Habilitation à diriger des recherches

Propriétés optiques des nanotubes de carbone

Christophe Voisin

Laboratoire Pierre Aigrain École Normale Supérieure

Plan de l'exposé

- Curriculum Vitae et synthèse des activités de recherche
- Propriétés optiques des nanotubes de carbone
- Perspectives et projets

Curriculum Vitae

Situation actuelle :

Maître de conférences de l'École Normale Supérieure

Scolarité et formation:

- École Normale Supérieure de Cachan (1993-1998)/ Agrégation (1996)
- Thèse de doctorat, Laboratoire d'Optique Quantique (École Polytechnique) :
 « Étude femtoseconde de la dynamique électronique
 et vibrationelle dans des nanoparticules métalliques » (2001)
- « Visiting Scientist » Université de Columbia, New York (2006-07) :
 - « Spectroscopie Rayleigh de nanotubes de carbone individuels »



Spectroscopie optique de nanostructures

0-D: Nanoparticules métalliques *(thèse, 13 publications)*

Boîtes quantiques

(10 publications)

1-D: Nanotubes de carbone

(3 thèses co-encadrées, 12 publications)

2-D: Multicouches magnétiques (1 thèse co-encadrée, 1 publication)

Les nanotubes de carbone mono-paroi (SWNT)

Les nanotubes de carbone (NT) : un matériau au coeur des nanotechnologies

- Matériau « naturel »
- Propriétés physiques liées à une structure originale très bien définie
 - Transport
 - Renfort mécanique
 - Émission de champ
 - Biologie



• Nanostructure quasi-unidimensionnelle

Dimension latérale ~ 1 nm --> Énergie du **confinement quantique ~ 1 eV**

==> étude des propriétés électroniques par **spectroscopie optique**

Propriétés optiques des nanotubes de carbone



Les techniques utilisées

Spectroscopie Optique ==> Excitations électroniques élémentaires



Mesures résolues en temps ==> Dynamique des excitations



Impulsions femto, OPA : Absorption transitoire, TR-PL

Mesures sur molécule unique ==> Propriétés intrinsèques



Micro-PL, micro-Raman, micro-Rayleigh

I- les nanotubes mono-paroi : présentation

Structure géométrique



(n, m) : indices chiraux

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



 $n-m = 3p \rightarrow m \acute{e}tal$ $n-m \neq 3p \rightarrow semi-conducteur$

Structure de bandes du graphène



Cas d'un nanotube zig-zag métallique



Cas d'un nanotube zig-zag semi-conducteur



Nature excitonique des transitions



Milieu 1D : très forte liaison excitonique

E_{ex} ~ 400 meV

Mise en évidence **directe** du décalage excitonique par PLE à **deux photons**



Wang et al., Science 308, 838 (2005)

Nanotubes à l'état sauvage



Tubes agrégés et déposés : pas de luminescence

• Atomes de surface : très fortes interactions avec environnement

Nanotubes isolés : la clé de la luminescence



- Séparation physico-chimique : micelles
- Isolement physique : tubes suspendus

Luminescence intrinsèque à température ambiante

- M. J. O'Connel *et al* Science <u>297</u>, 593 (2002)
- J-S. Lauret et al., Physica E 21, 1057 (2004)
- J. Lefebvre et al., Phys. Rev. Lett. 90, 217401 (2003)

Identification des chiralités



- Identification des chiralités présentes dans l'échantillon (Bachilo et al. Science (2003))
- Étude d'une chiralité spécifique par PL sélective

Résumé des domaines explorés

- Dynamique des excitations optiques à l'échelle femto (PRL 90, 057404 (2003))
- Non-linéarités optiques (APL 85, 3572 (2004))
- Photoluminescence et diagnostic structurel (Physica E, 21, 1057 (2004))
- Effets d'environnement (PRB 72, 113413 (2005))
- Structure fine excitonique et couplage entre tubes (Nanoletters 7, 398 (2007))
- Nanotubes fonctionnalisés (ChemPhysChem 9, 1250 (2008))
- Propriétés mécaniques et matériaux composites (JAP, 094323 (2009))
- États mixtes excitons-phonons (Nanoletters (soumis) (2009))

Zoom sur ...

• Dynamique des excitations optiques à l'échelle femto (PRL 90, 057404 (2003))

- Non-linéarités optiques (APL 85, 3572 (2004))
- Photoluminescence et diagnostic structurel (Physica E, 21, 1057 (2004))
- Effets d'environnement (PRB 72, 113413 (2005))
- Structure fine excitonique et couplage entre tubes (Nanoletters 7, 398 (2007))
- Nanotubes fonctionnalisés (ChemPhysChem 9, 1250 (2008))
- Propriétés mécaniques et matériaux composites (JAP, 094323 (2009))
- États mixtes excitons-phonons (Nanoletters (soumis) (2009))

II-Dynamique ultra-rapide des excitations optiques

Principe des mesures femto : dispositif pompe-sonde



Signal Référence

Recombinaison de S_{11} et S_{22} ; conversion interne



Mécanisme de recombinaison : effet de la température



Effet des fagots sur la recombinaison



Réponse inhomogène

• 1 odg plus lent pour tubes isolés

Photoluminescence résolue temporellement



Extraction d'une réponse intrinsèque



La proportion de nanotubes individuels est faible : P(0) ~ 6 % --> mais ils produisent 45 % du signal de PL à 40 K --> $Q_i \simeq 8 \overline{Q}$

Photoluminescence intégrée : effet de température



Dark/bright state splitting = 4 meV L'état noir ne joue pas de rôle majeur à 300 K III-Spectroscopie Rayleigh de nanotubes uniques : couplage excitons-phonons

Couplage excitons-phonons : bandes latérales





Torrens et al. PRL 101, 157401 (2008)



Perebeinos et al. PRL 94, 027402 (2005)

Nature des transitions S_{33} et S_{44} ?



Araujo et al. PRL **98**, 067401 (2007) Michel et al. PRB **75**, 155432 (2007)

Loi d'échelle pour S_{11} et $S_{22} \neq$ Loi d'échelle pour S_{33} et S_{44}

Spectroscopie Rayleigh

Spectroscopie Rayleigh : multicanal / tout type de tube





Champ noir = géométrie de tube unique suspendu Discrimination visuelle immédiate entre tube unique et fagot (x10) Spectroscopie des résonances électroniques

Interprétation des spectres



$$\sigma \sim d^4 \frac{|\epsilon - 1|^2}{\lambda^3}$$





Excitons et bandes de haute énergie



Excitons vs porteurs libres : profil de raie



Porteurs libres : surestimation systématique de l'aile bleue

Cas des nanotubes métalliques



Pas de bande latérale détectable à 10⁻³ près

Conclusions : S₃₃/S₄₄ excitoniques dans les S-SWNTs --> meilleure description des corrélations électroniques requise (*Sato et al. PRB 76, 195446 (2007)*) --> Rôles de l'écrantage diélectrique et de chiralité sur les effets coulombiens

IV-Perspectives et projets

Nanotubes fonctionnalisés

(Coll. LPQM/LPPSM, ENS Cachan)

- Tirer profit de la forte interaction nanotube/environnement
- Contourner l'absence de sélectivité des techniques de croissance
- Dispositifs de type photovoltaïque



Mise en évidence d'un couplage en régime stationnaire Magadur *et al.*, ChemPhysChem **9**, 1250 (2008) Casey et al. J. Mater. Chem. **18**, 1510 (2008)



- Etude de la cinétique des étapes de transfert d'énergie
- Identification du processus (Förster, tranfert de charge...)
- Rendement quantique et optimisation du complexe moléculaire

Spectroscopie de dispositifs fonctionnels

(Coll. équipe Physique mésoscopique LPA)



- Interface optique/électronique
- Interactions électrons/phonons (bruit/Raman)
- Dispositifs photo-sensibles
- Injection électrique pour luminescence
- Ionisation excitonique...
- nanotubes vs rubans de graphène

Remerciements

Doctorants/post-docs :

J-S. Lauret, S. Berger, F. Iglesias, A. Labourt-Ibarre, M. Gicquel, P. Bonnet, T. Michel S. Berciaud (CU)

Laboratoire Pierre Aigrain :

- Service Électronique
- Service Instrumentation
- Service Administratif

Collaborations :

- LPQM/LPPSM ENS Cachan
- CEA Grenoble/Saclay

Collaborations internationales :

TU Dresde (Allemagne) O. Jost, T. Pichler

Univ. Columbia (USA) T. Heinz, J. Hone