fait que les processus non radiatifs sont plus efficaces dans les fagots que dans un nanotube isolé (un facteur 10 sur les taux à basse température).

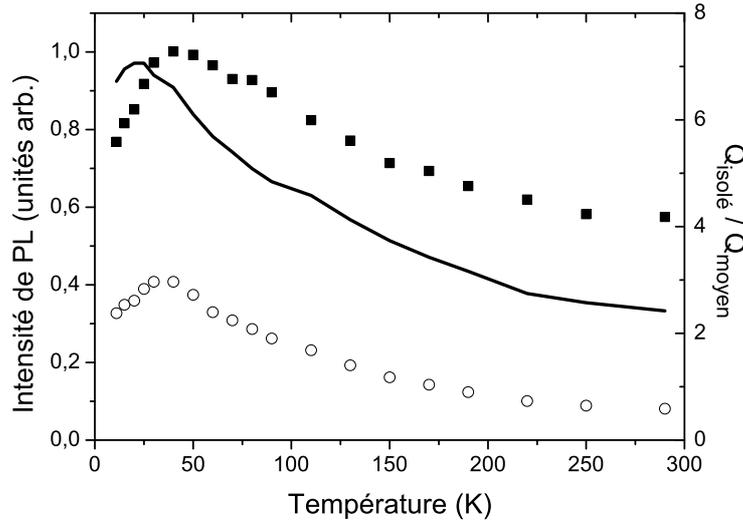


FIG. 3.4.15 – Intensité de PL intégrée de la chiralité (9,4) en fonction de la température. **Echelle de gauche** : évolution de l'intensité de PL émise par l'échantillon (carrés noirs) obtenue par intégration du signal de PL résolue en temps et normalisée à son maximum ; intensité de PL émise par les nanotubes isolés (cercles) extraite des données expérimentales avec la modélisation, normalisée par le même facteur. **Echelle de droite** : rapport du rendement quantique d'un nanotube isolé sur le rendement quantique moyen de l'échantillon (trait plein) d'après nos fits et modélisation.

Le rendement quantique de photoluminescence est le rapport du nombre de

photons émis par luminescence sur le nombre de photons absorbés. Nous le noterons $Q_{\text{isolé}}$ pour un nanotube isolé. Ce qui précède nous permet de comparer $Q_{\text{isolé}}$ au rendement quantique moyen de l'échantillon Q_{moyen} dans l'hypothèse où l'absorption est identique pour un nanotube isolé et un nanotube dans un fagot :

$$\frac{Q_{\text{moyen}}}{Q_{\text{isolé}}}(T) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{P_n(j)\gamma_0(T)}{\gamma_0(T) + j\gamma_{ex}}$$

La figure 3.4.15 présente l'évolution du rapport $\frac{Q_{\text{isolé}}}{Q_{\text{moyen}}}$ avec la température déduite de nos fits et de la modélisation. Ce rapport passe de 7 à basse température à un peu plus de 2 à température ambiante. Cela vient du fait que dans un nanotube isolé la recombinaison est due à des processus qui dépendent fortement de la température (voir la dépendance de $\gamma_0(T)$ issue des données expérimentales dans la figure 3.4.19). Pour un nanotube "moyen" de l'échantillon, ces processus sont en compétition avec des processus non radiatifs rapides (taux moyen γ_{ex}/n) qui sont eux indépendants de T .

Il apparaît donc que le rendement quantique d'un nanotube isolé peut être nettement plus grand que le rendement quantique mesuré sur un ensemble macroscopique de nanotubes. Si on s'en tient à la valeur $Q_{\text{moyen}} = 10^{-3}$ reportée dans la littérature pour des ensembles de nanotubes préparés de manière similaire [28, 99, 118], et qui est en accord avec notre propre estimation, $Q_{\text{isolé}}$ peut atteindre 1% à suffisamment basse température. Le rendement quantique d'un nanotube bien isolé de son environnement n'est donc pas nécessairement très faible. Du reste, une mesure récente sur un nanotube suspendu dans l'air à température ambiante conclut à $Q_{\text{isolé}} = 7\%$ [80].

3.4.3 Intensité de PL d'un nanotube isolé et écart d'énergie entre niveaux noir et brillant

Le grand intérêt de disposer d'une description de l'inhomogénéité de l'échantillon est que l'on peut déduire des données expérimentales la réponse intrinsèques des nanotubes isolés. Comme on l'a vu au paragraphe précédent, on peut reconstituer l'évolution avec la température de l'intensité de PL émise par un nanotube isolé à partir des données de PL résolue en temps. Cette dernière est présentée sur la figure 3.4.16 pour des 2 chiralités de nanotubes HiPco (9,4) et (10,2). Pour confirmer ce résultat nous avons effectué l'opération d'extraction de la réponse des nanotubes isolés à partir de la mesure de $I_{\text{ens}}(T)$ obtenue sur le montage de PL stationnaire. Nous avons en particulier reconduit la même distribution en taille des fagots que celle déduite des mesures résolues en temps. Les mesures ont été faites sur le même échantillon (cf. chapitre 2). La comparaison des courbes issues de la PL résolue en temps et de la PL stationnaire (figure 3.4.16) montre un bon accord, sauf peut-être à basse température ($T < 20$ K). A cet endroit l'intensité

de PL décroît manifestement rapidement quand la température diminue; l'écart pourrait alors s'expliquer par un contrôle un peu moins bon de la température de l'échantillon dans le cryostat de PL résolue en temps.

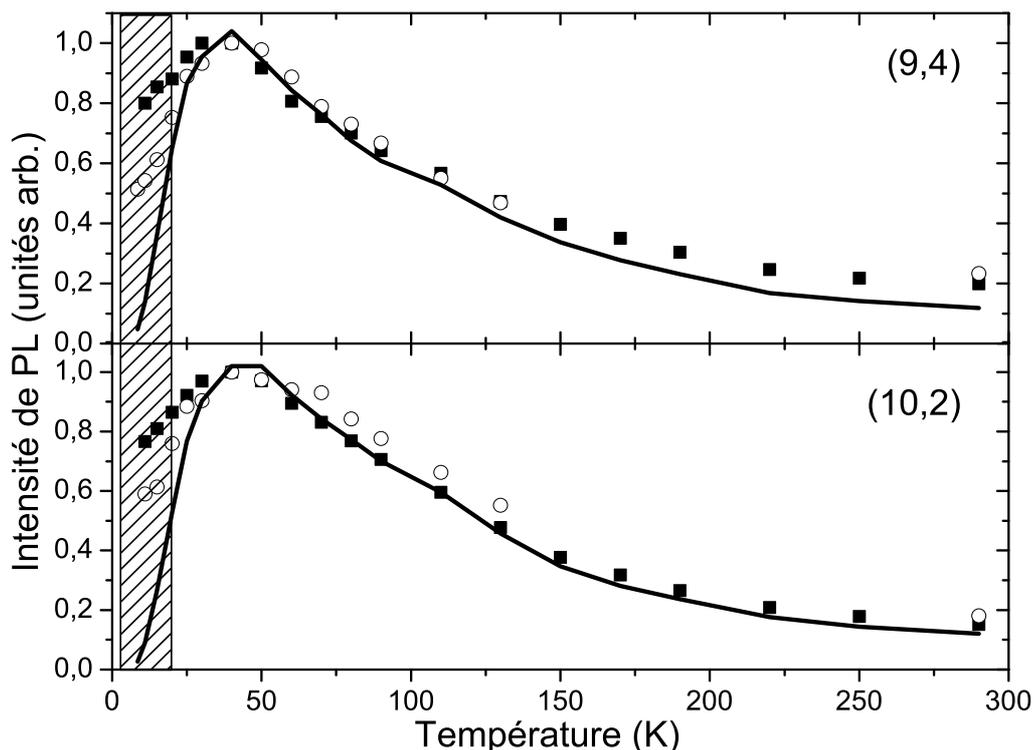


FIG. 3.4.16 – Intensité totale de la PL émise par deux chiralités de l'échantillon HiPco en fonction de la température. Carrés noirs : intensité calculée par intégration des courbes de PL résolues en temps. Pour ces courbes, le contrôle de la température est incertain dans la zone hachurée. Cercles : intensité obtenue directement sur le montage de PL stationnaire. Trait plein : fit des données expérimentales à partir du modèle à 3 niveaux.

La caractéristique principale de l'évolution de l'intensité de PL avec T est l'existence d'un maximum vers 40 K, soit 3,5 meV. Deux régimes apparaissent distinctement de part et d'autre de ce point. L'intensité de PL au maximum est près de 5 fois supérieure à celle à température ambiante. Un autre point très frappant de cette courbe est le comportement à basse température, entre 10 et 40 K. L'augmentation rapide de l'intensité de PL sur cet intervalle évoque

un phénomène d'activation thermique : à très basse température la population excitonique se trouverait piégée sur un niveau de plus basse énergie que le niveau brillant. On peut penser à des niveaux de défaut [110]. Mais en fait cette hypothèse supplémentaire n'est pas nécessaire puisque dans la structure intrinsèque même des nanotubes on trouve un état excitonique noir à plus basse énergie que le niveau brillant (voir fin du premier chapitre).

On se place donc dans le cadre défini au premier chapitre pour modéliser la dynamique excitonique dans une chiralité donnée. La structure fine de l'exciton 1s ($\alpha = 1$) singulet correspondant à la transition S_{11} comprend un niveau brillant, noté $|\psi_{ex}^2\rangle$ dans le premier chapitre, et un niveau noir noté $|\psi_{ex}^1\rangle$ et situé à plus basse énergie. Pour simplifier, on nomme ici ces niveaux (B) et (D) respectivement. L'écart d'énergie entre les deux est Δ . Le modèle que nous allons employer pour interpréter nos mesures se résume donc aux deux niveaux excitoniques (B) et (D) et au niveau fondamental (F) (absence d'exciton), représentés sur le schéma de la figure 3.4.17. Il s'agit de bandes d'énergie car le mouvement de l'exciton est libre dans la direction de l'axe du nanotube. Le vecteur d'onde est noté K .

Les trois niveaux excitoniques sont couplés entre eux. On considère des taux de recombinaison non radiatifs *a priori* différents pour les deux niveaux, et bien entendu un taux de recombinaison radiatif pour le niveau brillant (cf. figure 3.4.17).

L'évolution de la population des états noirs (n_D) et brillants (n_B) dans ce modèle à trois niveaux est gouvernée par les équations cinétiques suivantes :

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}n_B(t) = -(\gamma_R + \gamma_{NR} + \gamma_{\downarrow})n_B(t) + \gamma_{\uparrow}n_D(t) \\ \frac{d}{dt}n_D(t) = -(\gamma'_{NR} + \gamma_{\uparrow})n_D(t) + \gamma_{\downarrow}n_B(t) \end{cases}$$

Equilibre thermique entre les niveaux noir et brillant

Comme on l'a vu au premier chapitre, seul le niveau (B) est en principe couplé au rayonnement pour des raisons de symétrie de parité. Dans nos expériences de PL résolue en temps, l'exciton est créé par l'impulsion d'excitation dans un état singulet brillant de S_{22} . Il relaxe ensuite en quelques centaines de fs jusqu'à S_{11} . Cette relaxation se fait par interaction avec des phonons de la structure. Nous faisons l'hypothèse que l'exciton conserve son spin et reste dans l'état singulet, ce qui peut être justifié par la faiblesse de l'interaction spin-orbite dans les nanotubes de carbone (cf. chapitre 1).

Par contre, au cours des processus de diffusion avec les phonons acoustiques de la structure, l'énergie et le vecteur d'onde K de l'exciton sont modifiés [52]. D'autre part il est très probable que la symétrie de parité de l'exciton soit en fait brisée dans un nanotube de notre échantillon, à cause de la présence de défauts

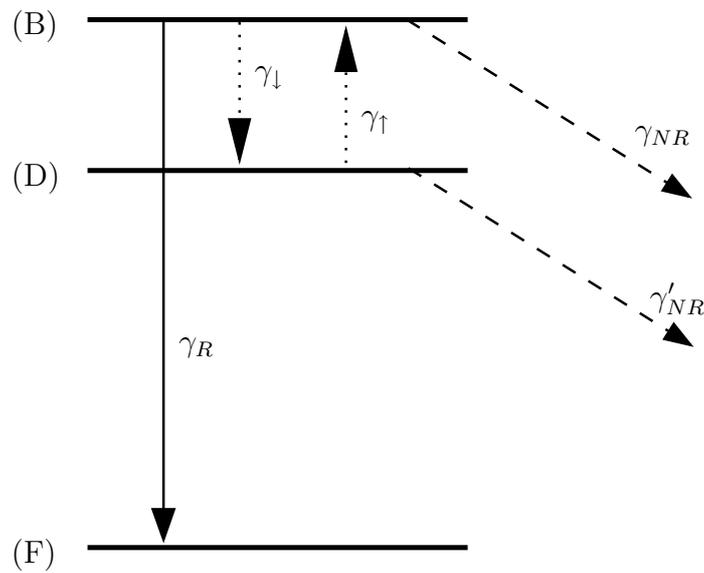


FIG. 3.4.17 – Schéma à 3 niveaux qui modélise la recombinaison des excitons dans un nanotube. (F) est l'état fondamental. (B) et (D) sont respectivement les niveaux excitoniques brillant et noir. L'écart d'énergie entre (B) et (D) est noté Δ . Les deux niveaux sont couplés par les probabilités de transitions γ_{\uparrow} et γ_{\downarrow} . γ_R est le taux de recombinaison radiatif. Des pertes non radiatives existent sur le niveau brillant avec un taux γ_{NR} et sur le niveau noir avec un taux γ'_{NR} . Comme la recombinaison radiative se fait dans une fenêtre très étroite par rapport à la dimension de la PZB, on n'a pas représenté la dispersion des bandes excitoniques.

localisés ou de l'environnement présentant des inhomogénéités spatiales. Tout ceci conduit à un couplage entre le bande (D) et la bande (B), représenté par les taux γ_{\uparrow} et γ_{\downarrow} . Si le temps caractéristique des processus de diffusion est petit devant le temps de vie des niveaux noir et brillant, alors la population excitonique est thermalisée à tout instant et le rapport des populations est égale au facteur de Boltzmann :

$$\frac{n_B(t)}{n_D(t)} = e^{-\Delta/k_B T}$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

L'hypothèse de thermalisation est cohérente avec le fait que les expériences sur nanotube unique montrent une dynamique de PL monoexponentielle (cf. figure 3.1.2) [110]. Si le couplage entre les 2 niveaux (B) et (D) n'était pas très efficace, c'est-à-dire si on n'avait pas $\gamma_{\downarrow}, \gamma_{\uparrow} \ll \gamma_{NR}, \gamma'_{NR}$, alors la dynamique associée serait visible dans $PL(t)$.

Intensité de PL

La condition d'équilibre de Boltzmann des deux populations permet de résoudre simplement les équations cinétiques. La population de l'état brillant s'écrit ainsi :

$$n_B(t) = \frac{C}{1 + e^{\Delta/k_B T}} \exp(-\gamma_0 t)$$

et celle de l'état noir :

$$n_D(t) = \frac{C}{1 + e^{-\Delta/k_B T}} \exp(-\gamma_0 t)$$

où C est une constante qui traduit les conditions initiales, c'est-à-dire la probabilité de présence d'un exciton sur les états S_{11} à $t = 0$, après relaxation assistée par phonons depuis les états S_{22} . Si on applique cette modélisation à notre cas expérimental, C prend donc en compte le coefficient d'absorption de la transition S_{22} et le rendement de la relaxation $S_{22} \rightarrow S_{11}$. Il est donc raisonnable de considérer que C est indépendant de la température.

Dans ces expressions apparaît le taux de recombinaison de la PL γ_0 , inverse du temps de vie, qui vaut :

$$\gamma_0(T) = [\gamma_R(T) + \gamma_{NR}(T)] \frac{1}{1 + e^{\Delta/k_B T}} + \gamma'_{NR}(T) \frac{1}{1 + e^{-\Delta/k_B T}}$$

Les taux de recombinaison sont en quelque sorte pondérés par le facteur d'occupation de l'état auquel ils sont attachés [63]. Tous les termes de γ_0

dépendent a priori de la température.

L'intensité de PL émise par ce nanotube isolé à tout instant est égale à la population de l'état brillant multipliée par le taux de recombinaison radiatif de l'exciton. En intégrant en temps, on obtient l'intensité totale de PL émise par le nanotube en fonction de la température (en nombre de photons) :

$$I_{\text{NT isolé}}(T) = \frac{\gamma_R(T)}{\gamma_0(T)} \frac{C}{1 + e^{\Delta/k_B T}}$$

Taux de recombinaison radiatif

Dans le premier chapitre, nous avons considéré que le vecteur d'onde du photon émis au cours de la recombinaison est négligeable devant la taille de la PZB du nanotube : la conservation de la quantité de mouvement impose alors que seuls les excitons en bas de bande (B), de vecteur d'onde K nul, peuvent se recombiner radiativement. Ceci nous a permis de simplifier la discussion sur les symétries des états excitoniques en se limitant strictement à l'état de bas de bande. Dans cette hypothèse, le taux de recombinaison radiatif, calculé à partir de la règle d'or de Fermi, est indépendant de la température.

Prenons maintenant en compte le fait que les niveaux excitoniques sont des bandes présentant une certaine dispersion. La condition de conservation de la quantité de mouvement impose que le vecteur d'onde du photon le long de l'axe \vec{z} du nanotube soit égal à K . Ainsi, l'émission de la PL met en jeu non seulement les excitons de bas de bande mais aussi ceux d'énergie légèrement supérieure et vecteur d'onde suffisamment faible. On appelle ce domaine *fenêtre radiative*. Le calcul du taux de recombinaison radiatif doit prendre en compte toute la distribution des excitons dans la fenêtre radiative [52].

Pour cela, on calcule tout d'abord le taux de recombinaison radiatif $\Gamma(K)$ d'un exciton de la bande (B) de vecteur d'onde K . La dispersion en énergie de la bande est notée $E_B(K)$. Nous reprenons ici le résultat de Spataru et al. obtenu en négligeant la réponse du nanotube pour les champs électriques polarisés perpendiculairement à l'axe du tube (effet de dépolarisation du chapitre 1) [63] :

$$\Gamma(K) = \begin{cases} \frac{2\pi e^2 E_B(0)^2}{\hbar^3 c^2} \chi \frac{E_B(K)^2 - \hbar^2 c^2 K^2}{E_B(K)^2} & \text{si } |K| \leq K_0 \\ 0 & \text{si } |K| \geq K_0 \end{cases}$$

où χ est le carré de l'élément de matrice de transition dipolaire de l'exciton par unité de longueur du nanotube. K_0 est le vecteur d'onde maximal que peut avoir un exciton se recombinant radiativement. Comme on le voit sur la figure 3.4.18, il est défini par : $E_B(K_0) = \hbar c K_0$.

Pour décrire la dispersion de l'exciton, nous utilisons l'approximation de la masse effective : $E_B(K) = E_B(0) + \hbar^2 K^2 / 2M$, où M est la masse effective de

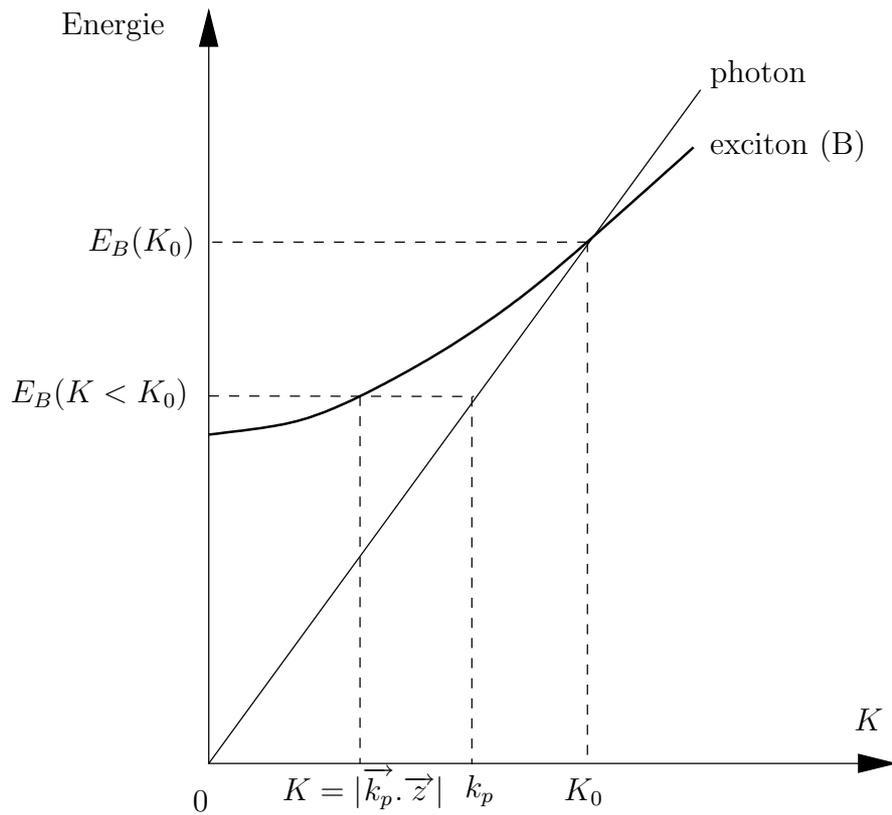


FIG. 3.4.18 – Courbes de dispersion du niveau excitonique (B) (trait gras) et du photon (droite d'équation $E = \hbar cK$) au voisinage du centre de la zone de Brillouin. La condition de conservation de la quantité de mouvement impose que la composante $\vec{k}_p \cdot \vec{z}$ du vecteur d'onde \vec{k}_p du photon émis est égale au vecteur d'onde K de l'exciton. Ceci est possible tant que $K < K_0$.

l'exciton [63, 62]. Le taux de recombinaison radiatif effectif du niveau (B) à température finie peut alors s'estimer par une moyenne statistique sur l'ensemble des excitons dans la fenêtre $|K| < K_0$. Comme la population des excitons est thermalisée, le facteur d'occupation est donné par la statistique de Boltzmann. Il faut aussi prendre en compte la densité d'états qui est en $1/\sqrt{E}$ dans une structure unidimensionnelle, avec l'approximation de la masse effective. Il s'en suit que :

$$\gamma_R(T) = \Gamma(0) \frac{\int_0^\delta dE \frac{1}{\sqrt{E}} e^{(-E/k_B T)} \frac{(E_B(0)+E)^2 - 2Mc^2 E}{(E_B(0)+E)^2}}{\int_0^\infty dE \frac{1}{\sqrt{E}} e^{(-E/k_B T)}}$$

où $E = \hbar^2 K^2 / 2M$ est l'énergie cinétique de l'exciton et δ la valeur maximale de cette énergie pour les excitons pouvant se recombinaison. Comme le vecteur d'onde du photon est faible devant la taille de la PZB du nanotube on a pour toutes les températures explorées dans nos expériences :

$$\delta = \frac{\hbar^2 K_0^2}{2M} \approx \frac{E_B(0)^2}{2Mc^2} \ll k_B T$$

L'intégrale au dénominateur de $\gamma_R(T)$ vaut $\sqrt{\pi k_B T}$ de sorte qu'en se limitant au premier terme du développement [63] :

$$\gamma_R(T) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\delta}{k_B T}} \Gamma(0)$$

A température ambiante, le facteur $\sqrt{\frac{k_B T}{\delta}}$ vaut à peu près 100 selon l'hypothèse faite par Spataru et al. sur la masse effective de l'exciton [63]. Il vaut encore plus de 18 à 10 K. Ainsi, seule une très petite fraction des excitons thermalisés se trouve dans la fenêtre de recombinaison radiative.

La dimension de la fenêtre radiative est petite devant le dimension de la PZB. Ceci justifie que dans le calcul précédent on ait implicitement considéré que la symétrie des excitons de la fenêtre radiative est la même que celle discuté au premier chapitre pour les excitons en $K = 0$.

Pour la suite, le point important à retenir est que dans l'hypothèse d'un exciton libre, **le taux de recombinaison radiatif varie comme $T^{-1/2}$** .

Détermination de Δ

Revenons à l'expression de l'intensité totale de PL émise par le nanotube donnée par notre modèle :

$$I_{\text{NT isolé}}(T) = \frac{\gamma_R(T)}{\gamma_0(T)} \frac{C}{1 + e^{\Delta/k_B T}}$$

La valeur de $\gamma_0(T)$ nous a donnée par les fits de $PL(t)$ déjà décrits; nous pouvons donc essayer de reproduire pour chaque chiralité la variation de l'intensité totale de PL avec la température. Les seuls paramètres à ajuster sont l'amplitude globale et surtout l'écart d'énergie noir-brillant Δ . Comme on le voit sur la figure 3.4.16, les fits sont très satisfaisants. Le modèle permet en particulier de bien reproduire le maximum de la PL vers 40 K ainsi que la décroissance douce jusqu'à la température ambiante. Il reproduit un peu moins bien le comportement à basse température, mais l'intensité de PL varie alors rapidement avec T et un meilleur contrôle effectif de la température de l'échantillon sondé serait sans doute nécessaire.

Cette procédure nous permet donc de déterminer la valeur de l'écart d'énergie entre le niveau excitonique noir et le niveau brillant. Comme il s'agit de reproduire la position d'un maximum, la précision obtenue sur la valeur de Δ est bonne (un peu plus de 10 %). Les résultats, très similaires entre les deux chiralités, sont présentés dans le tableau suivant :

Classe de chiralité	(9,4)	(10,2)
Ecart noir-brillant Δ (meV)	$4,2 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,5$

3.4.4 Dynamique de recombinaison d'un exciton dans un nanotube isolé

Dans notre interprétation, la dynamique excitonique dans un nanotube isolé correspond à la dynamique aux temps longs. Nous avons vu dans les paragraphes précédents comment le fit de la dynamique de PL permet de déterminer le taux de recombinaison de la PL $\gamma_0(T)$. Mais rappelons simplement ici qu'on pourrait aussi mesurer directement le temps de vie $\gamma_0(T)^{-1}$ sans modélisation de l'inhomogénéité de l'échantillon : il s'agit simplement de déterminer le temps caractéristique de la dynamique de PL aux temps longs (cf. figure 3.3.8). Les valeurs obtenues de cette manière sont très proches de celles des fits (à ± 5 ps près), du moins pour les températures inférieures à 200 K. Au delà la détermination directe est plus difficile car la dynamique extrinsèque devient comparable à la partie intrinsèque.

La figure 3.4.19 montre l'évolution du taux de recombinaison de la PL en fonction de la température telle qu'on a pu l'extraire des fits de données de la figure 3.4.12. On constate que $\gamma_0(T)$ évolue peu à basse température (il décroît légèrement entre 10 K et 25 K). A partir de $T = 40$ K le taux de recombinaison croît avec la température de manière essentiellement linéaire.

Cette courbe donne des indications sur la nature des processus à l'oeuvre dans la recombinaison excitonique. Reprenons le cadre du modèle à 3 niveaux de la figure 3.4.17 dans l'hypothèse de la thermalisation des populations entre niveaux noir et brillant. On a alors écrit le taux de recombinaison sous la forme :

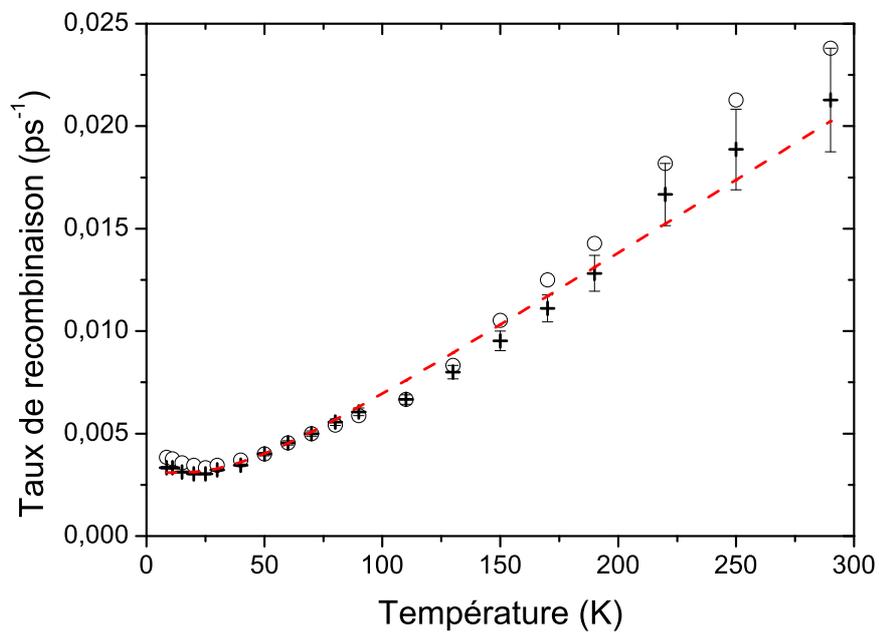


FIG. 3.4.19 – Taux de recombinaison $\gamma_0(T)$ des chiralités (9,4) (croix) et (10,2) (cercles blancs) obtenu à partir du fit des données expérimentales. Les barres d'erreur indiquent, pour la chiralité (9,4), l'incertitude liée à l'opération de fit. Elles sont identiques pour les (10,2). En pointillés : reproduction de l'évolution de $\gamma_0(T)$ (cf. texte).

$$\gamma_0(T) = [\gamma_R(T) + \gamma_{NR}(T)] \frac{1}{1 + e^{\Delta/k_B T}} + \gamma'_{NR}(T) \frac{1}{1 + e^{-\Delta/k_B T}}$$

Comme on l'a déjà remarqué, les taux de recombinaison intrinsèques de chaque niveau ($\gamma_R + \gamma_{NR}$ pour le brillant, γ'_{NR} pour le noir) apparaissent pondérés par le facteur thermique d'occupation du niveau. Ainsi, à basse température, i.e. quand $k_B T < \Delta \approx 4$ meV soit $T < 50$ K, le taux de recombinaison est directement le reflet de la dynamique du niveau noir car il est de beaucoup le plus peuplé $\gamma_0(T) \approx \gamma'_{NR}(T)$. Par contre, à haute température ($k_B T > \Delta$), les facteurs d'occupation des 2 niveaux tendent vers 0,5 et $\gamma_0(T) \approx \frac{\gamma_R(T) + \gamma_{NR}(T) + \gamma'_{NR}(T)}{2}$.

Le taux de recombinaison radiatif $\gamma_R(T)$ ne joue donc un rôle dans $\gamma_0(T)$ que à haute température, c'est-à-dire quand il est déjà faible puisqu'il décroît en $T^{-1/2}$. D'autre part, nous avons déjà cité le fait que le rendement quantique d'un nanotube isolé $Q_{\text{isolé}} = \frac{\gamma_R}{\gamma_0}$ est de l'ordre de quelques % à température ambiante selon de récentes expériences [80]. Ceci nous incite, afin de simplifier les choses, à négliger dans l'expression de $\gamma_0(T)$ le taux de recombinaison radiatif devant les taux de recombinaison non radiatifs des 2 niveaux :

$$\gamma_0(T) \approx \gamma_{NR}(T) \frac{1}{1 + e^{\Delta/k_B T}} + \gamma'_{NR}(T) \frac{1}{1 + e^{-\Delta/k_B T}}$$

On interprète donc la courbe de la figure 3.4.19 comme une dynamique dominée par des processus de relaxation non radiatifs. Comme les niveaux excitoniques noir et brillant sont proches en énergie, il est raisonnable de considérer que leur couplage aux phonons, et donc leur taux de recombinaison non radiatif, ne sont pas très différents.

À basse température, $\gamma_0(T)$ varie très peu avec T ; on écrit donc que le taux de recombinaison du niveau noir est une constante :

$$\gamma'_{NR}(T) = \gamma_{NR}^{\text{basse } T}$$

Le comportement linéaire à haute température évoque quand à lui un processus de diffusion de l'exciton assisté par un phonon de faible énergie. En interagissant avec un phonon (absorbé ou émis), l'exciton est diffusé vers un état, noté A sur la figure 3.4.20, d'où il finit par se recombiner non radiativement. La probabilité de revenir dans la fenêtre radiative est négligeable. Il sort ainsi du système à trois niveaux décrit par la figure 3.4.17.

Dans tous les cas, le taux de recombinaison correspondant fait intervenir le facteur de Bose-Einstein qui décrit la statistique des états de phonons. Cet effet n'est donc pas visible à basse température, lorsque la population est concentrée sur l'état noir. Pour une raison de simplicité du modèle, nous considérons donc le phénomène de diffusion par un phonon sur l'état brillant uniquement même si, comme on l'a dit, les niveaux (B) et (D) ne sont sans doute pas très différents

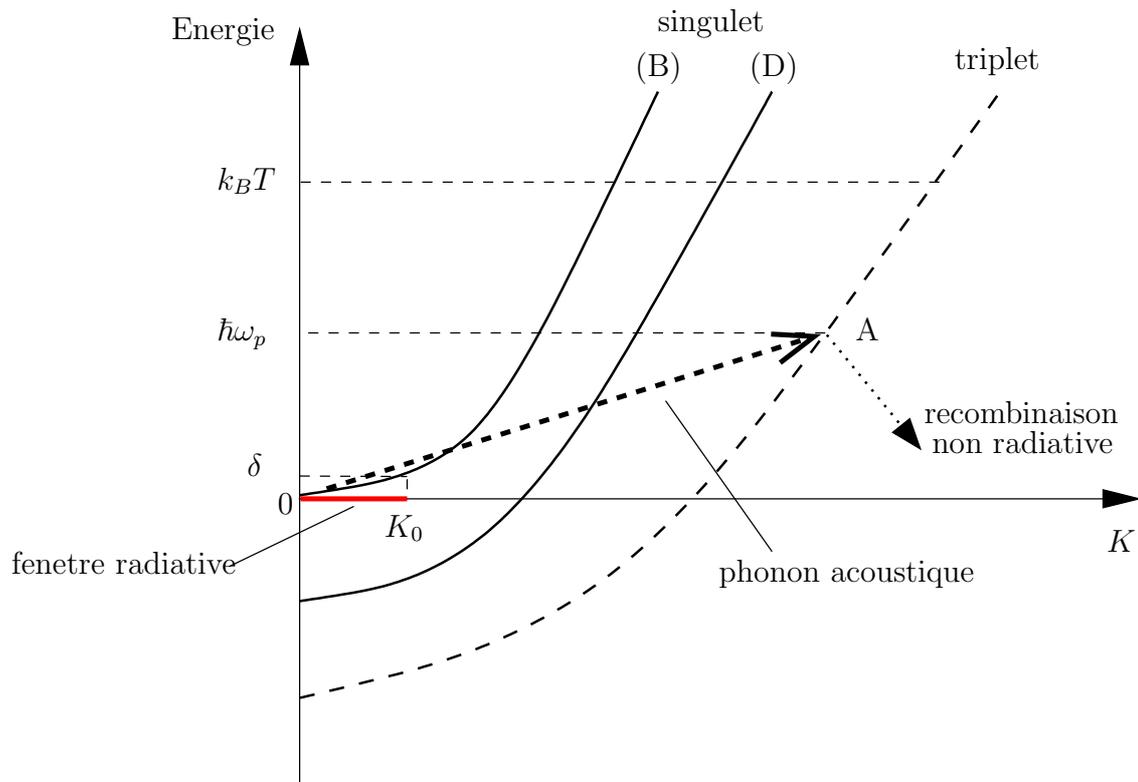


FIG. 3.4.20 – Processus de diffusion d'un exciton brillant en bas de bande par absorption d'un phonon acoustique d'énergie $\hbar\omega_p$. L'exciton est diffusé sur un niveau noté A . Ce niveau se trouve hors des bandes (B) et (D) et fait peut-être partie de la bande d'un exciton triplet. La conservation de l'énergie impose que l'état A soit à une énergie $\hbar\omega_p$ au dessus du bas de la bande (B).

du point de vue de l'interaction avec les phonons. Le taux de recombinaison non radiatif de l'état brillant contient finalement le terme de Bose-Einstein et le même terme constant que le niveau noir :

$$\gamma_{NR}(T) = \gamma_{NR}^0 \frac{1}{e^{\hbar\omega_p/k_B T} - 1} + \gamma_{NR}^{\text{basse T}}$$

Le comportement linéaire apparaît si l'énergie du phonon est petite devant la température ($0, 2 \times \hbar\omega_p < k_B T$) :

$$\gamma_{NR}(T) \approx \gamma_{NR}^0 \frac{k_B T}{\hbar\omega_p} + \gamma_{NR}^{\text{basse T}}$$

Dans le cadre de ces hypothèses, et en utilisant la valeur de l'écart noir-brillant Δ du paragraphe précédent, on reproduit bien la variation du taux de recombinaison de la PL $\gamma_0(T)$ de la chiralité (9,4). Les paramètres numériques sont les suivants :

$$\gamma_{NR}^{\text{basse T}} = 0,0031 \text{ ps}^{-1}$$

$$\gamma_{NR}^0 = 0,01 \text{ ps}^{-1} \text{ et } \hbar\omega_p = 5,8 \pm 1 \text{ meV}$$

Les valeurs sont manifestement très proches pour la chiralité (10,2).

L'énergie du phonon est ainsi bien inférieure à $k_B T$ pour $T > 50$ K (soit 4 meV), point à partir duquel le comportement linéaire devient visible. Si le phonon correspondant appartient à la structure intrinsèque du nanotube, la faible valeur de $\hbar\omega_p$ montre que c'est nécessairement un phonon d'une branche acoustique [7].

De plus, le fait que $\hbar\omega_p$ soit plus petit que $k_B T$ nous conduit à éliminer la possibilité que le processus de diffusion se fasse à l'intérieur même des bandes excitoniques (B) et (D). L'hypothèse initiale de thermalisation de la population excitonique au sein de ces bandes serait en effet en contradiction avec l'idée que l'exciton diffusé par le phonon ait une probabilité négligeable de revenir dans la fenêtre radiative. Ceci justifie le schéma de la figure 3.4.20.

Le niveau intermédiaire sur lequel l'exciton est diffusé par interaction avec le phonon acoustique se trouve dans notre modèle à $K \neq 0$. Il ne peut donc pas s'agir d'un niveau de défaut qui se trouverait au centre de la zone de Brillouin. Par contre, on sait qu'il existe d'autres niveaux excitoniques que ceux décrits jusqu'à présent : les niveaux triplets (cf. premier chapitre). Ces niveaux sont noirs si l'on considère strictement les règles de symétrie. D'après les calculs de Spataru et al., il existe un tel niveau à plus basse énergie que le niveau noir singulet, la différence d'énergie étant de l'ordre de grandeur de l'écart noir-brillant singulet [63]. La pente de la courbe de dispersion des phonons acoustiques rend plausible le phénomène de diffusion vers l'exciton triplet représenté sur la

figure 3.4.20. L'énergie $\hbar\omega_p$ correspondrait au processus assurant la conservation de l'énergie et du vecteur d'onde.

3.4.5 Discussion

Le modèle de la recombinaison excitonique dans un nanotube isolé que nous avons développé ici donne une explication phénoménologique des résultats expérimentaux. Il est cohérent avec ce que l'on sait de la structure excitonique intrinsèque (chapitre 1). Le fait que la dépendance en $T^{-1/2}$ du taux de recombinaison radiatif permette de bien reproduire les données expérimentales conforte l'hypothèse que le niveau (B) est bien le niveau excitonique brillant délocalisé du nanotube. D'autre part, on peut imaginer que le niveau (D) soit en fait un niveau de défaut peu profond [110]. Cependant l'écart Δ avec le niveau brillant, de l'ordre de 4 meV, correspond aux bornes inférieures des estimations théoriques et suggère que (D) est lui aussi un niveau délocalisé du nanotube [119, 62, 63].

La petite valeur de Δ a pour conséquence une variation particulièrement faible de l'intensité de PL avec la température (facteur 5 entre 10 et 300 K) par rapport aux plusieurs ordres de grandeur observés communément dans le même intervalle de température sur des nanostructures de semiconducteur [120]. En fait, à haute température, les deux états (B) et (D) sont également peuplés. La présence du niveau noir (D) ne joue donc pas alors de rôle important sur les propriétés de PL du nanotube ; il ne peut pas être la cause d'un faible rendement quantique $Q_{\text{isolé}}$.

L'évolution de temps de vie de PL avec la température montre que la recombinaison est dominée par les effets non radiatifs. La faible amplitude de variation de cette grandeur, là encore, indique que les niveaux noir et brillant ont des propriétés de recombinaison non radiative finalement peu différentes. Le comportement linéaire à haute température est l'indication d'un couplage entre ces niveaux et un état extérieur via un phonon acoustique. Ce couplage est responsable de la dégradation du rendement quantique $Q_{\text{isolé}}$ quand la température augmente.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord vu que les échantillons de nanotubes en matrice de gélatine permettent de faire des mesures de PL résolue en temps sur une large plage de température. Le niveau de signal obtenu est remarquable et donne accès à la dynamique de la PL sur une amplitude de plus de 3 ordres de grandeur. Ceci fait nettement apparaître, en plus d'une composante rapide jusqu'à $t = 50$ ps, une composante lente et monoexponentielle de la PL.

Nous nous sommes dans un premier temps focalisés sur la composante rapide de la PL. Elle est liée à des canaux de relaxation non radiatifs externes au nanotube, dont l'efficacité est indépendante de la température. Le nombre de ces

canaux varie d'un nanotube à l'autre, signe de l'inhomogénéité de l'échantillon. A la lumière de faits expérimentaux récents, nous l'interprétons comme une inhomogénéité de la configuration de l'environnement où se trouvent les nanotubes : quelques 10% des nanotubes seulement sont véritablement isolés dans nos échantillons; tous les autres se trouvent insérés dans des petits fagots de quelques tubes, qui sont responsables des canaux de relaxation supplémentaires.

La composante lente et monoexponentielle de la dynamique de PL est celle que l'on relie aux nanotubes isolés. L'évolution du taux de recombinaison avec la température montre que la recombinaison est dominée par des processus non radiatifs. La linéarité de la courbe suggère un mécanisme de diffusion via une interaction avec un phonon acoustique. Si on peut imaginer que cette diffusion met en jeu un état triplet, davantage d'études expérimentales sont requises pour conclure avec certitude.

Enfin, la connaissance du taux de recombinaison en fonction de la température permet de donner une interprétation du maximum que l'intensité totale de PL présente vers 40 K. Cela nous mène à entrer dans le détail de la structure excitonique singulet de l'état 1s, en faisant appel au niveau noir présent à plus basse énergie que le niveau brillant. Notre analyse permet de donner une estimation de l'écart d'énergie entre ces 2 niveaux : environ 4 meV pour les deux chiralités (9,4) et (10,2). C'est la détermination d'un paramètre essentiel de la structure excitonique du nanotube, qu'il faudrait prolonger sur d'autres classes de chiralité, en particulier de diamètre différent [64]. L'étude de la structure effective des états excitoniques des nanotubes de carbone semiconducteurs n'est pas terminée.

Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons examiné les propriétés électroniques statiques et dynamiques (échelle picoseconde) des nanotubes de carbone en étudiant deux caractéristiques optiques : l'absorption et, surtout, la photoluminescence.

Pour cela, nous nous sommes tout d'abord concentrés sur la préparation d'échantillons de nanotubes de carbone présentant de la luminescence. Nous avons mis en oeuvre le protocole consistant à les isoler les uns des autres dans des micelles de surfactant. Les tubes isolés sont ensuite séparés par ultracentrifugation. Les échantillons en suspension ainsi obtenus présentent de remarquables propriétés de photoluminescence, même s'il est vraisemblable que l'objet typique soit un fagot de 3 ou 4 tubes et non un nanotube véritablement isolé. Nous avons ensuite développé une technique originale permettant de placer les nanotubes isolés dans une matrice de gélatine. Ces échantillons solides donnent la possibilité d'étudier les propriétés optiques sur tout l'intervalle de température entre 10 et 300 K et donc de comprendre les propriétés dynamiques des états excitoniques des nanotubes. De plus, ils forment une base à la préparation d'échantillons dispersés adaptés à la spectroscopie d'objet unique.

Dans un premier temps, nous avons étudié les propriétés optiques d'échantillons macroscopiques contenant une grande densité de nanotubes. Les spectres d'absorption, de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence sont dominés par des raies correspondant aux singularités de Van Hove dans la densité d'états unidimensionnelle. Bien qu'il soit aujourd'hui prouvé que les excitations optiques élémentaires dans les nanotubes de carbone sont de nature excitonique (électron-trou corrélés), la structure de bandes à un porteur est très souvent suffisante pour interpréter les principales caractéristiques spectrales. Le lien entre l'énergie des raies et la classe de chiralité est désormais bien établi : la spectroscopie de photoluminescence s'avère ainsi une technique efficace qui nous a permis d'identifier les classes de chiralités luminescentes présentes dans nos échantillons. Nous avons, en outre, pu étudier l'influence de l'environnement sur les propriétés de photoluminescence en comparant les échantillons en suspension de surfactant et ceux en matrice solide de gélatine ainsi qu'en faisant varier la température de ces derniers entre 10 et 300 K. Il est apparu deux effets de nature profondément différente :

- dans la matrice solide, les nanotubes subissent des contraintes mécaniques

qui augmentent quand la température diminue. Il en résulte un décalage des raies en énergie dont le signe et l'intensité dépendent de la chiralité (effet de "trigonal warping");

- le passage de la suspension de surfactant à la matrice solide s'accompagne d'un décalage global de toutes les raies de luminescence vers le rouge : nous l'avons interprété comme un effet d'écrantage diélectrique de l'interaction coulombienne modifiant l'énergie de l'exciton. L'effet est sans doute exacerbé par la nature unidimensionnelle du nano-objet et par le fait que l'ensemble des atomes formant le nanotube sont en contact avec l'extérieur.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes consacrés à la spectroscopie de luminescence de nanotube unique. Nous avons mis en place un dispositif expérimental de microscopie confocale à bas bruit et un protocole de préparation d'échantillons dilués en matrice de gélatine. Nous avons pu faire plusieurs observations sur des nanotubes présentant des caractéristiques d'objet unique. Elles montrent tout d'abord le caractère inhomogène des raies de luminescence dans les ensembles de nanotubes, puisque la largeur de raie d'un nanotube unique peut atteindre moins de 1 meV à 10 K. D'autre part elles mettent en évidence des phénomènes caractéristiques des émetteurs uniques : diffusion spectrale et clignotement, observés à l'échelle de la seconde.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la dynamique des porteurs dans les nanotubes en effectuant les premières mesures de dynamique picoseconde de la photoluminescence entre 10 et 300 K, sur les échantillons macroscopiques en matrice solide. Grâce au bon rapport signal à bruit, la mesure se fait sur 3 ordres de grandeur de variation du signal et fournit plusieurs informations :

- Elle révèle tout d'abord une composante monoexponentielle longue de recombinaison, dont le temps caractéristique varie de 300 ps à 10 K à moins de 50 ps à température ambiante. Nous l'avons reliée à la dynamique de recombinaison d'un exciton unique dans le nanotube. Elle est dominée par les effets non radiatifs et fait intervenir une transition assistée par un phonon acoustique d'énergie estimée à 6 meV vers un état noir non identifié avec certitude (peut-être un état excitonique triplet).
- D'autre part, la dynamique de photoluminescence de nos échantillons est dominée aux temps courts ($t < 50$ ps) par une composante multiexponentielle. Nous l'interprétons comme une traduction de l'inhomogénéité de l'échantillon : en nous basant sur des observations faites récemment sur des échantillons préparés par ultracentrifugation de manière analogue, nous émettons l'hypothèse que la plupart des nanotubes luminescents se trouvent en fait dans des petits fagots de quelques tubes, ce qui induit l'apparition de canaux de relaxation non radiatifs supplémentaires, indépendants de la température. En modélisant la répartition statistique des nanotubes en fagots nous concluons que la taille moyenne d'un fagot est 3 ou 4 tubes dans notre échantillon, et que moins de 10% des nanotubes se trouvent

véritablement isolés.

- A partir des deux points précédents, nous pouvons donner une interprétation de l'évolution de l'intensité totale de PL d'un ensemble de nanotubes avec la température. Le maximum que celle-ci présente vers 40 K est la conséquence de l'existence attendue dans la structure de l'exciton singulet d'un niveau noir à plus basse énergie que le niveau brillant. A basse température, la population excitonique se piège sur le niveau noir ; à plus haute température l'émission de luminescence est activée thermiquement par population progressive de l'état brillant. La proposition de ce mécanisme nous permet de déterminer avec précision l'écart d'énergie entre niveau noir et brillant : il serait de 4 meV pour les chiralités (9,4) et (10,2) que nous avons observées. Cette valeur, faible, indique que la présence du niveau noir ne conduit pas nécessairement le nanotube à un rendement de luminescence faible, du moins à température suffisamment élevée.

L'ensemble des points étudiés au cours de cette thèse montre que la physique que permet d'explorer la spectroscopie des nanotubes de carbone touche en réalité des domaines bien différents. Le premier axe est la compréhension de la structure intrinsèque des états excités d'un nanotube unique isolé. L'intérêt est en particulier fondamental à cause du caractère quasi-unidimensionnel des nanotubes. Nous avons montré qu'il est possible d'obtenir de nombreuses informations sur les états excitoniques noirs et brillants et leur couplage avec les phonons par des expériences de dynamique sur des ensembles d'objets. Néanmoins, dans ce domaine, les études à l'échelle du nanotube unique sont essentielles car elles permettent de s'affranchir de l'inhomogénéité de l'échantillon. En outre, il est possible de tirer alors parti des résultats de plusieurs techniques expérimentales appliquées à un même objet : par exemple la combinaison de mesures de transport ou de microscopie structurale avec la spectroscopie de luminescence ou d'absorption.

Un autre domaine que la photophysique permet d'aborder est l'interaction des nanotubes avec leur environnement. Nous avons vu l'importance de ce couplage qui agit directement sur le niveau de photoluminescence de l'échantillon. Il y a d'abord un effet de la matrice dans lequel se trouve le nanotube : solide ou liquide, nature diélectrique etc. Il est clair que le détail de l'interaction n'est ici pas encore compris. Un cas tout à fait intéressant de couplage est celui qui existe entre nanotubes. Les résultats de nos expériences et ceux d'autres groupes nous montrent que l'objet typique de nombreux échantillons de nanotubes préparés pour être isolés est en fait un fagot de quelques tubes. La question des mécanismes de transfert de l'excitation et des conséquences du couplage intertubes sur la structure des états reste en grande partie ouverte. On comprend ici encore l'importance de la préparation très contrôlée des échantillons et l'intérêt que suscite les techniques permettant d'obtenir un nanotube unique suspendu dans le vide. La spectroscopie de nanotubes double feuillets s'insère aussi dans ce cadre.

Enfin, tout un domaine de recherche s'ouvre au confluent de ces deux aspects. Il consiste à exploiter la sensibilité des nanotubes, et en particulier de leurs propriétés spectroscopiques, aux modifications de l'environnement. Les possibilités d'applications ne font pour l'instant que poindre dans des domaines comme la chimie et la biologie.

Bibliographie

- [1] T. Pichler. *Molecular nanostructures : carbon ahead. Nature Mat.*, 6 :332, 2007.
- [2] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon. Nature*, 354 :56, 1991.
- [3] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, and J.-P. Salvetat, editors. *Understanding Carbon Nanotubes : From Basics to Applications*. Springer, 2006.
- [4] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [5] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Paillet, C. Journet, P. Bernier, and Ph. Poulin. *Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes. Science*, 290 :1331, 2000.
- [6] W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, and J. M. Kim. *Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. Appl. Phys. Lett.*, 75(20) :3129, 1999.
- [7] S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch. *Carbon nanotubes*. Wiley-VCH, 2004.
- [8] N. Hamada, S. I. Sawada, and A. Oshiyama. *New one-dimensionnal conductors : graphitic microtubules. Phys. Rev. Lett.*, 68 :1579, 1992.
- [9] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Electronic structure of graphene tubules based on C60. Phys. Rev. B*, 46 :1804, 1992.
- [10] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. Nature*, 391 :59, 1998.
- [11] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber. *Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. Nature*, 391 :62, 1998.
- [12] S. G. Lemay, J. W. Janssen, M. van den Hout, M. Mooij, M. J. Bronikowski, P. A. Willis, R. E. Smalley, L. P. Kouwenhoven, and C. Dekker. *Two-dimensional imaging of electronic wavefunctions in carbon nanotubes. Nature*, 412 :617, 2001.

- [13] C. T. White and T. N. Todorov. *Carbon nanotubes as long ballistic conductors*. *Nature*, 393 :240, 1998.
- [14] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai. *Ballistic carbon nanotube field-effect transistor*. *Nature*, 424 :654, 2003.
- [15] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, and C. Dekker. *Individual nanotubes as quantum wires*. *Nature*, 386 :474, 1997.
- [16] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen. *Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes*. *Nature*, 397 :598, 1999.
- [17] Bo Gao, A. Komnik, R. Egger, C. Glattli, and A. Bachtold. *Evidence for Luttinger liquid behavior in crossed metallic single-wall nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :216804, 2004.
- [18] S. J. Tans, A. Verschueren, and C. Dekker. *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. *Nature*, 393 :6680, 1998.
- [19] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, and P. Avouris. *Carbon nanotubes as Schottky barrier transistor*. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :106801, 2002.
- [20] Z. Chen, J. Appenzeller, Y.-M. Lin, J. Sippel-Oakley, A. G. Rinzler, J. Tang, S. J. Wind, P. M. Solomon, and P. Avouris. *An Integrated Logic Circuit Assembled on a Single Carbon Nanotube*. *Science*, 311 :5768, 2004.
- [21] J.-S. Lauret. *Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Paris VI, 2003.
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. *Phys. Reports*, 409 :47–99, 2005.
- [23] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, , and M. S. Dresselhaus. *Structural (n,m) determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant Raman scattering*. *Phys. Rev. Lett.*, 86(86) :1118–1121, 2001.
- [24] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta. *Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant Raman spectroscopy : environment and temperature effects*. *Phys. Rev. Lett.*, 93(14) :147406, 2004.
- [25] M. S. Strano, S. K. Doorn, E. H. Haroz, C. Kittrell, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. *Assignment of (n,m) Raman and optical features of metallic single-walled carbon nanotubes*. *Nano Lett.*, 3(8) :1091–1096, 2003.
- [26] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, and C. Thomsen. *Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes : optical transition energies and chiral-index assignment*. *Phys. Rev. B*, 72 :205438, 2005.
- [27] J. Lefebvre, Y. Homma, and P. Finnie. *Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 90(21) :217401, 2003.

- [28] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrel, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley. *Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes*. *Science*, 297 :593–596, 2002.
- [29] J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, and J. Tersoff. *Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET*. *Science*, 300 :783, 2003.
- [30] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma. *Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube*. *Phys. Rev. B*, 69 :075403, 2004.
- [31] H. Htoon, M. J. O'Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. *Low temperature emission spectra of individual single-walled carbon nanotubes : multiplicity of subspecies within single-species nanotubes ensembles*. *Phys. Rev.Lett.*, 93(2) :027401, 2004.
- [32] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. *The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons*. *Science*, 308 :838–841, 2005.
- [33] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau. *Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence*. *Phys. Rev. B.*, 72 :241402(R), 2005.
- [34] T. Ando. *Excitons in carbon nanotubes*. *J. Phys. Soc. Japan*, 66(4) :1006–1073, 1997.
- [35] J. Shah. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*. Springer, 1999.
- [36] J.-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. *Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 90(5) :057404, 2003.
- [37] J.-S. Lauret, C. Voisin, S. Berger, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, L. Goux-Capes, and A. Filoramo. *Environmental effects on the carrier dynamics in carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B*, 72 :113413, 2005.
- [38] C. T. White, D. H. Robertson, and J. W. Mintmire. *Helical and rotationnal symmetries of nanoscale graphitic tubules*. *Phys. Rev. B*, 47(9) :5485, 1991.
- [39] M. Damnjanovic, I. Milosevic, T. Vukovic, and R. Sredanovic. *Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes*. *Phys. Rev. B*, 60(4) :2728, 1999.
- [40] Ge. G. Samsonidze, A. Gruneis, R. Saito, A. Jorio, A. G Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Interband optical transitions in left- and right-handed single-wall carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B*, 69 :205402, 2004.

- [41] E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza, J. M. Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes*. *Phys. Reports*, 431 :261–302, 2006.
- [42] P. R. Wallace. *The band theory of graphite*. *Phys. Rev.*, 71(9) :622–634, 1947.
- [43] S. Zaric, G. N. Ostojic, J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, P. H. Frings, G. L. J. A. Rikken, M. Furis, S. A. Crooker, X. Wei, V. C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. *Excitons in carbon nanotubes with broken time-reversal symmetry*. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :016406, 2006.
- [44] J. W. Mintmire and C. T. White. *Universal density of states for carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 81(12) :2506, 1998.
- [45] P. Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, 1999.
- [46] R. Saito, K. Sato, Y. Oyama, J. Jiang, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Cutting lines near the Fermi level energy of single-wall carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B*, 72 :153413, 2005.
- [47] C. T. White and J. W. Mintmire. *Density of states reflects diameter in nanotubes*. *Nature*, 394 :29, 1998.
- [48] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*. *Nature*, 391 :59, 1998.
- [49] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Trigonal warping effect of carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B*, 61(4) :2981, 2000.
- [50] M. Y. Sfeir, T. Beetz, F. Wang, L. Huang, X. M. Huang, , M. Huang, J. Hone, S. O’Brien, , J. A. Misewich, T. F. Heinz, L. Wu, Y. Zhu, and L. E. Brus. *Optical spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes of defined chiral structure*. *Science*, 312 :554, 2006.
- [51] R. B. Weisman and S. M. Bachilo. *Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension : an empirical Kataura plot*. *Nano Lett.*, 3(9) :1235–1238, 2003.
- [52] L. C. Andreani. *Optical transitions, excitons, and polaritons in bulk and low-dimensional semiconductor structures*. In E. Burstein and C. Weisbuch, editors, *Confined electrons and photons, new physics and applications*, volume 340 of *NATO ASI Series B : Physics*, pages 57–112. Plenum Press, 1995.
- [53] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, and S. Maruyama. *Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :087402, 2005.
- [54] J. Frenkel. *On the absorption of light and the trapping of electrons and positive holes in crystalline dielectrics*. *Physik Zeits. Sowjetunion*, 9 :158, 1936.

- [55] R. S. Knox. *Theory of excitons*. Academic Press, 1963.
- [56] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, 1998.
- [57] Y. Toyozawa. *Optical processes in solids*. Cambridge University Press, 2003.
- [58] C. F. Klingshirn. *Semiconductor optics*. Springer, 1995.
- [59] R. Loudon. *One-dimensional hydrogen atom*. *AM. J. Phys.*, 27 :649, 1959.
- [60] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, and S. G. Louie. *Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 92(7) :077402, 2004.
- [61] V. Perebeinos, J. Tersoff, and Ph. Avouris. *Scaling of excitons in carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 92(25) :257402, 2004.
- [62] V. Perebeinos, J. Tersoff, and Ph. Avouris. *Radiative lifetime of excitons in carbon nanotubes*. *Nano Lett.*, 5(12) :2495–2499, 2005.
- [63] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz, and S. G. Louie. *Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :247402, 2005.
- [64] R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. Ismail-Beigo, and S. G. Louie. *Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B*, 74 :121401(R), 2006.
- [65] C. L. Kane and E. J. Mele. *Electron interactions and scaling relations for optical excitations in carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 93(19) :197402, 2004.
- [66] E. Chang, G. Bussi, A. Ruini, and E. Molinari. *Excitons in carbon nanotubes : an ab initio symmetry-based approach*. *Phys. Rev. Lett.*, 92(19) :196401, 2004.
- [67] D. Huertas-Hernando, F. Guinea, and A. Brataas. *Spin-orbit coupling in curved graphene, fullerenes, nanotubes, and nanotube caps*. *Phys. Rev. B*, 74(15) :155426, 2006.
- [68] J. Jiang, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Chirality dependence of exciton effects in single-wall carbon nanotubes : tight-binding model*. *Phys. Rev. B*, 75 :035407, 2007.
- [69] S. Ijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. *Nature*, 354 :56, 1991.
- [70] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley. *Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process : A parametric study*. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 19 :1800, 2001.
- [71] W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikowski, and R. E. Smalley. *Structural characterization and diameter-dependent oxidative stability of single wall carbon nanotubes synthesized by the catalytic decomposition of CO*. *Chem. Phys. Lett.*, 350 :6–14, 2001.

- [72] S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, and R. B. Weisman. *Narrow (n,m) -distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst.* *J. Am. Chem. Soc.*, 125 :11186–11187, 2003.
- [73] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, and D. E. Resasco. *Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts.* *Chem. Phys. Lett.*, 317 :497–503, 2000.
- [74] A. Jorio, A. P. Santos, H. B. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. P. M. Vieira, C. A. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D. E. Resasco, and M. A. Pimenta. *Quantifying carbon-nanotube species with resonance Raman scattering.* *Phys. Rev. B*, 72 :075207, 2005.
- [75] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. Hee Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley. *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes.* *Science*, 273(5274) :483–487, 1996.
- [76] L. A. Girifalco, M. Hodak, and R. S. Lee. *Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential.* *Phys. Rev. B*, 62 :13104, 2000.
- [77] J. Lefebvre, P. Finnie, and Y. Homma. *Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes.* *Phys. Rev. B*, 70 :045419, 2004.
- [78] Y. Ohno, S. Iwasaki, Y. Murakami, S. Kishimoto, S. Murayama, and T. Mizutani. *Chirality-dependent environmental effects in photoluminescence of single-walled carbon nanotubes.* *Phys. Rev. B*, 73 :235427, 2006.
- [79] M. Y. Sfeir, F. Wang, C.-C. Chuang, X. M. Huang, J. Hone, S. O'Brien, T. F. Heinz, and L. E. Brus. *Probing electronic transitions in individual carbon nanotubes by Rayleigh scattering.* *Science*, 306 :1540, 2004.
- [80] J. Lefebvre, D. G. Austing, J. Bond, and P. Finnie. *Photoluminescence imaging of suspended single-walled carbon nanotubes.* *Nano Lett.*, 6(8) :1603–1608, 2006.
- [81] T. Inoue, K. Matsuda, Y. Marakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu. *Diameter dependence of exciton-phonon interaction in individual single-walled carbon nanotubes studied by microphotoluminescence spectroscopy.* *Phys. Rev. B*, 73 :233401, 2006.
- [82] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, and T. D. Krauss. *Simultaneous fluorescence and raman spectroscopy from single carbon nanotubes.* *Science*, 301 :1354, 2003.
- [83] K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich, and M. M. Kappes. *Matrix-imposed stress-induced shifts in the photoluminescence of single-walled carbon nanotubes at low temperature.* *Nano Lett.*, 4(12) :2349–2354, 2004.

- [84] T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Hennrich, M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride, H. Ulbricht, and E. Flahaut. *Spectroscopy of single and double wall carbon nanotubes in different environments*. *Nano Lett.*, 5(3) :511–514, 2005.
- [85] F. Plentz, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. S. Strano, and M. A. Pimenta. *Direct experimental evidence of exciton-phonon bound states in carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :247401, 2005.
- [86] L.-J. Li, R. J. Nicholas, R. S. Deacon, and P. A. Shields. *Chirality assignment of single-walled carbon nanotubes with strain*. *Phys. Rev. Lett.*, 93(15) :156104, 2004.
- [87] K. Matsuda, Y. Kanemitsu, K. Irie, T. Saiki, T. Someya, S. Miyauchi, and S. Maruyama. *Photoluminescence intermittency from an individual single-walled carbon nanotube at room temperature*. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :123116, 2005.
- [88] Y. Miyauchi and S. Maruyama. *Identification of excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes*. *Phys. Rev B*, 74(3) :035415, 2006.
- [89] S. Reich, M. Dworzak, A. Hoffmann, C. Thomsen, and M. S. Strano. *Excited-state carrier lifetime in single-walled carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B*, 71 :033402, 2005.
- [90] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh. *High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water*. *Nano Lett.*, 3(2) :269–273, 2003.
- [91] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. *Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants*. *Nano Lett.*, 3(10) :1379–1382, 2003.
- [92] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman. *Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes*. *Science*, 298 :2361, 2002.
- [93] J. Lefebvre, J. M. Fraser, Y. Homma, and P. Finnie. *Photoluminescence from single-walled carbon nanotubes : a comparison between suspended and micelle-encapsulated nanotubes*. *Appl. Phys. A*, 78 :1107–1110, 2004.
- [94] R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen, and S. G. Louie. *Temperature dependence of the band gap of semiconducting carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :036801, 2005.
- [95] D. Karaiskaj, C. Engtrakul, T. McDonald, M. J. Heben, and A. Mascarenhas. *Intrinsic and extrinsic effects in the temperature-dependent photoluminescence of semiconducting carbon nanotubes*. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :106805, 2006.

- [96] L. Yang, M. P. Anantram, J. Han, and J. P. Lu. *Band-gap change of carbon nanotubes : effect of a small uniaxial and torsional strain. Phys. Rev. B*, 60 :13874, 1999.
- [97] W. E. Moerner and D. P. Fromm. *Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. Rev. Sci. Instrum.*, 74(8) :3597, 2003.
- [98] H. Htoon, M. J. O’Connell, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. *Single carbon nanotubes probed by photoluminescence spectroscopy : the role of the phonon-assisted transitions. Phys. Rev.Lett.*, 94 :0127403, 2005.
- [99] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. *Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. Phys. Rev. Lett.*, 92(17) :177401, 2004.
- [100] W. E. Moerner and M. Orrit. *Illuminating Single Molecules in Condensed Matter. Science*, 283 :1670, 1999.
- [101] S. Berger, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, and X. Marie. *Temperature dependence of exciton recombination in semiconducting single-wall carbon nanotubes. Nano Lett.*, 7 :398, 2007.
- [102] O. J. Korovyanko, C.-X. Sheng, Z. V. Vardeny, A. B. Dalton, and R. H. Baughman. *Ultrafast Spectroscopy of excitons in single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.*, 92(1) :017403, 2004.
- [103] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Menegheti, G. Lanzani, and G. Cerullo. *Intersubband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.*, 94 :207401, 2005.
- [104] L. Huang, H. N. Pedrosa, and T. D. Krauss. *Ultrafast ground-state recovery of single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.*, 93(1) :017403, 2004.
- [105] R. J. Ellingson, C. Engtrakul, M. Jones, M. Samec, G. Rumbles, A. J. Nozik, and M. J. Heben. *Ultrafast photoresponse of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes. Phys. rev. B*, 71 :115444, 2005.
- [106] G. N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono, M. S. Strano, V. C. Moore, R. H. Hauge, , and R. E. Smalley. *Interband recombination dynamics in resonantly excited single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.*, 92(11) :117402, 2004.
- [107] J. Kono, G. N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono, M. S. Strano, V. C. Moore, J. Shaver, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. *Ultra-fast optical spectroscopy of micelle-suspended single-walled carbon nanotubes. Appl. Phys. A*, 78 :1093–1098, 2004.
- [108] M. S. Strano, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. J. O’Connell, E. H. Haroz, J. Hubbard, M. Miller, K. Rialon, C. Kittrell, S. Ramesh, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. *Reversible, band-gap-selective protonation of single-walled carbon nanotubes in solution. J. Phys. Chem B*, 107 :6979–6985, 2003.
- [109] G. Dukovic, B. E. White, Z. Zhou, F. Wang, S. Jockusch, M. L. Steigerwald, T. F. Heinz, R. A. Friesner, N. J. Turro, and L. E. Brus. *Reversible surface*

oxidation and efficient luminescence quenching in semiconductor single-wall carbon nanotubes. J. Am. Chem. Soc., 126 :15269–15276, 2004.

- [110] A. Hagen, M. Steiner, M. B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Quian, A. J. Meixner, , and A. Hartschuh. *Exponential decay lifetimes of excitons in individual single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.*, 95 :197401, 2005.
- [111] Y.-Z. Ma, J. Stenger, J. Zimmermann, S. M. Bachilo, R. E. Smalley, R. B. Weisman, and G. R. Fleming. *Ultrafast carrier dynamics in single-walled carbon nanotubes probed by femtosecond spectroscopy. J. Chem. Phys.*, 120(7) :3368, 2004.
- [112] F. Wang, G. Dukovic, E. Knoesel, L. E. Brus, and T. F. Heinz. *Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes. Phys. Rev. B*, 70 :241403(R), 2004.
- [113] L. Huang and T. D. Krauss. *Quantized bimolecular Auger recombination of excitons in single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.*, 96 :057407, 2006.
- [114] L. Valkunas, Y.-Z. Ma, and G. R. Fleming. *Exciton-exciton annihilation in single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. B*, 73 :115432, 2006.
- [115] M. F. Islam, D. E. Milkie, C. L. Kane, A. G. Yodh, and J. M. Kikkawa. *Direct Measurement of the polarized optical absorption cross section of single-wall carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.*, 93(3) :037404, 2004.
- [116] M. S. Arnold, A. E. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam. *Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. Nature nanotech.*, 1 :60, 2006.
- [117] T. Hertel. *Exciton dynamics in carbon nanotubes. Communication à l'école d'été sur les nanotubes, Cargèse, 2006.*
- [118] S. Lebedkin, F. Hennrich, T. Skipa, and M. Kappes. *Near-infrared photoluminescence of single-walled carbon nanotubes prepared by the laser vaporization method. J. Phys. Chem B*, 107 :1949, 2003.
- [119] H. Zhao and S. Mazumdar. *Electron-electron interaction effects on the optical excitations of semiconducting single-walled carbon nanotubes. Phys. Rev. Lett.*, (93) :157402, 2004.
- [120] M. Gurioli, A. Vinattieri, M. Colocci, C. Deparis, J. Massies, G. Neu, A. Bosacchi, and S. Franchi. *Temperature dependence of the radiative and nonradiative recombination time in GaAs/Al_xGa_{1-x}As quantum-well structures . Phys. Rev. B*, 44(7) :3115, 1991.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale des propriétés électroniques des nanotubes de carbone par des techniques de spectroscopie de photoluminescence. Le travail a d'abord consisté en la préparation et la caractérisation d'échantillons de nanotubes de carbone isolés les uns des autres dans une suspension de surfactant. Ils présentent alors de la luminescence. Intégrés ensuite dans un gel, ils sont adaptés aux températures entre 10 et 300 K. Le premier volet d'expériences a concerné la spectroscopie de luminescence en régime stationnaire. Les mesures sur des ensembles macroscopiques permettent d'identifier les classes de chiralité présentes et mettent en évidence divers phénomènes de couplage des nanotubes entre eux et à leur environnement. Grâce à un montage de microscopie confocale, on a en outre étudié la luminescence d'un nanotube unique. On s'affranchit ainsi de l'inhomogénéité de l'échantillon, comme le montrent les faibles largeurs de raies (moins de 1 meV à 10 K) et les phénomènes de diffusion spectrale et de clignotement observés à l'échelle de la seconde. Le second volet d'expériences est consacré à la spectroscopie de photoluminescence résolue en temps à l'échelle picoseconde, sur des ensembles de nanotubes. On mesure la dynamique de recombinaison des excitations élémentaires (excitons), sur 3 ordres de grandeur de variation, dans les chiralités (9,4) et (10,2). L'évolution du temps de vie (300 ps à 10 K, 50 ps à 300 K) et de l'intensité de la luminescence (présentant un maximum à 50 K) donne des informations sur la structure des états excitoniques. On estime en particulier qu'il existe un niveau noir 4 meV en dessous de l'état luminescent.

Mots clés : NANOTUBE DE CARBONE, PHOTOLUMINESCENCE, SPECTROSCOPIE RESOLUE EN TEMPS, EXCITON, DYNAMIQUE ELECTRONIQUE, SEMICONDUCTEUR

Abstract

This manuscript presents an experimental study of electronic properties of carbon nanotubes by photoluminescence spectroscopy techniques. The protocol of preparation and characterisation of luminescent samples, where nanotubes are properly isolated from each other, is first described. Embedded in a gel, they can resist to temperatures down to 10 K. The first results concern stationary photoluminescence spectroscopy. Performed on macroscopic ensembles of nanotubes, measurements lead to a precise determination of the chiralities and reveal several effects due to the coupling between nanotubes and their environment. To avoid inhomogeneity, luminescence spectroscopy is also conducted on a single carbon nanotube, revealing typical behaviour as narrow linewidth (1 meV at 10 K), spectral wandering and blinking at the second scale. The other part of that study is dedicated to time-resolved photoluminescence spectroscopy. It reveals the recombination dynamics of the elementary excitations (excitons) in (9,4) and (10,2) chiralities. The temperature behaviour of the photoluminescence lifetime and intensity gives an insight on the structure and coupling of excitonic states in semiconducting carbon nanotubes.

Keywords : CARBON NANOTUBE, PHOTOLUMINESCENCE, TIME-RESOLVED SPECTROSCOPY, EXCITON, CARRIER DYNAMICS, SEMICONDUCTOR