



**HAL**  
open science

# Photonique des nanotubes de carbone sur silicium

Étienne Gaufrès

► **To cite this version:**

Étienne Gaufrès. Photonique des nanotubes de carbone sur silicium. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Sud - Paris XI, 2010. Français. NNT: . tel-00769727

**HAL Id: tel-00769727**

**<https://theses.hal.science/tel-00769727>**

Submitted on 3 Jan 2013

**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.



**THÈSE DE DOCTORAT**

**SPECIALITE : PHYSIQUE**

*Ecole Doctorale « Onde et Matière »*

Présentée par :

Étienne GAUFRÈS

Sujet :

Photonique des nanotubes de carbone sur silicium

Soutenue le 1<sup>er</sup> décembre 2010 devant les membres du jury :

M Laurent Cognet, Université Bordeaux 1, Rapporteur

Mme Anne Debarre, Université Paris Sud 11, Présidente du jury

Mme Annick Loiseau, ONERA Châtillon

M Richard Martel, Université de Montréal, Rapporteur

M Laurent Vivien, IEF, Directeur de thèse

M Paul Voisin, LPN



# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut d'Electronique Fondamentale (IEF) dans le département Composant pour la Microélectronique et l'Optoélectronique (CMO). Je tiens donc à remercier les directeurs successifs du laboratoire Jean-Michel Lourtioz et Claude Chappert ainsi que le responsable du département Philippe Dolfus pour m'avoir donné l'opportunité de travailler dans de bonnes conditions sur ce sujet.

Je remercie aussi l'ensemble des membres de mon jury, Anne Debarre, Laurent Cognet, Annick Loiseau, Richard Martel et Paul Voisin pour leur participation enrichissante lors de la soutenance de thèse.

La relation entre un directeur de thèse et son thésard est une chose assez singulière qui peut donner lieu à des articles assez noirs dans les faits divers. Cela n'a pas été le cas avec Laurent Vivien, mon directeur de thèse : j'ai réellement passé trois années formidables sous sa direction. Ses qualités humaines et scientifiques alliées à son humour clairvoyant m'ont permis d'avancer avec toute l'aide nécessaire mais aussi avec une grande liberté que j'ai beaucoup appréciée. Je lui suis reconnaissant d'avoir toujours trouvé les moyens financiers pour supporter cette nouvelle thématique sans soutien officiel. Merci Laurent.

Je crois aussi que ces trois années se sont bien passées grâce à la bonne ambiance régnant dans la « Silicon Photonics Dreamteam » : je remercie spécialement Eric Cassan pour sa gentillesse et sa réactivité, et Delphine Marris-Morini, toujours disponible pour expliquer un élément de photonique ou faire des mesures sur mes échantillons. Un grand merci à Nicolas Izard, nanotubiste sans concession qui a rejoint l'équipe avec brio ! Merci de m'avoir aidé pendant cette dernière année de thèse et fait partager ton expérience sur le Japon, les nanotubes et les nanotubistes. Il faut bien dire que ta bonne humeur inoxydable et ton humour corrosif ont largement contribué à la bonne ambiance générale ! Je remercie également les spécialistes de la salle blanche Xavier Le Roux et Sanson Edmond. Merci Xavier pour ta persévérance et ta patience, pour toutes les subtilités que tu m'as gentiment expliquées lors de la fabrication des échantillons et pour ta capacité à jongler avec les équipements qui sont tombés en panne avec une opiniâtreté remarquable. Je pense aussi à ceux de l'équipe qui ont soutenu leur thèse pendant ces trois ans, Damien Bernier, Kamal Muhieddine et ceux qui ont commencé, Han, Papichaya, Melissa, Charles. Je souhaite à ces derniers le meilleur pour leur thèse ! Merci à Nha pour son initiation à la culture vietnamienne ! Je souhaite aussi un bon postdoc à Alexandre sur les nanotubes !!

Je remercie particulièrement Gilles Rasigade, frère d'arme de la thèse puisque l'on a commencé et fini en même temps. On est tous les deux passé par des moments plus ou moins « drôles et ironiques » pendant la thèse si bien que l'on a pu s'encourager mutuellement. J'ai apprécié toutes nos conversations dans tous les domaines et en tous lieux, notamment dans la ville idéale pour discuter pendant une conférence, n'est-ce-pas ?

Que serait une équipe sans les sages, les anciens ? Merci à Daniel Pascal pour les gâteries qu'il nous concocte pour le café et les discussions autour d'expériences de physique. Je remercie aussi vivement Suzanne Laval pour ses gâteaux, ses conseils avisés, ses relectures décapantes et ses participations positives aux répétitions ainsi que pour sa

## Remerciements

bonne humeur communicative. Je remercie également Eric Anglaret et Camilo Zamora-Ledezma de l'université de Montpellier 2 pour leur gentillesse et leur compétence lors de la fabrication de mes premiers échantillons de CNTs. Merci à Saïd Kazaoui de m'avoir accueilli dans son laboratoire à Tsukuba au Japon. J'ai pu avoir ainsi un bref aperçu du Japon et du laboratoire de Sumio Ijima.

Je tiens à remercier très chaleureusement François H. Julien, responsable du département PHOTIS, ainsi que Maria Tchernicheva, Laurent Nevou et Rafaele Colombelli. J'ai pu faire un grand nombre d'expériences dans leur département lorsque j'étais encore SMF (sans manip fixe). Leurs conseils expérimentaux m'ont beaucoup servi par la suite. Je remercie également Juliette Mangeney et Matthieu Martin pour le temps passé sur quelques échantillons.

La fabrication de mes échantillons m'a donné l'occasion de « vivre » en salle blanche aussi je tiens à remercier vivement tous ceux qui y travaillent pour leur aide et le bon climat qui règne dans ce lieu un peu particulier. Je pense à Marie-Paule Plante et Philippe Gogol à qui j'ai donné quelques cheveux blancs avec des mesures éllisométriques un peu tordues, et à David Bouville, toujours disponible pour une commande spéciale.

Je pense aussi à Koro et Abdel, de l'atelier mécanique, qui m'ont fait gagner un temps précieux en me fabriquant des pièces sur mesure pour le montage. Merci pour votre aide et votre compréhension. Je remercie ainsi tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé, fait progresser et permis de travailler de façon agréable pendant ces trois ans.

A ce sujet et avant de terminer, je désire remercier à titre posthume Guillaume de Champeaux, Henry IV roi de France et Don Pérignon moine cellérier pour avoir contribué à la science du champagne. (C'est un bon exemple du financement de la recherche à long terme!). Je suis sûr que l'on peut établir un lien de cause à effet entre la réussite de l'équipe et la très bonne habitude d'ouvrir une bouteille au moindre prétexte.

Je désire remercier ma femme Anne-Madeleine pour son soutien inconditionnel sans lequel ces trois années n'auraient pas eu la même couleur. Merci de m'avoir supporté bien des fois avec mes lubies et oublis, retards et cafards. Je t'aime.

Je remercie spécialement mes chers parents Freddy et Eliette pour toute leur aide et leurs conseils, pour mes études et bien au delà. Un grand merci à mes beaux-parents Michel et Bénédicte pour toute leur aide!

Merci à toute ma famille!

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>2</b>
<b>Introduction</b>	<b>10</b>
<b>I. Nanotubes de carbone</b>	<b>16</b>
<b>1. Les nanotubes de carbone</b>	<b>18</b>
1.1. Présentation générale . . . . .	18
1.1.1. Un peu d'histoire . . . . .	18
1.1.2. Morphologie des nanotubes de carbone monoparois . . . . .	18
1.1.2.1. Structure atomique . . . . .	20
1.1.2.2. Structure électronique . . . . .	23
1.1.3. Propriétés mécaniques et vibratoires . . . . .	30
1.1.3.1. Diffusion Raman . . . . .	31
1.1.3.2. Spectroscopie Raman dans les nanotubes de carbone. . .	31
1.1.4. Méthodes de synthèse . . . . .	33
1.1.4.1. Les procédés à haute température . . . . .	34
1.1.4.2. La décomposition catalytique à moyenne température. . .	35
1.1.4.3. Rôle du catalyseur et mécanisme de croissance . . . . .	35
1.1.4.4. Nanotubes HiPCo . . . . .	35
1.2. Propriétés optiques des nanotubes . . . . .	36
1.2.1. Dynamique excitonique dans les nanotubes . . . . .	38
1.2.1.1. Les excitons dans les nanotube de carbone . . . . .	38
1.2.1.2. Energie et morphologie du bright exciton dans les SWNTs	39
1.2.1.3. Temps de vie des excitons. . . . .	40
1.2.2. Transitions optiques - Absorption et photoluminescence . . . . .	42
1.2.2.1. Absorption dans les nanotubes . . . . .	42
1.2.2.2. Photoluminescence des nanotubes de carbone . . . . .	43
1.2.3. Optique non linéaire des CNTs . . . . .	47
1.2.3.1. Absorption saturable . . . . .	48

## Table des matières

1.2.3.2.	Effet Kerr dans les CNTs . . . . .	49
1.2.3.3.	Electro-absorption et effet Stark dans les CNTs . . . . .	49
1.2.4.	Transistor à effet de champ (FET) et Électroluminescence . . . . .	50
<b>2.</b>	<b>Les nanotubes de carbone dans leur environnement</b>	<b>54</b>
2.1.	Purification des nanotubes de carbone . . . . .	55
2.1.1.	Purification par voie chimique . . . . .	55
2.1.2.	Purification par voie physique . . . . .	56
2.1.3.	Purification par voie physico-chimique . . . . .	56
2.2.	Individualisation et dispersion des nanotubes de carbone . . . . .	57
2.2.1.	Individualisation des nanotubes par un surfactant (non covalent) .	57
2.2.1.1.	Principe général . . . . .	57
2.2.1.2.	Mécanisme d'adsorption du surfactant sur les nanotubes. Simulation et observation . . . . .	58
2.2.1.3.	Surfactants communément employés . . . . .	60
2.3.	Extraction des nanotubes de carbone . . . . .	63
2.3.1.	Méthodes de séparation . . . . .	63
2.3.1.1.	Chimie sélective . . . . .	64
2.3.1.2.	Destruction sélective . . . . .	64
2.3.1.3.	Séparation électrophorétique et chromatographique . . .	65
2.3.2.	Séparation des nanotubes par ultracentrifugation . . . . .	66
2.3.2.1.	Centrifugation à faible force centrifuge . . . . .	66
2.3.2.2.	Ultracentrifugation à gradient de densité (DGU) . . . . .	66
2.3.2.3.	Ultracentrifugation assistée par un polymère aromatique	67
2.3.3.	Synthèses orientées . . . . .	71
2.4.	Mise en forme des nanotubes . . . . .	71
2.4.1.	Couches minces de composites à base de nanotubes de carbone . .	71
2.4.2.	Alignement des nanotubes . . . . .	72
2.4.2.1.	Synthèses à orientation préférentielle des nanotubes de carbone . . . . .	72
2.4.2.2.	Alignement des nanotubes par contrainte mécanique . . .	72
2.4.2.3.	Alignement par diélectrophorèse (DEP) . . . . .	73
2.5.	Photoluminescence et environnement . . . . .	75
2.5.1.	CNTs en faisceaux / CNTs individualisés. Interaction tube-tube. .	76
2.5.1.1.	Transfert excitonique dans les SWNTs semiconducteurs .	76
2.5.2.	Environnement diélectrique et chimique. . . . .	77
2.5.3.	Effet thermique . . . . .	78
2.5.4.	Contraintes mécaniques . . . . .	79

2.5.5. Effet des contraintes localisées . . . . .	80
<b>II. CNTs : Propriétés optiques et environnement</b>	<b>84</b>
<b>Introduction de la deuxième partie</b>	<b>86</b>
<b>3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère</b>	<b>88</b>
3.1. Banc de mesure de photoluminescence en régime continu . . . . .	88
3.1.1. Montage expérimental pour la mesure de photoluminescence. . . . .	88
3.2. Rôle de l’environnement diélectrique et mécanique sur les transitions optiques des CNTs . . . . .	91
3.2.1. Fabrication et caractérisation optique de couches minces dopées en nanotubes de carbone . . . . .	92
3.2.1.1. Dispersion des nanotubes en solution aqueuse . . . . .	92
3.2.1.2. Réalisation des composites CNTs / polymère . . . . .	92
3.2.2. Cartographie de la photoluminescence d’une couche mince . . . . .	92
3.2.3. Étude spectrale des nanotubes dans leur environnement . . . . .	95
3.2.3.1. Décalage en longueur d’onde . . . . .	95
3.2.3.2. La contribution mécanique . . . . .	96
3.2.3.3. Contribution diélectrique. Rôle du surfactant et de la matrice polymère dans l’écrantage diélectrique. . . . .	103
3.3. Rôle des impuretés et des m-SWNTs sur l’émission des SWNTs . . . . .	106
3.3.1. Purification et extraction des nanotubes semi-conducteurs . . . . .	106
3.3.2. Evaluation optique de l’efficacité de l’extraction des s-SWNTs . . . . .	108
3.3.3. Etude de la sélectivité de l’extraction en (n,m) . . . . .	111
3.3.4. Amélioration de la luminescence des nanotubes purifiés . . . . .	111
<b>4. Gain optique dans les nanotubes de carbone</b>	<b>116</b>
4.1. Gain optique dans un semi-conducteur inhomogène . . . . .	116
4.1.1. Milieu à gain optique et nanotubes de carbone? . . . . .	116
4.1.1.1. Le gain optique . . . . .	116
4.1.1.2. Cas des nanotubes de carbone semiconducteurs . . . . .	117
4.1.2. Méthodes de mesure du gain optique . . . . .	118
4.1.2.1. Méthode VSL (Variable Strip Length) . . . . .	119
4.1.2.2. Méthode SES (Shifting Excitation Spot) . . . . .	121
4.2. Banc de mesure pour la détermination du gain optique . . . . .	122
4.3. Signature de gain dans les nanotubes semi-conducteurs . . . . .	124
4.3.1. Systèmes étudiés . . . . .	124

Table des matières

4.3.2.	Homogénéité des couches minces . . . . .	124
4.3.2.1.	Mesure par profilomètre mécanique . . . . .	124
4.3.2.2.	Mesure de l'homogénéité et des pertes optiques des couches par SES . . . . .	125
4.3.3.	Mesure de gain optique par méthode VSL dans les s-SWNTs . . . . .	126
4.3.4.	Observation de l'énergie de seuil pour le régime de gain . . . . .	129
4.3.5.	Rétrécissement spectral . . . . .	130
4.3.6.	Origine du gain . . . . .	132
<b>III.</b>	<b>Vers la source LASER</b> 	<b>136</b>
<b>5.</b>	<b>Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.</b>	<b>138</b>
5.1.	Guide d'onde silicium . . . . .	139
5.1.1.	Présentation générale des guides d'onde SOI . . . . .	139
5.1.2.	Evaluation des caractéristiques des guides d'onde rubans . . . . .	140
5.1.2.1.	Guide d'onde monomode . . . . .	140
5.1.2.2.	Interaction entre un mode optique dans le Si et les CNTs . . . . .	141
5.1.3.	Structures photoniques de base . . . . .	143
5.2.	Caractérisation des guides d'onde . . . . .	145
5.2.1.	Banc de mesure . . . . .	145
5.2.2.	Méthode de mesure des pertes de propagation . . . . .	146
5.3.	Fabrication du dispositif . . . . .	149
5.3.1.	Étapes de fabrication optimisées . . . . .	149
5.3.1.1.	Évolutions de la qualité de la puce . . . . .	152
5.3.2.	Optimisation de l'étape de lithographie électronique . . . . .	153
5.3.2.1.	Spécificité du système e-beam . . . . .	154
5.3.2.2.	Pertes optiques engendrées par la rugosité . . . . .	155
5.3.2.3.	Pertes liées aux transitions . . . . .	158
5.3.2.4.	Pertes liées à la largeur du guide $W_g$ . . . . .	159
5.4.	Résultats expérimentaux . . . . .	160
5.4.1.	Mesure du spectre d'absorption des CNTs à l'aide d'un guide d'onde . . . . .	160
5.4.2.	Mesure du spectre de luminescence des CNTs . . . . .	164
5.4.3.	Première cavité optique à base de nanotubes de carbone . . . . .	166
<b>6.</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>172</b>

*Table des matières*



# Introduction

## Limitation des interconnexions métalliques

Les produits de la microélectronique sont devenus des éléments incontournables de notre quotidien au cours des cinquante dernières années. Depuis les calculateurs des années 70 jusqu'aux processeurs complexes de nos ordinateurs actuels, la devise a toujours été la même : faire plus d'opérations dans un espace toujours plus réduit. Cette évolution a été bien décrite par la loi de Moore [82] qui prévoyait tous les 18 mois un doublement du nombre de transistors. Cette densification a rendu l'architecture des processeurs de plus en plus complexe.

La figure 1a présente la vue en coupe d'un microprocesseur[1]. Les transistors sont enfouis en bas de l'architecture. Chacun d'eux doit communiquer avec les autres éléments et doit être synchronisé par un signal d'horloge commun. De plus, tous les blocs fonctionnels doivent communiquer entre eux à des fréquences élevées. L'augmentation du nombre de transistors et leur miniaturisation a entraîné une explosion des interconnexions métalliques. A l'heure actuelle, ce sont des dizaines de kilomètres d'interconnexions incorporés dans chacun de nos processeurs. Cette densification n'a été possible qu'en réduisant leurs dimensions (figure 1b). En l'espace de 15 ans le pas entre deux circuits à été divisé par 10 [1]. En contre partie, la résistivité croît exponentiellement avec la réduction des dimensions des lignes métalliques (figure 1b) et provoque maintenant un échauffement considérable dans les processeurs. Cet échauffement est difficilement contrôlable. Un autre problème majeur de ces interconnexions est l'allongement du temps mis par le signal pour se propager d'un bout à l'autre du circuit en raison des constantes de temps de type RC. Ce délai peut même dépasser souvent l'intervalle de temps entre deux signaux d'horloge, générant une altération du signal. Il est alors nécessaire d'incorporer des systèmes de régénération extrêmement énergivores et provoquant un échauffement supplémentaire important.

Les limites des interconnexions métalliques sont donc bientôt atteintes et l'on perçoit déjà cette réalité chez les constructeurs de microprocesseurs. Intel, dans ses dernières générations de processeurs, augmente le nombre de processeurs fonctionnant en parallèle pour satisfaire encore et encore à l'évolution de la micro-électronique. Cette approche n'est viable qu'à court terme. En effet cette compagnie a démontré récemment un circuit

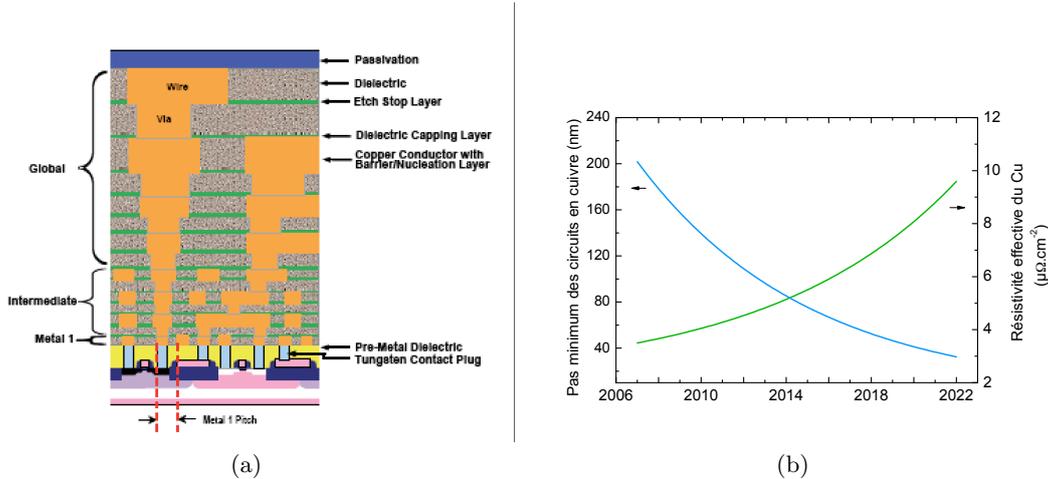


FIG. 0.0.1.: (a) Vue en coupe d'un microprocesseur (b) Evolution des interconnexions métalliques dans un processeur. D'après le rapport de l'ITRS [1]

formé par 48 coeurs de processeur [46]. Dans cette configuration la communication entre chacun d'eux par des interconnexions métalliques ne peut pas être faite.

Une nouvelle approche pour la distribution de signaux globaux (horloge et communication entre microprocesseurs) doit donc être mise en place.

### Interconnexions optiques

Depuis quelques années, une approche très prometteuse s'est développée pour dépasser les limites des interconnexions métalliques. Elle est basée sur l'utilisation de liens optiques : des photons pour des électrons. Les avantages apportés par cette mutation sont considérables : les photons ne provoquent pas d'échauffement dans les puces pour peu qu'ils ne soient pas absorbés dans le dispositif et les fréquences atteignables sont de plusieurs dizaines de GHz. Il n'y pas non plus de problème de synchronisation des signaux optiques ni de problème de bruit. Enfin les photons sont insensibles aux interactions électromagnétiques avec le composant électronique [1].

Cette approche soulève toutefois plusieurs questions fondamentales : est-il possible de générer et de contrôler totalement la lumière à l'échelle d'un micro-processeur, d'un transistor ? Comment répondre au défi technologique posé par l'intégration de structures optiques au sein d'une architecture CMOS ?

Le choix du ou des matériaux employés dans ces briques de bases est très important. En effet l'intégration d'une nouvelle structure dans l'architecture des circuits intégrés génère des problèmes de compatibilité. La fabrication et l'intégration de ce lien optique doit respecter les normes et les procédés technologiques existant dans la technologie CMOS ou du moins ne doit pas trop s'en écarter. Actuellement, les matériaux de choix pour

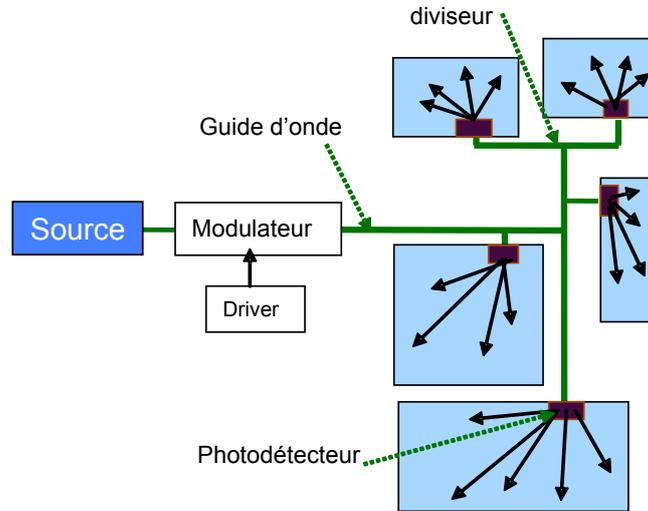


FIG. 0.0.2.: Schéma d'un lien optique. Configuration pour la distribution du signal d'horloge dans les composants CMOS.

les interconnexions optiques sont donc le silicium et les matériaux basés sur le silicium comme le SiGe [100]. De nombreuses études menées sur ces types de matériaux ont démontré la réalisation de la plupart des fonctions optiques et électro-optiques nécessaires pour une interconnexion optique. Une très brève description de chacune d'elle va être donnée pour définir le contexte de l'étude.

### La photonique silicium pour les interconnexions optiques

Les briques élémentaires photoniques nécessaires à la réalisation d'un lien optique intégré sont le laser, le modulateur optique, un système guide d'onde et des photodétecteurs (figure 0.0.2).

**Les guides d'onde silicium** La très grande majorité des puces photoniques silicium sont maintenant réalisées sur SOI (Silicon On Insulator), plateforme "standard" dans l'industrie CMOS[100]. Ce substrat est constitué d'une couche de silicium cristalline sur une couche de silice. Ces deux couches reposent sur un substrat de silicium. Si la couche de silicium cristalline sert à réaliser des transistors, elle a aussi la capacité de confiner les modes optiques grâce à son indice de réfraction élevé et à sa transparence aux longueurs d'onde Télécom. Les guides d'onde sont donc réalisés en silicium, des performances remarquables ayant été obtenues avec des pertes de propagation négligeables. [63]

**La source** En raison de sa bande interdite indirecte et des nombreux processus optiques non radiatifs, l'efficacité d'émission du silicium est très faible. Plusieurs approches sont étudiées pour surmonter ce handicap. Très récemment un groupe du MIT a démontré l'effet laser dans le Germanium contraint sur Si pompé optiquement[72]. Cependant le pompage électrique demeure encore très délicat. De plus l'émission multilongueurs d'onde est difficilement envisageable actuellement. D'autres approches, comme l'utilisation de nanocristaux de silicium sont également à l'étude.

La solution communément employée aujourd'hui pour alimenter les circuits photoniques reste le report de semiconducteurs III-V sur le silicium. Cette approche a donné de bons résultats et des puissances injectées dans un guide d'onde silicium de l'ordre du mW ont été obtenues [62] [104] [39]. L'intégration de ces matériaux III-V sur le silicium n'est toutefois pas sans problème et la technologie employée n'est pas dans la logique bas coût que l'on doit retrouver impérativement en microélectronique.

**Les modulateurs optiques** Depuis plusieurs années, des efforts considérables ont été fournis afin de réaliser de la modulation optique à partir de structures basées sur le silicium. [76] [70] [127] Ces modulateurs sont typiquement formés d'un interféromètre de type Mach-Zehnder dans lequel un des deux bras voit sa phase modulée. L'effet le plus communément utilisé est l'électro-réfraction par variation de densité de porteurs dans un guide d'onde. Les progrès actuels en simulation et en technologie permettent de prévoir dans un avenir proche la réalisation de structure Si modulant de 40 à 100GHz.

**Les photodétecteurs** Parmi les matériaux compatibles avec la technologie CMOS, le germanium a un fort coefficient d'absorption et peut être utilisé pour détecter la lumière. Récemment, un photodétecteur intégré en bout de guide d'onde Si faiblement gravé et fonctionnant à 42GHz à  $1.55\mu\text{m}$  a été démontré. [105] [120]

Ce bref aperçu des briques élémentaires du lien optique sur silicium tel qu'il est réalisé aujourd'hui montre que les interconnexions reposent sur l'intégration de matériaux différents (III-V, Si, Ge) au sein d'un circuit intégré déjà complexe. Cette particularité rend la fabrication du lien optique extrêmement lourde et coûteuse. L'existence d'un autre matériau compatible avec les circuits intégrés et possédant un large ensemble de propriétés optiques permettrait la réalisation d'émetteurs, de modulateurs et de détecteurs. Les coûts et la complexité du lien optique seraient largement réduits puisqu'il suffirait d'intégrer un seul matériau dans le silicium.

## **Les nanotubes pour la photonique**

"The 2009 International Technology Roadmap for Semiconductors" (ITRS)[1], représentant la feuille de route des acteurs industriels de la micro-électronique, a clairement identifié la possible utilisation des nanotubes de carbone pour remplacer le canal des transistors et réaliser des via métalliques dans les circuits intégrés du futur. De nombreuses études ont donc déjà été menées sur l'intégration des nanotubes de carbone dans une technologie pouvant être compatible avec les prochaines générations de microprocesseurs[77] [116] [7].

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone (CNTs) n'ont pas à rougir devant leur propriétés électroniques, au contraire [29] [8] [92]. En effet, une partie des nanotubes sont des semiconducteurs à bande interdite directe dont l'énergie peut être ajustée selon le type nanotube pour couvrir les longueurs d'onde de 1 à 2 microns environ [9]. Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont diverses. On peut citer l'absorption et la luminescence mais aussi l'effet Kerr et l'effet Stark [75] [8]. Toutes ces propriétés représentent la base physique des dispositifs photoniques pour les interconnexions optiques. En effet, en exploitant la recombinaison des excitons (luminescence) on peut imaginer la réalisation d'une source de lumière (laser?). Les effets Kerr et Stark peuvent permettre la modulation de signaux optiques. L'absorption quant à elle, est à la base de la détection. Il est donc possible, à partir d'une seule famille de nanotubes (une seule chiralité), de réaliser toutes les briques de base pour la photonique.

L'objectif de ce travail de thèse est donc d'élargir le champ d'applications des nanotubes de carbone vers les interconnexions optiques en tant que matériau photonique. Pour cela je me suis concentré sur deux objectifs. Montrer d'une part que les nanotubes ont les qualités suffisantes pour devenir une source de lumière efficace et d'autre part que leurs propriétés optiques peuvent être couplées dans des guides d'onde en silicium.

L'adaptation des nanotubes pour la photonique requiert une compréhension des propriétés optiques ainsi que l'analyse des travaux déjà entrepris. C'est pourquoi la première partie de la thèse, regroupant deux chapitres, sera consacrée à la présentation générale des nanotubes de carbone. Leur aspect structurel bien particulier ainsi que leur caractère quasi-unidimensionnel sera présenté. La façon dont leur structure définit complètement leurs propriétés électroniques et optiques sera aussi présentée.

L'analyse de l'état de l'art servira de base pour la deuxième partie de cette thèse comportant aussi deux chapitres et intitulée : Propriétés optiques et environnement. Une des spécificités des nanotubes est leur grande surface d'interaction avec leur environnement. Cette interaction engendre une forte modification des propriétés intrinsèques des nanotubes. Le chapitre 3 portera donc sur une étude expérimentale comparative

## *Introduction*

des propriétés optiques de composites polymères / nanotubes. Les effets mécaniques et diélectriques de l'environnement sur les propriétés de photoluminescence dans les nanotubes seront spécialement étudiés. De plus, à partir d'une méthode d'extraction des nanotubes semiconducteurs développée en collaboration avec l'AIST, Tsukuba (Japon), l'influence néfaste des nanotubes métalliques et des impuretés sur les propriétés optiques des nanotubes semiconducteurs sera montrée. Le chapitre 4 présentera la caractérisation de ce matériau hautement purifié en régime non linéaire. Cette étude conduira à l'observation de gain optique dans les nanotubes de carbone.

La dernière partie de la thèse portera sur l'intégration des nanotubes de carbone dans des structures photoniques silicium pour aller vers le composant et plus spécifiquement vers la source de lumière sur silicium. Pour cela le chapitre 5 regroupera les résultats obtenus sur le couplage des propriétés optiques des nanotubes de carbone dans un guide d'onde silicium ainsi que la réponse optique d'une première cavité optique basée sur les CNTs.

**Première partie .**

## **Nanotubes de carbone**

## *Introduction*

# 1. Les nanotubes de carbone

## 1.1. Présentation générale

### 1.1.1. Un peu d'histoire

En 1985, R. F. Curl, H. W. Kroto et R. E. Smalley découvrent les fullerènes, entités carbonées en forme de cage dont l'exemple type est le C<sub>60</sub>, formé à partir de soixante atomes de carbone. Ce n'est qu'en 1991 que S. Iijima fait état d'une nouvelle structure carbonée, produit "dérivé" de la synthèse des fullerènes de forme tubulaire [48]. Il ne faudra pas longtemps pour que ce dernier-né de la famille des formes allotropiques du carbone prenne le nom sous lequel on le connaît aujourd'hui : nanotube de carbone (CNTs).

Les premiers nanotubes découverts par S. Iijima étaient des nanotubes multifeuillets, c'est-à-dire un arrangement concentrique de feuillets de graphène (Figure 1.1.1b ). Pour ce type de CNTs, la distance entre les parois est d'environ 0,34 nm ; elle est à peu de chose près la même pour n'importe quel nanotube multifeuillet et est indépendante du nombre de tubes enroulés. Les nanotubes monofeuillets, objets principaux de notre étude, ont été découverts simultanément par les équipes de D.S. Béthune et S. Iijima en 1993 [49] [15].

Depuis leurs découvertes, de nombreux chercheurs se sont appliqués à synthétiser ces nanotubes, les étudier et déterminer leurs propriétés. Malgré le travail considérable fait dans ce domaine, le champ d'investigation reste encore très large et motive de nombreuses équipes de par le monde. La figure 1.1.2 montre l'expansion du champ d'étude des nanotubes de carbone au cours du temps. Bien qu'il semble se dessiner une stabilisation du nombre annuel de publications, les nanotubes fascinent toujours autant la communauté scientifique tant du point de vue fondamental qu'applicatif.

### 1.1.2. Morphologie des nanotubes de carbone monoparois

Un nanotube de carbone est formé à partir du réseau cristallographique du graphène. Leur structure et leurs propriétés sont fortement liées. Pour cette raison, l'étude de la structure et des propriétés générales des nanotubes qui va suivre sera basée sur celle du graphène. Le but recherché est de décrire simplement les nanotubes en adaptant les propriétés du graphène à un feuillet de graphène enroulé.

## 1. Les nanotubes de carbone

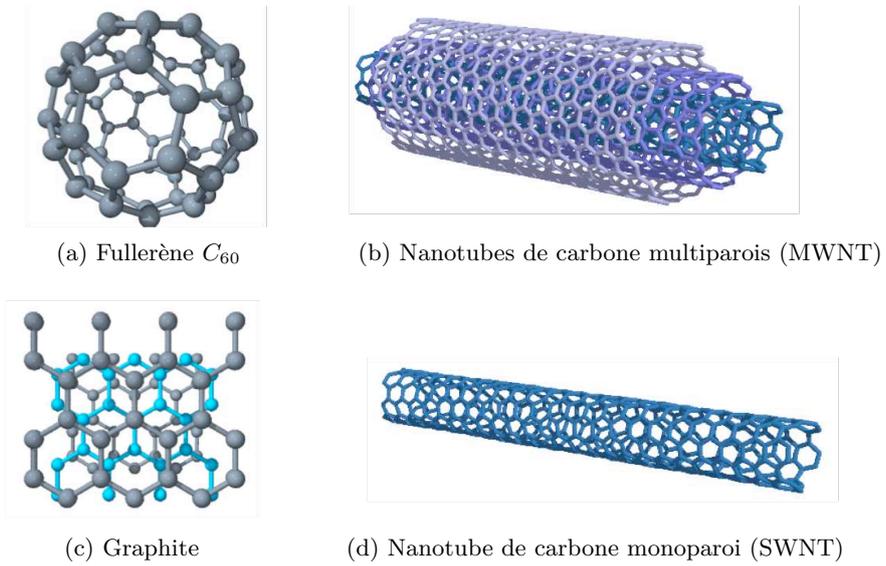


FIG. 1.1.1.: Formes allotropiques du carbone [50]

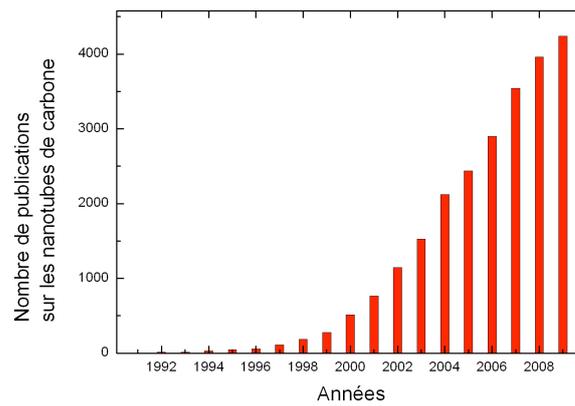


FIG. 1.1.2.: Evolution du nombre d'articles par an sur les nanotubes de carbone depuis leur découverte en 1991

## 1. Les nanotubes de carbone

### 1.1.2.1. Structure atomique

**Définition de la chiralité** Un nanotube de carbone peut être considéré comme un plan de graphène enroulé pour former un cylindre. Il existe de nombreux enroulements possibles pour le feuillet de graphène et chaque solution produit un nanotube possédant un diamètre et une structure atomique propre.

La structure des nanotubes de carbone peut donc être décrite par deux paramètres : leur diamètre  $d$  et leur angle d'enroulement (ou hélicité) ( $\theta$ ). Ces deux paramètres, ainsi que toutes les informations relatives aux nanotubes peuvent être rassemblés de façon plus générale dans un couple d'entiers  $(n,m)$ . La figure 1.1.3a décrit la façon dont on les définit pour chaque type (chiralité) de nanotubes.

On peut considérer une courbe circulaire le long de la circonférence du nanotube, commençant en un point O et se terminant en un point A superposé à O. Si on met le nanotube à plat en l'ouvrant le long de l'axe du tube, on obtient un feuillet de graphène. La courbe OA devient alors une ligne droite reliant deux positions cristallographiquement équivalentes du feuillet de graphène et peut être représentée par un vecteur de « chiralité »  $\vec{C}_h$ , combinaison linéaire des vecteurs unitaires  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  du réseau de Bravais du feuillet de graphène :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1.1)$$

où  $n$  et  $m$  sont des entiers.

Par exemple, le nanotube appelé (8,6) est défini cristallographiquement par un vecteur chiralité  $\vec{C}_h$  égal à :

$$\vec{C}_h = 8\vec{a}_1 + 6\vec{a}_2 \quad (1.1.2)$$

Les indices de Hamata sont directement reliés au diamètre et à l'angle d'hélicité par les relations suivantes :

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} \quad (1.1.3)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{2n+m}\right) \quad (1.1.4)$$

Les nanotubes sont classés en trois familles suivant leurs indices (figure 1.1.3b) :

- $n = m \rightarrow (n, n) \Rightarrow \theta = 30^\circ$  : nanotubes Armchair
- $m = 0 \rightarrow (n, 0) \Rightarrow \theta = 0^\circ$  : nanotubes Zigzag
- $n \neq m \rightarrow (n, m) \Rightarrow (0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ)$  : nanotubes Chiraux

## 1. Les nanotubes de carbone

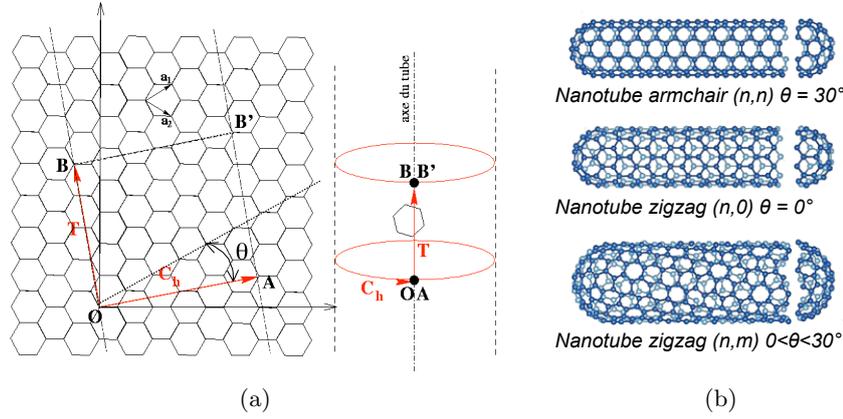


FIG. 1.1.3.: (a) Définition de l'angle d'hélicité  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  où  $n$  et  $m$  sont les indices de Hamata et  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ , les vecteurs unitaires du réseau de Bravais du feuillet de graphène. (b) Représentation des trois familles de chiralités possibles pour un nanotube de carbone, Armchair, Zigzag et chiral.

Les nanotubes sont aussi classés en deux grandes familles électroniques (cf.1.1.2.2)

- Lorsque  $2n + m = 3N \rightarrow$  Le nanotube est métallique
- Lorsque  $2n + m \neq 3N \rightarrow$  Le nanotube est semiconducteur

**Maille élémentaire et zone de Brillouin** L'ensemble des propriétés des nanotubes est directement lié à la structure atomique de chaque nanotube. Ainsi le nanotube (8,6) n'aura pas les mêmes propriétés optiques et électroniques que le nanotube (8,7) parce qu'ils n'ont pas la même structure. Pour comprendre l'origine de ces différences, il est nécessaire d'étudier plus en détail leurs arrangements atomiques et de définir leurs zones de Brillouin.

Chaque nanotube peut être vu comme une succession entière de sa maille élémentaire caractérisée par sa hauteur  $a$ . Le vecteur de translation  $\vec{a}$  associé à la maille élémentaire est défini par les indices  $(n,m)$  ainsi qu'aux vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  du plan de graphène :

$$\vec{a} = -\frac{2m+n}{bR}\vec{a}_1 + \frac{2n+m}{bR}\vec{a}_2 \quad (1.1.5)$$

où :

$b$  est le plus grand diviseur commun de  $n$  et  $m$ ,

$R$  est un nombre sans dimension et dont la valeur est  $\begin{cases} 3 & \text{si } (n-m)/3b \text{ est un entier} \\ \text{ou} \\ 1 & \text{dans les autres cas} \end{cases}$

La maille élémentaire d'un nanotube est donc formée d'une surface cylindrique de hauteur  $a$  et de diamètre  $d$ . A titre d'exemple, la figure 1.1.4 montre la maille élémentaire

## 1. Les nanotubes de carbone

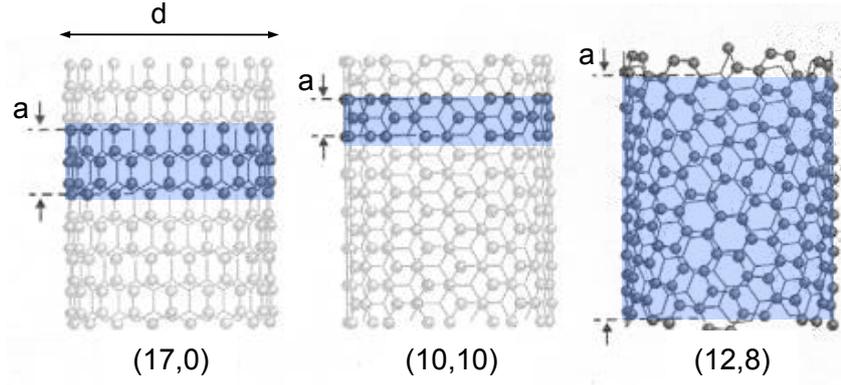


FIG. 1.1.4.: Maille élémentaire de trois nanotubes de carbone de différente chiralité. D'après [101]

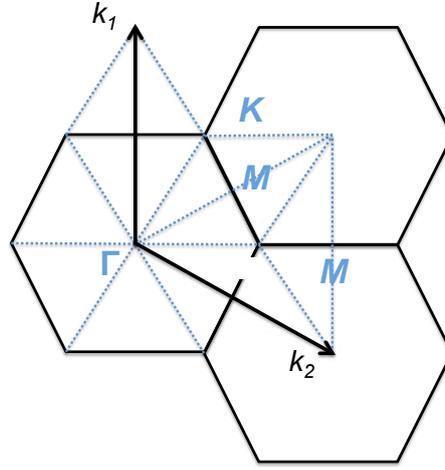


FIG. 1.1.5.: Zone de Brillouin du graphène avec les points de haute symétrie  $\Gamma$ ,  $K$  et  $M$ .

des nanotubes (17,0), (10,10) et (12,8) caractérisés par leur périodicité propre  $a$ .

La zone de Brillouin des nanotubes peut être définie à partir de celle du graphène que nous représentons dans la figure.1.1.5. Les vecteurs du réseau réciproque du graphène sont notés  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$ . Ceux du nanotube seront notés  $\vec{k}_z$  et  $\vec{k}_\perp$ .  $\vec{k}_z$  est orienté suivant l'axe  $z$  du nanotube.  $\vec{k}_\perp$  est orienté à la perpendiculaire de l'axe du nanotube. Connaissant  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$ , nous allons exprimer  $\vec{k}_z$  et  $\vec{k}_\perp$  en fonction de ces vecteurs pour connaître la zone de Brillouin des nanotubes.

La morphologie des nanotubes impose les conditions suivantes sur  $\vec{k}_z$  et  $\vec{k}_\perp$  :

- La longueur d'un nanotube peut être considérée comme infinie par rapport au diamètre : le vecteur d'onde  $\vec{k}_z$  défini dans la direction du tube, correspond à la période de translation  $a$ .
- Le diamètre étant fini et ses valeurs étant discrètes,  $\vec{k}_z$  est quantifié suivant les conditions aux limites suivantes :  $|\vec{C}_h| = \pi \cdot d$ .

## 1. Les nanotubes de carbone

Les expressions des vecteurs  $k_{\perp}$  et  $k_z$  sont donc conditionnées par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \vec{k}_{\perp} \cdot \vec{C}_h = 2\pi \quad \vec{k}_{\perp} \cdot \vec{a} = 0 \\ \vec{k}_z \cdot \vec{C}_h = 0 \quad \text{et} \quad \vec{k}_z \cdot \vec{a} = 2\pi \end{aligned}$$

Ce qui donne finalement :

$$\vec{k}_{\perp} = \frac{2n+m}{qbR} \vec{k}_1 + \frac{2m+n}{qbR} \vec{k}_2 \quad (1.1.6)$$

$$\vec{k}_z = -\frac{m}{q} \vec{k}_1 + \frac{n}{q} \vec{k}_2 \quad (1.1.7)$$

Dans la figure 1.1.6 sont représentées les zones de Brillouin pour les nanotubes armchair (7,7) et zigzag (13,0), en fonction de la zone de Brillouin du graphène. On peut noter que les limites de la zone de Brillouin  $\frac{\pi}{a}$  dépendent de (n,m) et ne sont pas les mêmes pour les armchairs et les zigzags. Dans une section, il a été vu que le nombre de vecteurs d'onde autour de la circonférence des nanotubes prenait des valeurs discrètes liées au nombre d'atomes de carbone de la maille élémentaire du nanotube. Le long du tube en revanche, les vecteurs d'onde sont continus. Si l'on trace ces vecteurs d'onde permis dans la zone de Brillouin des nanotubes, on trouve une série de lignes parallèles. La longueur, le nombre et l'orientation de ces lignes sont définis par les indices (n,m) du nanotube.

### 1.1.2.2. Structure électronique

**Approximation du confinement dans les nanotubes** La description de la structure électronique des nanotubes de carbone peut être faite à partir de celle du graphène comme celle abordée pour la zone de Brillouin. La figure 1.1.7 montre le diagramme de bande du graphène. Les points de haute symétrie  $\Gamma$ ,  $K$  et  $M$  de la zone de Brillouin y sont représentés. Le graphène possède deux types de liaisons atomiques. Les liaisons  $\sigma$ , formant le réseau hexagonal carboné qui constitue son plan atomique et les liaisons  $\pi$ , pointant à la perpendiculaire de la surface. Les liaisons  $\sigma$  sont trop loin du niveau de Fermi pour définir les propriétés électroniques du graphène. Par contre, les bandes des liaisons  $\pi$  et  $\pi^*$ , elles, se croisent au niveau de Fermi du graphène. Ce sont donc ces liaisons qui sont responsables du caractère semi-métallique du graphène.

Les lignes représentées sur la figure 1.1.6 donnent l'ensemble discret des vecteurs d'onde permis dans un nanotube. Une bonne approximation de la structure électronique des nanotubes est donnée par les énergies électroniques du graphène le long de ces vecteurs d'onde permis.

## 1. Les nanotubes de carbone

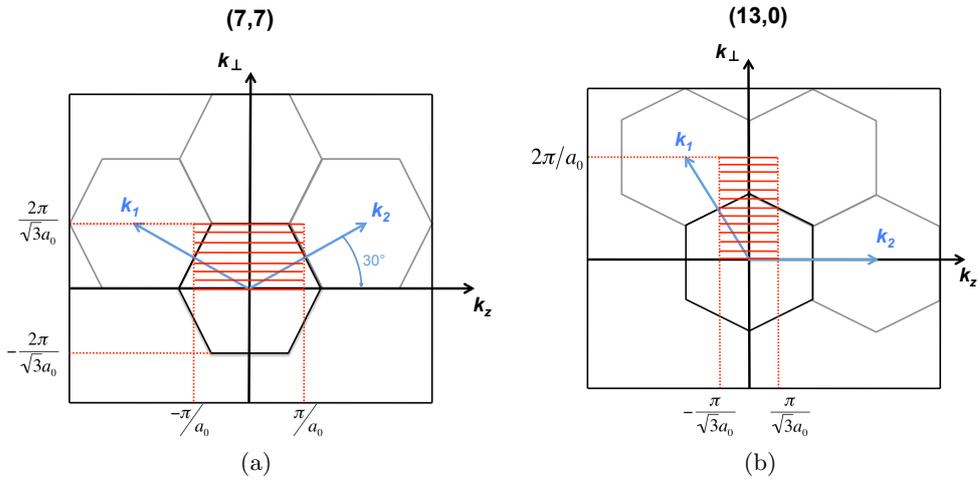


FIG. 1.1.6.: Zone de Brillouin pour les nanotubes armchair (7,7) (a) et zigzag (13,0) (b). (ligne rouge). La différence d'angle d'enroulement entre ces deux nanotubes est de  $30^\circ$ . Cette différence angulaire se retrouve aussi entre les vecteurs unitaires de leurs zones de Brillouin. La zone de Brillouin est constituée de  $2b$  (ici 14 pour le (7,7) et 26 pour le (13,0)) lignes parallèles à  $k_z$  qui est le vecteur du réseau réciproque le long de l'axe du nanotube. Chaque ligne est indexée par  $N \in [-b, b]$ , et où  $N = 0$  correspond à la ligne traversant le point  $\Gamma$  du graphène (figure 1.1.5).

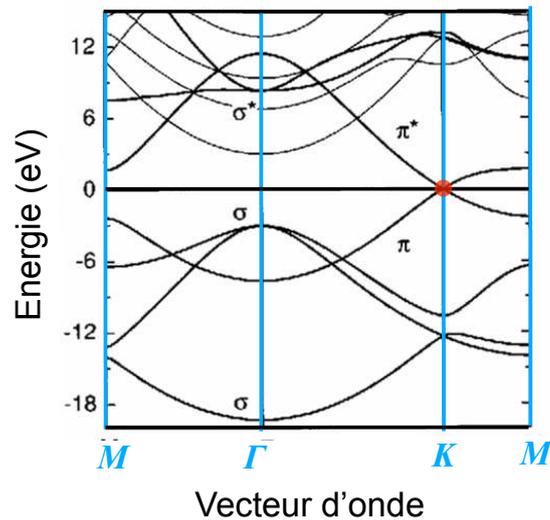


FIG. 1.1.7.: Structure de bande électronique du graphène. Les lignes bleues représentent les points de haute symétrie de la zone de Brillouin. Le niveau de Fermi a été fixé à zéro. Entre les liaisons l'intersection des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  au niveau du point K de la zone de Brillouin et la séparation totale des bandes  $\sigma$  et  $\sigma^*$ . D'après [74]

## 1. Les nanotubes de carbone

**Nature électronique des nanotubes de carbone** Bien que cette approximation du confinement des électrons dans les CNTs ne soit pas totalement conforme en réalité (effet de courbure), elle permet toutefois de bien comprendre les caractéristiques des nanotubes. Elle permet notamment d'expliquer pourquoi 2/3 des nanotubes sont semi-conducteurs tandis que les autres sont métalliques.

La figure 1.1.7 montre le croisement des bandes de valence et de conduction du graphène au niveau du point  $K$  de la zone de Brillouin, donnant ainsi au graphène son caractère de semi-métal. Si donc ce point  $K$  du graphène se trouve parmi les états autorisés du nanotube, ce dernier sera métallique. Dans le cas contraire il sera semi-conducteur. Prenons le cas d'un nanotube possédant les indices  $(n,m)$ . La figure 1.1.8 schématise les états discrets de ce nanotube (lignes parallèles). Un zoom autour du point  $K$  est montré à droite. Nous rappelons que la discrétisation des vecteurs d'onde est liée à la condition aux limites vue en 1.1.2.1 :  $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi N$  où  $\vec{C}_h$  est le vecteur d'enroulement du nanotube. Dans le cas de ce nanotube, on s'aperçoit que le point  $K$  du graphène (noté  $K_{gr}$ ) n'est pas contenu dans les points représentant les vecteurs d'onde permis pour  $k_z = 0$ . Ce nanotube est donc un nanotube semiconducteur.

Le point  $K_{gr}$  est positionné à  $1/3(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)$ . Un nanotube sera donc métallique si :

$$\vec{K}_{gr} \cdot \vec{C}_h = 2\pi N = \frac{1}{3}(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)(n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) = \frac{2\pi}{3}(n - m)$$

soit :

$$3N = n - m.$$

Ce résultat célèbre, démontré par Hamada et al. [37] et Saito et al. 106, permet de savoir simplement si un nanotube est semiconducteur ou métallique. La figure 1.1.9 montre l'ensemble des nanotubes avec leur nature électronique. On retrouve bien la proportion 1/3-2/3..

**Densité d'état électronique.** La densité des états électroniques est une donnée très importante pour l'étude des propriétés électroniques. Elle représente le nombre d'électrons présents pour un intervalle d'énergie donné d'un matériau. Elle est très dépendante de la dimension de la structure.

La densité d'état  $n(E)$  pour une structure de  $i$  bande 1D est donnée par la relation :

$$n(E) = \frac{2}{q|k_z|} \sum_i \int dk_z \delta(k_z - k_i) \left| \frac{\partial E^\pm(k_\perp, k_z)}{\partial k_z} \right|^{-1} \quad (1.1.8)$$

où  $k_i$  est donné par  $E - E^\pm(k_\perp, k_z) = 0$  et  $q|k_z|$  est la surface totale de la zone de Brillouin du nanotube. Pour avoir une dérivée  $\partial E^\pm / \partial k_z$  fermée au niveau de Fermi, on

1. Les nanotubes de carbone

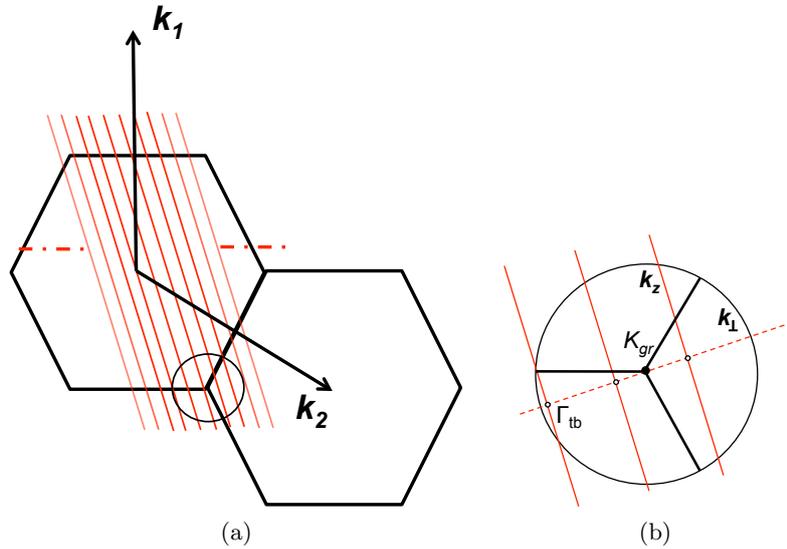


FIG. 1.1.8.: (a) Position du point K du graphène parmi les vecteurs  $\vec{k}$  permis dans un nanotube de carbone représentés par les lignes rouges. (b) Grossissement aux alentours du point K du graphène  $K_{gr}$ . Dans ce cas précis, le point  $K_{gr}$  ne coïncide pas avec une ligne rouge. Le nanotube est donc semiconducteur.

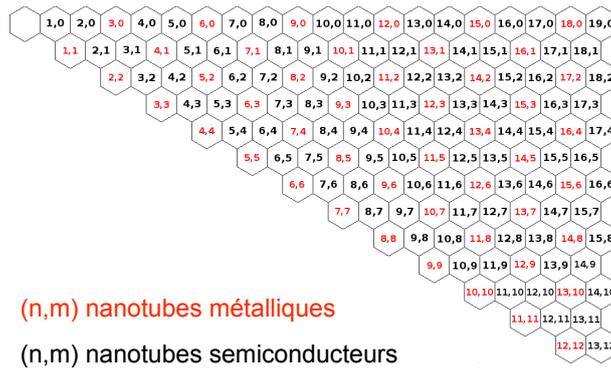


FIG. 1.1.9.: Cartographie des chiralités (n,m) en fonction de la nature électronique. Les nanotubes métalliques, en rouge, sont répartis périodiquement dans la carte, conformément à la règle sur les indices (n,m).

## 1. Les nanotubes de carbone

approxime la bande de valence et de conduction du graphène à deux droites se coupant en  $K$  :

$$E^\pm(\vec{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 |\vec{k} - \vec{k}_F| \quad (1.1.9)$$

où  $a_0 = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| \sim 2.46 \text{ \AA}$ ,  $\gamma_0$  est l'énergie d'interaction carbone-carbone (2.79 eV),

Un vecteur d'onde permis dans un nanotube est formé par  $N\vec{k}_\perp$  plus un vecteur suivant l'axe du tube  $\vec{k}_z$  :

$$|\vec{k} - \vec{k}_F| = \sqrt{\Delta k_N^2 + \Delta k_z^2}$$

$\Delta k_z$  est la composante suivant  $\vec{k}_z$ . Cette dernière peut donc prendre des valeurs continues. Par contre,  $\Delta k_N$  est ici la composante discrète suivant  $\vec{k}_\perp$  et il faut maintenant déterminer les conditions de discrétisation. Pour cela on projette  $|\vec{k} - \vec{k}_f|$  sur  $\vec{k}_\perp$  et on obtient :  $\Delta k_N = (\vec{k} - \vec{k}_f) \cdot \frac{\vec{k}_\perp}{|\vec{k}_\perp|} = \frac{4\pi}{3|\vec{C}_h|} |3N - n + m| = \frac{4}{3d} |3N - n + m|$

L'inverse de la dérivée partielle de l'eq 1.1.9 est :

$$\left| \frac{\partial E^\pm(k_\perp, k_z)}{\partial k_z} \right|^{-1} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 \left| \frac{\partial \sqrt{\Delta k_m^2 + \Delta k_z^2}}{\partial k_z} \right|^{-1} = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 \frac{|E^\pm|}{\sqrt{(E^\pm)^2 - E_m^2}}$$

avec  $E_m = \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 \Delta k_m = |3N - n + m| \frac{a_0 \gamma_0}{\sqrt{3}d}$

Le volume de la zone de Brillouin est défini par :  $q |k_z| = 4\pi^2 d / \sqrt{3} a_0^2$ . on a donc :

$$n(E) = \frac{4}{\pi^2 d \gamma_0} \sum_{m=-\infty}^{\infty} g(E, E_m), \quad (1.1.10)$$

avec :

$$g(E, E_m) = \begin{cases} |E| / \sqrt{E^2 - E_m^2} & |E| > |E_m| \\ 0 & |E| < |E_m| \end{cases} \quad (1.1.11)$$

La figure 1.1.10 présente la densité d'état en fonction de l'énergie (DOS) définie dans la relation 1.1.10 pour les nanotubes (9,0) et (10,0). Trois caractéristiques remarquables sont typiques pour les nanotubes de carbone :

- La densité électronique est localisée à des énergies bien précises de part et d'autre du niveau de Fermi. Ces pics de densité électronique sont appelés singularités de Van Hove.
- La répartition des singularités de Van Hove est dépendante du type de nanotube de carbone. Chaque chiralité possède une répartition unique de densité électronique.
- Le caractère semiconducteur ou métallique des nanotubes de carbone est bien mis en évidence. La DOS du nanotube (9,0), métallique suivant la règle donnée dans le

## 1. Les nanotubes de carbone

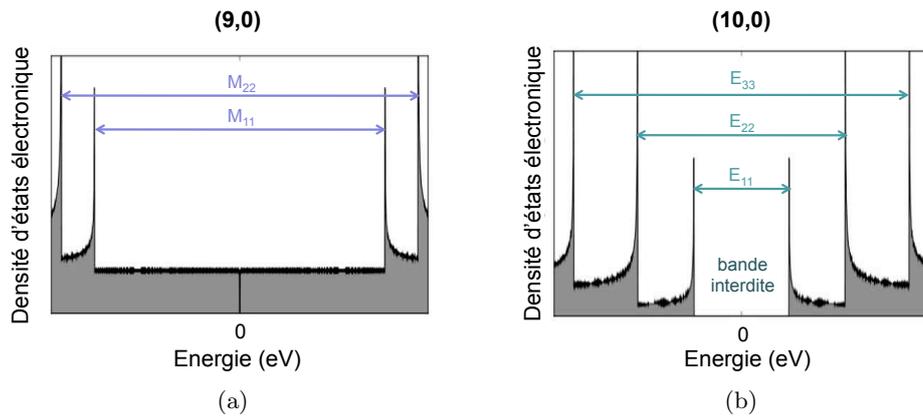


FIG. 1.1.10.: Répartition de la densité d'états électroniques pour les nanotubes de carbone métalliques (9,0) en (a) et semiconducteurs (10,0) en (b). Les transitions entre singularité d'une même paire sont notées  $E_{ii}$  pour les chiralités semiconductrices et  $M_{ii}$  pour les chiralités métalliques. D'après [80]

paragraphe 1.1.2.2, ne présente aucune bande interdite au niveau de Fermi tandis que le nanotube (10,0) supposé semiconducteur par la même règle possède bien une bande interdite de plusieurs centaines de meV.

Les répartitions électroniques présentées sur la figure 1.1.10 montrent combien deux nanotubes structurellement très proches, avec un diamètre et un angle d'enroulement quasi-identiques peuvent avoir des propriétés électroniques et optiques totalement différentes.

**Observer la structure et les propriétés électroniques des nanotubes** Peu après la découverte des nanotubes, plusieurs groupes ont observé leur structure atomique grâce aux méthodes de microscopie à effet tunnel (STM) qui permet de sonder les états électroniques et à la microscopie à force atomique (AFM) qui peut donner la topographie de la structure atomique. Mais leurs observations ne correspondaient pas tout à fait aux prédictions théoriques. Il faut attendre 1998 pour que plusieurs équipes de recherche établissent un lien solide et reproductible entre structure atomique et propriétés électroniques. Le résultat majeur de ces observations a été la vérification expérimentale de la nature semiconductrice et métallique des CNTs selon leurs indices  $n$  et  $m$ . La figure 1.1.11 montre la structure atomique d'un nanotube obtenue par STM [126]. On voit très bien l'arrangement hexagonal des atomes de carbone et il est même possible de mesurer la chiralité du nanotube considéré.

L'observation expérimentale de la structure atomique et électronique des CNTs a permis de vérifier les propriétés électroniques et optiques fondamentales des CNTs prédites par la théorie et a ouvert la voie à de nombreuses études fondamentales et expérimentales.

## 1. Les nanotubes de carbone

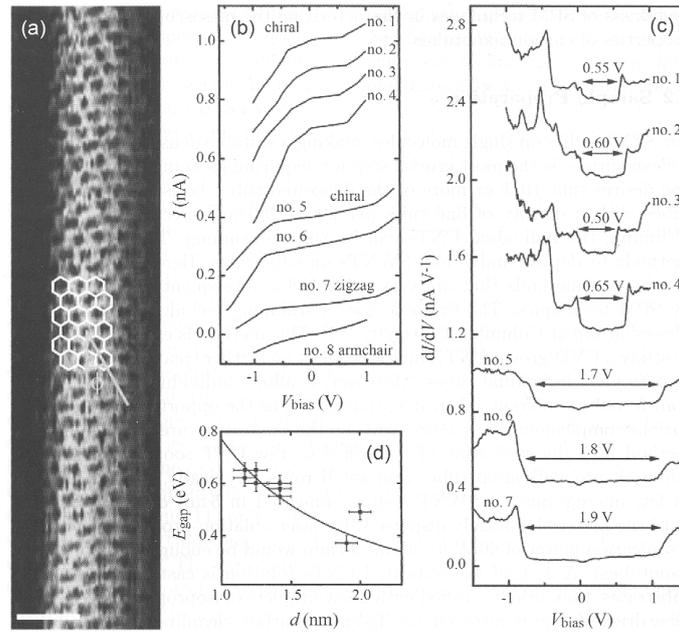


FIG. 1.1.11.: Topographie STM et caractérisation électronique de SWNTs. (a) Résolution atomique d'un nanotube zigzag :  $\theta = 0$  et  $d = 1.2 \text{ nm}$ . La barre d'échelle correspond à 1 nm. (b) Courbes I-V. les nanotubes avec des ruptures de pente dans le gap  $\pm 1 \text{ V}$  sont semiconducteurs, les autres sont métalliques. (c) Conductance différentielle en fonction de la tension de grille. Les pics sont dus aux singularités de Van Hove générées par l'unidimensionnalité de la structure. (d) énergie du gap des nanotubes semiconducteurs en fonction de l'inverse de leur diamètre. D'après [126]

tales.

**Diagramme de Kataura** Le diagramme de Kataura a été présenté en 1999 par le chercheur du même nom. Il regroupe toutes les énergies de transition des nanotubes métalliques et semiconducteurs ( $E_{ii}$ ,  $M_{ii}$ ) en fonction du diamètre des nanotubes (figure 1.1.12). Au cours des années, la compréhension toujours plus approfondie de la structure des nanotubes a permis d'affiner les valeurs des énergies dans le diagramme. Les derniers diagrammes parus sont basés sur un calcul liaisons fortes avec plusieurs corrections multicorps notamment liées à la dépendance diamètre/chiralité [4] [26]. En effet, la relation 1.1.10 a été construite à partir d'un feuillet de graphène en forme de nanotube "découpé par la pensée". Cette approche permet de comprendre les propriétés générales des nanotubes mais manque de précision à plusieurs égards. Il a été montré que le fait d'enrouler un feuillet de graphène provoquait des contraintes supplémentaires au niveau des liaisons C-C que l'on regroupe dans le terme "effet de courbure". Cet effet modifie légèrement la structure électronique des nanotubes et en particulier la répartition

## 1. Les nanotubes de carbone

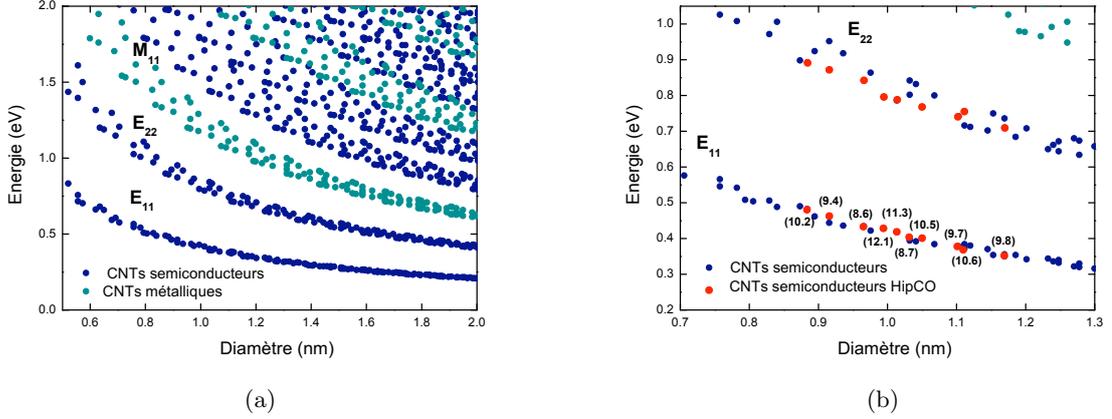


FIG. 1.1.12.: (a) Diagramme de Kataura. Les énergies des premières singularités de Van Hove sont tracées en fonction du diamètre des CNTs. Chaque ensemble de points à un diamètre donné représente une chiralité  $(n,m)$  de nanotubes de carbone. Les nanotubes métalliques sont représentés en vert et les semiconducteurs en bleu (b) Grossissement du diagramme de Kataura autour du diamètre 1nm. Les nanotubes signalés en rouge correspondent aux nanotubes dit HipCO (cf 1.1.4.4). D'après [80]

de la densité électronique des nanotubes possédant un diamètre inférieur à 2 nm.

La figure 1.1.12b est un agrandissement du diagramme de Kataura où sont représentées plus spécifiquement les transitions  $E_{11}$  et  $E_{22}$  des nanotubes de carbone semiconducteurs synthétisés par la méthode HiPCO (cf 1.1.4.4) que j'utiliserai dans la partie expérimentale. Cette figure souligne le fait que le nombre de chiralités dans un échantillon est loin d'être aussi important que toutes celles considérées dans le diagramme théorique de Kataura !

### 1.1.3. Propriétés mécaniques et vibratoires

Les nanotubes ont aussi des propriétés mécaniques remarquables. Ils possèdent par exemple un module de Young proche de 1 TPa, valeur très largement supérieure à celle du Kevlar (60 GPa) [55].

Mais dans le contexte de l'étude des propriétés photoniques des CNTs, ce sont plutôt les propriétés vibratoires des nanotubes qui sont primordiales. En effet, la spectroscopie Raman est devenue un outil incontournable dans la caractérisation des CNTs. Un spectre Raman contient un grand nombre d'informations intrinsèques au nanotube. Il peut être exploité par exemple pour caractériser le diamètre, la nature électronique, la chiralité, et les défauts structuraux avec beaucoup de précision et de sensibilité [27].

## 1. Les nanotubes de carbone

### 1.1.3.1. Diffusion Raman

La découverte de l'effet Raman date de 1928, lorsque les physiciens Raman et Krishna ont observé qu'une très faible fraction de la lumière diffusée par un liquide subissait un glissement de fréquence [59].

D'une manière générale, lorsqu'une onde monochromatique de fréquence  $w_0$  interagit avec un matériau, ce dernier diffuse la lumière. Celle-ci peut se décomposer en deux parties :

- Un photon sur 10000 sera diffusé par les molécules, sans changement d'énergie. On aura donc une composante à la même fréquence  $w_0$  que l'onde incidente. C'est la diffusion Rayleigh.
- Occasionnellement, (1 sur 100 000 000 ), un photon sera diffusé inélastiquement avec une légère perte d'énergie correspondant à la transition vibrationnelle. Comme il s'agit d'un phénomène intrinsèquement très faible, des sources de lumière intenses comme les Lasers sont nécessaires pour observer ce phénomène appelé diffusion Raman.

La diffusion Raman elle-même contient deux parties :

- Celle pour  $w_0 - w_m$ , appelée diffusion Raman Stokes, lorsque l'onde incidente perd de l'énergie dans le milieu : il y a création de phonons.
- Celle pour  $w_0 + w_m$ , appelée diffusion anti-Stokes où l'onde incidente gagne de l'énergie après interaction dans le milieu : il y a annihilation de phonons.

### 1.1.3.2. Spectroscopie Raman dans les nanotubes de carbone.

La figure 1.1.13 donne un aperçu général d'un spectre Raman d'un nanotube de carbone. Les deux caractéristiques principales d'un spectre Raman sont les modes de respiration radiale (radial breathing modes, RBM) aux basses fréquences et les modes longitudinaux (bande G- et G+) aux plus hautes énergies. D'autres pics plus faibles comme la bande D liés au désordre structurel sont aussi présentés.

**Les modes radiaux de respiration (RBM)** Ces modes de vibration de fréquences  $w_{RBM}$  sont spécifiques aux nanotubes de carbone. Ils sont la conséquence du mouvement de chaque atome de carbone par rapport à sa position d'équilibre et dans la direction perpendiculaire à l'axe du nanotube. La propriété principale des RBM est que leur fréquence est inversement proportionnelle au diamètre  $d_t$  des nanotubes. La difficulté réside dans la détermination exacte de la relation liant  $w_{RBM}$  et  $d_t$  puisque cette fréquence  $w_{RBM}$  est fortement dépendante de l'environnement mécanique et chimique des nanotubes. Des effets thermiques liés au laser d'excitation sont aussi responsables des décalages observés

## 1. Les nanotubes de carbone

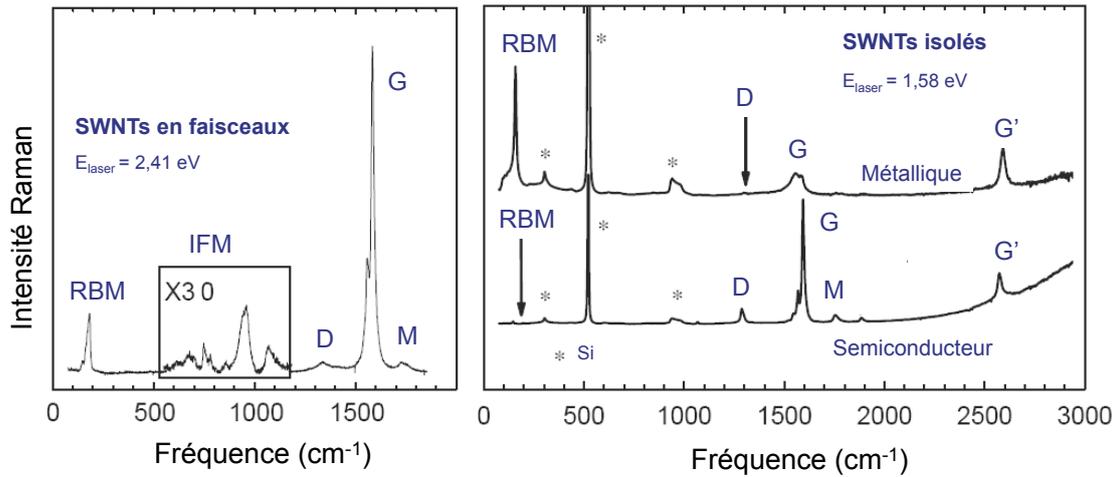


FIG. 1.1.13.: Spectres Raman des nanotubes de carbone en faisceaux ou de nanotubes isolés, métalliques ou semiconducteurs. Les spectres montrent les modes RBM, les résonances G et G' des modes longitudinaux ainsi que la bande D. Les pics indiqués par une astérisque sont étrangers aux nanotubes et proviennent du substrat en silicium. D'après [27].

dans les fréquences RBM. Ces effets provoquent une variation de la mesure du diamètre qui lui est toujours le même [54],[33],[27].

L'analyse du profil des résonances des modes RBM donne aussi de précieuses informations sur les énergies des transitions électroniques pour chaque nanotube (n,m). Si on reporte l'intensité des RBM en fonction de l'énergie du laser d'excitation (figure 1.1.14 (a)) on s'aperçoit que les pics d'émission Raman associés aux nanotubes correspondent parfaitement à ceux tracés dans le diagramme de Kataura, qui indique facilement le caractère métallique ou semiconducteur des CNTs (figure 1.1.14 (b)).

**Les modes tangentiels** La bande G du graphite ne donne qu'un seul pic à  $1582\text{ cm}^{-1}$ . La bande G du nanotube a, par contre, deux pics bien définis (G- et G+) qui correspondent aux vibrations suivant la circonférence (TO) et l'axe du tube (LO). Cette scission du pic G du graphène est due aux effets de courbure de la paroi du nanotube qui ne trouve pas dans le graphite. Ces effets de courbure créent une dépendance entre la fréquence de la bande G et le diamètre. Cela permet de valider l'analyse des informations données par les fréquences RBM sur le diamètre. Les bandes G- et G+ ont aussi une forte dépendance en intensité à la chiralité des nanotubes ainsi qu'à leur nature métallique ou semiconductrice [53].

**Les modes de la bande D** La bande D à  $1350\text{ cm}^{-1}$  apparaît lors d'une rupture de symétrie dans les liaisons  $sp^2$  du réseau hexagonal des nanotubes de carbone, c'est-à-dire

## 1. Les nanotubes de carbone

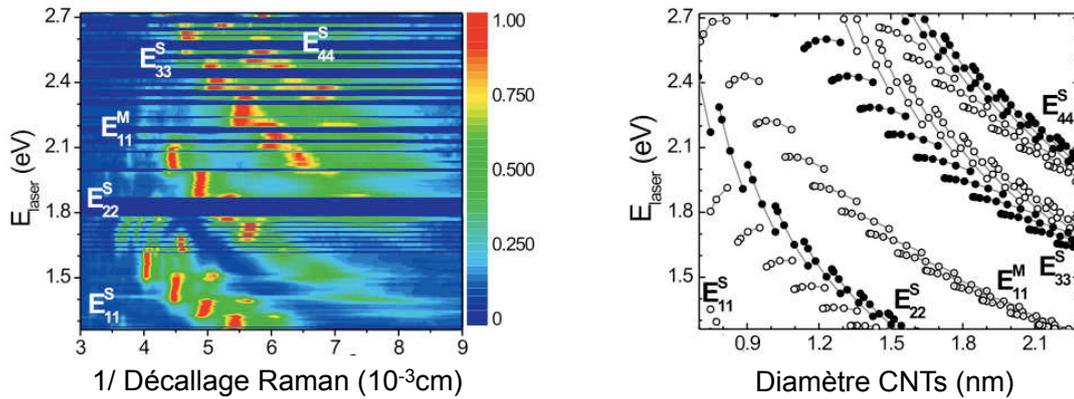


FIG. 1.1.14.: (gauche) Spectre de résonance Raman en fonction de l'énergie du laser d'excitation. (droite) Diagramme de Kataura. D'après Araujo et al. [4]

lors de l'apparition de défauts dans la structure atomique des CNTs. Elle apparaît aussi lorsque l'échantillon contient du carbone amorphe. Plus les nanotubes seront endommagés, plus le rapport des intensité de la bande G et D  $I_D/I_G$  sera grand et plus le pic de la bande D sera large [97].

**Autres signatures Raman des CNTs** Les modes IFM (Intermediate Frequency Mode) ont été reliés récemment à la longueur des nanotubes sondés. Plus les nanotubes sont longs et plus l'intensité des IFM décroît [22].

Le pic de second ordre de la bande D, G', est connu quand à lui pour être dépendant de la nature électronique des nanotubes de carbone.

Tous les paramètres liés à la structure des nanotubes énumérés dans les paragraphes précédents montrent que la spectroscopie Raman des nanotubes est un outil privilégié pour leur caractérisation. Cette spectroscopie est loin d'être figée. Beaucoup de questions restent ouvertes sur l'interprétation fine des différentes signatures Raman des CNTs.

### 1.1.4. Méthodes de synthèse

Depuis la découverte des nanotubes en 1991, les méthodes de synthèse sont restées au cœur de la recherche des nanotubes pour plusieurs raisons. La première est qu'à l'heure actuelle, on est loin de réaliser des synthèses totalement orientées c'est-à-dire qui produiraient de façon contrôlée une seule espèce (n,m) de nanotubes en masse. Ceci représente un nœud technologique important puisque les applications photoniques ou électroniques doivent être idéalement composées d'un seul type (n,m) de nanotubes. Sans cela comment faire deux transistors identiques, deux électrodes identiques etc... Ce défi technologique pose le problème de la compréhension totale du mécanisme de croissance des nanotubes. La seconde raison est la question importante des défauts structurels

## 1. Les nanotubes de carbone

dans les nanotubes. Ces derniers peuvent perturber très profondément les propriétés des nanotubes. Ils limitent en particulier les mécanismes optiques en créant des centres de recombinaison des porteurs non radiatifs<sup>1</sup>. Enfin, la dernière raison concerne le prix des nanotubes. Il a fallu trouver un moyen de les synthétiser à moindre coût, pour les rendre progressivement attractifs en vue d'applications. Au fil des années on a vu ce prix diminuer progressivement, jusqu'à atteindre maintenant la centaine de dollars pour un gramme de SWNTs de qualité moyenne. Voilà en partie pourquoi la synthèse des nanotubes est encore le domaine de recherche dans le monde des nanotubes qui produit le plus de publications scientifiques par an.

Cette section n'a pas du tout l'ambition de décrire toutes les méthodes de synthèse avec leurs spécificités. Seuls Les grands principes de synthèse des nanotubes seront dégagés et étayés avec quelques exemples précis. Les nanotubes synthétisés selon la méthode dite "HiPCO" seront plus spécifiquement détaillés car ils concernent plus directement ce travail de thèse.

Les méthodes de fabrication des nanotubes de carbone peuvent être classées en deux grandes catégories de procédés : les procédés à haute température et les procédés à température moyenne.

### 1.1.4.1. Les procédés à haute température

Le principe général est le suivant : Une source solide de carbone est vaporisée en présence ou non de catalyseur métallique, à  $T > 3000^\circ\text{C}$  avant de se recondenser à l'extérieur de la zone de haute température sous forme de nanostructures carbonées.

Une première technique est la synthèse par arc électrique, développée par Tanga dans les années 60 pour la fabrication de fibres de carbone [115], puis en 1993 par Bethune et Ijima pour fabriquer des nanotubes de carbone monofeuillets [49]. Ces synthèses sont réalisées dans une enceinte sous atmosphère inerte. Deux barreaux de graphite utilisés comme électrodes sont approchés jusqu'à établissement d'un arc électrique. Cet arc électrique provoque la sublimation du carbone de l'anode et la formation de nanotubes de carbone. En jouant sur le mélange de catalyseur dans les électrodes graphitiques (Ni, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Y), on obtient un mélange de nanotubes monofeuillets, de carbone amorphe, de fullerènes et de particules catalytiques.

La deuxième méthode est l'ablation laser : Un faisceau laser vaporise la surface d'une cible en graphite placée sous atmosphère inerte dans un four à haute température ( $1200^\circ\text{C}$ ). L'échauffement dû au laser peut faire monter la température de la cible à  $4000\text{K}$ . Les produits formés après sublimation sont récoltés sur un collecteur en cuivre

---

<sup>1</sup>Les défauts structuraux peuvent être souhaités, pour provoquer une rupture de symétrie et ou pour le greffage d'espèces chimiques ou de molécules à la surface des CNTs.

## 1. Les nanotubes de carbone

refroidi à l'eau. Comme pour la méthode par arc électrique, il est possible d'enrichir la cible graphitique par des catalyseurs métalliques afin d'obtenir préférentiellement des nanotubes de carbone monofeuillets.

### 1.1.4.2. La décomposition catalytique à moyenne température.

Cette méthode a été utilisée pour synthétiser des nanotubes de carbone multifeuillets en 1993 pour la première fois, par Yacamàn et al. [129]. La synthèse par CVD (Chemical Vapour Deposition ou Dépôt Chimique Phase Vapeur) s'effectue en envoyant un flux carboné sur des nanoparticules de catalyseur métallique dans un four dont la température est comprise entre 500°C et 1200°C. Les particules métalliques assurent la décomposition des molécules du gaz carboné et la formation des nanotubes de carbone. Les précurseurs gazeux généralement employés sont le méthane, l'éthylène ou l'éthanol.

### 1.1.4.3. Rôle du catalyseur et mécanisme de croissance

Les nanoparticules métalliques utilisées sont issues en général des métaux de transition : Ni, Fe, Co. Ces métaux de tailles nanométriques sont à la base de la synthèse. Ils y jouent deux rôles : la décomposition du gaz carboné et la croissance des nanotubes de carbone. La taille des nanoparticules est importante. En effet, des nanoparticules de quelques dizaines de nanomètres formeront des fibres de carbone alors que pour des diamètres compris entre 5 et 10 nanomètres, on synthétisera plutôt des nanotubes multifeuillets. Les nanotubes monofeuillets ne sont synthétisés que pour des diamètres inférieurs à 3 nm.

Il est souvent difficile voire impossible de donner le mécanisme précis d'une catalyse. Plusieurs réactions se produisent, engendrant des réactifs intermédiaires difficilement caractérisables. La catalyse par nanoparticules d'or n'est encore pas bien comprise et la littérature ne propose pas de mécanisme précis. Le modèle présenté ci-dessous est maintenant partagé par la majeure partie de la communauté scientifique. Il est composé de sept étapes décrites sur la figure 1.1.15. Le gaz carboné est d'abord adsorbé à la surface du catalyseur puis décomposé. Les atomes de carbone sont absorbés par la particule tandis que l'hydrogène s'évapore. Lorsque le carbure (catalyseur + carbone) sature, les atomes de carbone en excès se graphitisent à la surface du catalyseur sous forme d'un nanotube de carbone.

### 1.1.4.4. Nanotubes HiPCo

HiPCO, ou "high-pressure catalytic decomposition of carbon monoxide" est une technique de préparation des nanotubes de carbone appartenant à la famille des CVD. Cette

## 1. Les nanotubes de carbone

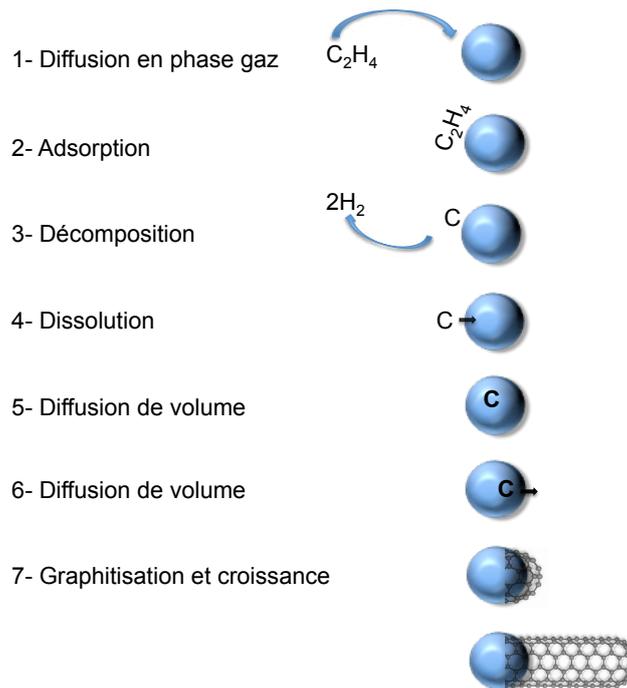


FIG. 1.1.15.: Etapes élémentaires du mécanisme de croissance catalytique des nanotubes de carbone.

méthode utilise comme précurseur le monoxyde de carbone sous haute pression. Le catalyseur est formé dans la phase gazeuse depuis un organométallique volatil introduit dans le réacteur. Ce composé se décompose à haute température et forme des particules de métal sur lesquelles se réalise la nucléation et la croissance des nanotubes. L'emploi du monoxyde de carbone par rapport à d'autre gaz réduit considérablement la quantité de carbone amorphe mélangée aux nanotubes après synthèse. Actuellement, le procédé HiPCO est le seul (avec l'ablation laser) à pouvoir fabriquer des nanotubes monoparois avec peu de défauts, en grande quantité, à l'échelle du kilogramme par jour. La figure 1.1.16 compare la distribution en diamètre des nanotubes HiPCO avec celle des nanotubes synthétisés par ablation laser ou arc électrique. Les nanotubes HiPCO possèdent des diamètres plus petits en raison de la phase initialement gazeuse du catalyseur.

En raison de forces de Van Der Waals, les nanotubes après synthèse sont agrégés en faisceaux.

## 1.2. Propriétés optiques des nanotubes

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont variées[8]. Cela est dû à leur structure cristalline unidimensionnelle d'une part et au fait qu'ils peuvent être métalliques ou semiconducteurs d'autre part. Les champs d'étude sur les propriétés optiques

## 1. Les nanotubes de carbone

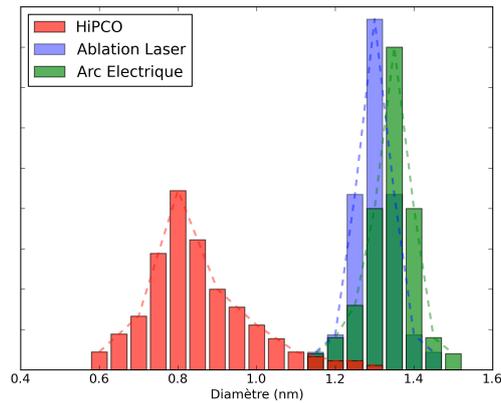


FIG. 1.1.16.: Distribution en diamètre des nanotubes HiPCO, ablation laser et arc électrique.

des nanotubes sont en pleine expansion depuis les années 2000-2002, date à laquelle O'Connell et al. [89] ont pu observer pour la première fois un signal de photoluminescence des nanotubes, soit 10 ans après leur découverte. On peut trouver ce laps de temps assez long mais il s'explique par le fait que les nanotubes après synthèse n'émettent pas de lumière et ont dans l'ensemble de très mauvaises propriétés optiques. Il a fallu travailler pendant toutes ces années sur la mise en forme des nanotubes pour mettre en évidence peu à peu les propriétés optiques prédites depuis longtemps dans les travaux théoriques. Cet aspect "matériau" sera détaillé dans le chapitre 2.

Dans un premier temps, les propriétés optiques des nanotubes de carbone furent décrites comme provenant de transitions bande à bande dans la densité d'état électronique. Cette approche eut un large succès et permit la compréhension d'un nombre important de phénomènes physiques dans les nanotubes. Cependant, avec l'affinement des méthodes expérimentales, il est apparu que les résultats expérimentaux montraient des différences considérables avec les prédictions de cette méthode. Le problème le plus emblématique fut le « ratio problem ». En effet, le rapport entre les énergies de transition mesurées dans les CNTs semiconducteurs  $E_{11}$  et  $E_{22}$  ne donnait pas 2, ainsi que le prévoyait la théorie. La réconciliation est venue en 2005, en introduisant une description excitonique des transitions optiques [124].

Dans la prochaine partie je vais donc décrire très brièvement l'exciton et en donner ses caractéristiques principales dans les nanotubes de carbone. J'aborderai ensuite les différentes propriétés optiques des nanotubes de carbone, d'un point de vue excitonique.

### 1.2.1. Dynamique excitonique dans les nanotubes

#### 1.2.1.1. Les excitons dans les nanotube de carbone

**Qu'est ce qu'un exciton ?** Un exciton peut être décrit comme une paire électron-trou liés par des forces de Coulomb. Cette paire est créée au sein d'un matériau cristallin et peut se déplacer en transportant de l'énergie mais reste globalement neutre. Il existe deux types d'excitons. Les excitons de Frenkel, ou fortement liés : l'énergie de liaison est telle que la distance électron trou est de l'ordre de grandeur de l'atome. A l'inverse il existe les excitons de Mott-Wannier dont les deux composants sont liés avec une distance d'interaction grande devant le pas du réseau.

Les excitons sont instables et l'électron peut se recombiner avec le trou, provoquant l'émission de photons ou de phonons.

**Quels excitons dans les nanotubes ?** Les excitons dans les nanotubes sont des excitons de Wannier en raison du confinement des électrons suivant  $k_z$ . La section 1.1.2.1 a montré que la composante du vecteur d'onde  $k_{\perp}$  était quantifiée, et que sa valeur minimum  $k_{\perp min}$  était égale à 0 ou  $2/3d$  selon les indices (n,m). Ce confinement discret, origine des singularités de Van Hove dans la densité d'état, donne naissance aux transitions électroniques et optiques. Dans le modèle de particule unique, l'excitation électronique génère seulement une paire d'électron-trou libres. Mais en réalité il existe une forte interaction entre l'électron et le trou : l'exciton. Bien que la nature excitonique des mécanismes optiques ait été suggérée par plusieurs études théoriques, la première observation expérimentale des excitons a été réalisée en 2005 par Wang et al. [124] [68]. Grâce aux règles de sélection différentes entre la spectroscopie d'absorption à un photon ou deux photons, ils ont pu mesurer l'absorption du continuum et l'absorption de la bande excitonique située à plus basse énergie.

Dans le cas des nanotubes de carbone, plusieurs types d'excitons peuvent être distingués. En effet, la double dégénérescence de la bande de conduction et de valence génère quatre combinaisons possibles pour les paires électron trou :  $KK$ ,  $K'K'$ ,  $K'K$  et  $KK'$  et donne donc 4 états dégénérés. (figure 1.2.1a).

La figure 1.2.1b présente les trois niveaux de plus basse énergie des excitons dans un nanotube de carbone notés  $^1E_{11}$ ,  $^1D_{11}$  et  $^3E_{11}$ . Ces trois niveaux sont situés en dessous de la bande  $S_{11}$  dans le spectre de densité d'états des nanotubes. Le niveau  $^1E_{11}$  correspond à un exciton singulet formé par la combinaison liante d'états des points  $K$  et  $K'$ . C'est le seul exciton optiquement actif. Il forme donc le mécanisme dominant des transitions optiques dans des conditions expérimentales standard. Il est appelé "brighth exciton". Le niveau  $^1D_{11}$ , ou "dark exciton", est un exciton formé par une combinaison antiliante des états des points  $K$  et  $K'$ . Comme il est de parité paire, il lui est impossible d'être

## 1. Les nanotubes de carbone

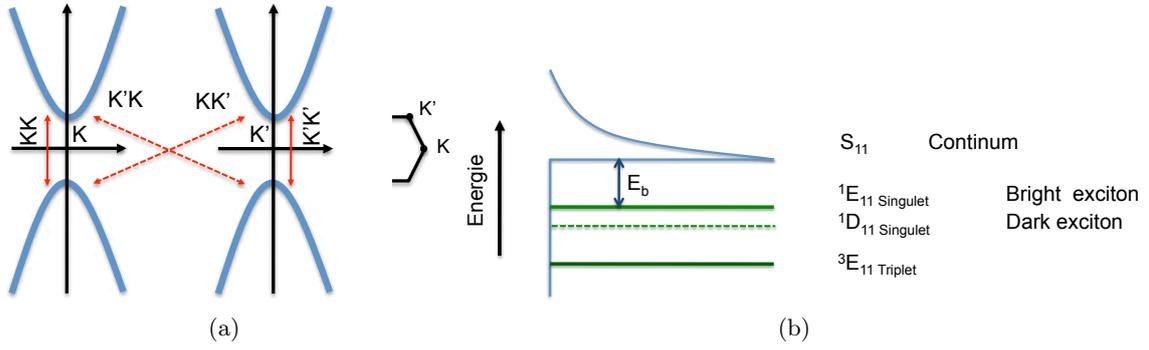


FIG. 1.2.1.: Excitons dans les nanotubes de carbone. (a) Structure électronique des vallées doublement dégénérées au voisinage de  $K$  et  $K'$  de la zone Brillouin. (b) Diagramme représentant les trois excitons de plus basse énergie  $^1E_{11}$ ,  $^1D_{11}$  et  $^3E_{11}$ . L'énergie de liaison  $E_b$  de  $^1E_{11}$  est aussi indiquée. Sa valeur est de l'ordre de quelques centaines de meV suivant le diamètre.

optiquement actif.<sup>2</sup> En plus des singulets, il existe un groupe complémentaire d'excitons triplets. Cet exciton est, comme le singulet  $^1E_{11}$ , issu d'une combinaison liante des états des points  $K$  et  $K'$  mais alors que le singulet a un spin non polarisé, le triplet est de spin polarisé du fait que le spin de l'électron et du trou pointent dans la même direction. Ils ne peuvent donc pas être excités par la lumière et n'ont jamais été observés en spectroscopie optique classique.<sup>3</sup>

### 1.2.1.2. Energie et morphologie du bright exciton dans les SWNTs

Quelques travaux théoriques ont décrit la structure de l'exciton optiquement actif  $^1E_{11}$ . En partant d'un modèle ab-initio, Perebeinos et al. [95] ont pu extraire la dépendance de l'exciton à la chiralité et au diamètre des nanotubes. La figure 1.2.2a montre l'évolution de l'énergie de liaison de l'exciton ainsi que la taille de l'exciton en fonction du diamètre du nanotube [18]. Nous remarquons que l'énergie de l'exciton est directement corrélée au diamètre du nanotube. Plus le diamètre est petit, plus l'énergie  $E_b$  est grande. A l'inverse, la taille de l'exciton croît avec le diamètre des nanotubes c'est-à-dire avec le volume disponible pour lui. A ces deux tendances générales liées au diamètre, on observe une deuxième dépendance liée à la chiralité avec les familles  $(2n+m)$  des nanotubes, c'est-à-dire avec l'enroulement des CNTs. Les évolutions de  $E_b$  pour les nanotubes appartenant à la même famille  $2n+m$  sont exacerbées pour les nanotubes de petits diamètres. On peut s'attendre à que ces spécificités excitoniques en fonction de la chiralité et du diamètre

<sup>2</sup>Il est possible de le rendre optiquement actif en soumetant la structure à un très fort champ magnétique.

<sup>3</sup>Récemment, Bruce W. et Al ont montré la photoexcitation d'un exciton triplet dans un SWNT. Pour cela, ils ont fait interagir un matériau ferroélectrique semiconducteur avec le nanotube (Yttrium). Cette perturbation génère un mélange des états singulets et triplets et affecte les règles de sélection de spin [107].

## 1. Les nanotubes de carbone

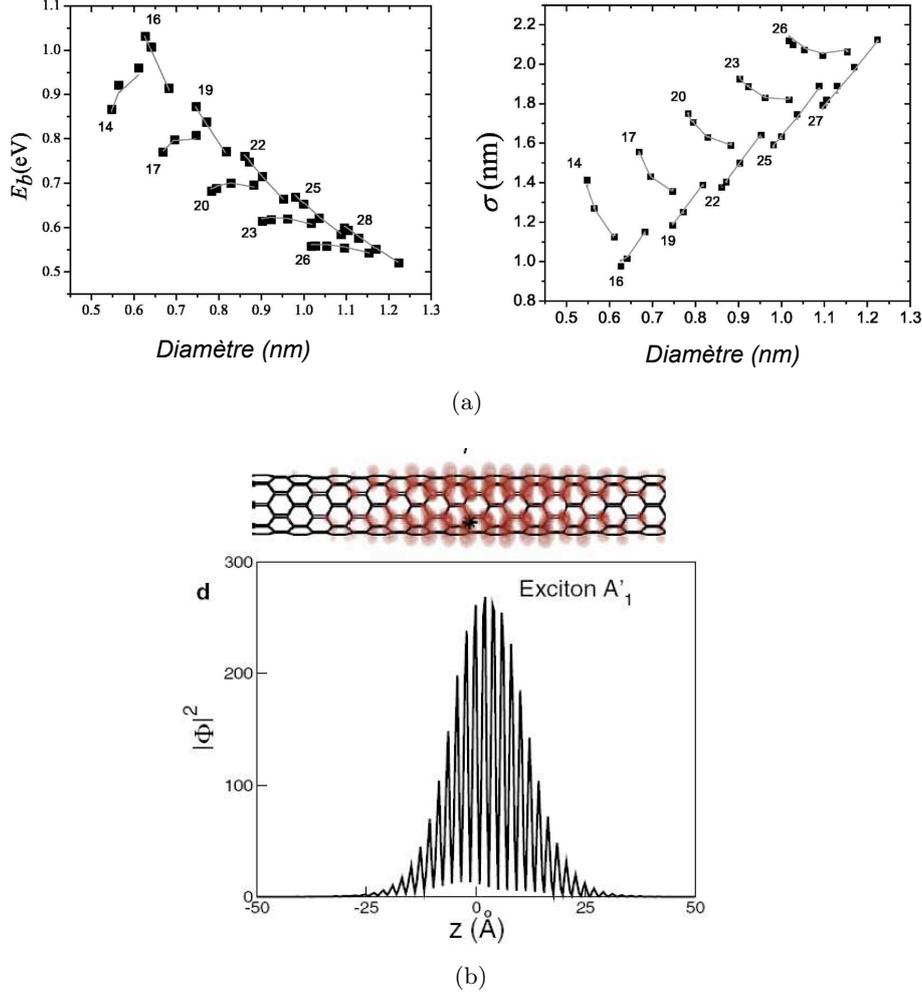


FIG. 1.2.2.: (a) Energie de liaison (gauche) et taille (droite) de l'exciton  $^1E_{11}$  dans 38 SWNTs. Les chiffres représentent chaque  $(2n+m)$  famille de chiralités. (b) Probabilité de la distribution spatiale réelle ( $|\Phi|^2$ ) de l'exciton  $^1E_{11}$  dans l'axe  $z$  pour le nanotube (8,0). La dimension de cet exciton est d'environ  $25\text{\AA}$ [18].

se répercutent totalement sur les propriétés optiques des nanotubes considérés.

### 1.2.1.3. Temps de vie des excitons.

L'intérêt des nanotubes de carbone en tant que matériau optiquement actif est largement conditionné par son efficacité à émettre des photons. L'évaluation de cette capacité est majoritairement déterminée par deux grandeurs physiques : les temps de vie radiatifs et non radiatifs des excitons, respectivement  $\tau_R$  et  $\tau_{NR}$ . Ces deux temps de vie définissent le temps de vie de la fluorescence du nanotube (pour un environnement donné)  $\tau_F$  ainsi que son efficacité quantique de fluorescence  $Q_f$  :

## 1. Les nanotubes de carbone

$$\frac{1}{\tau_F} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}$$

$$Q_f = \frac{\tau_R^{-1}}{(\tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1})}$$

De nombreuses études expérimentales ont évalué ces temps de vie. La plupart de ces études se sont concentrées sur des solutions de nanotubes bruts après synthèse, enrobés par un surfactant, et ont déterminé une efficacité quantique de fluorescence  $Q_f$  très basse, de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$ [73] [123]. Ces systèmes sont trop éloignés de la représentation idéale d'un nanotube isolé de son environnement pour pouvoir indiquer une efficacité intrinsèque. En effet, on montrera dans la partie 2 que l'environnement joue un grand rôle dans les propriétés optiques des nanotubes de carbone. Des travaux récents par [67] sur des nanotubes individuels suspendus ont mesuré des  $Q_f$  d'environ 7%, ce qui est largement plus prometteur que les valeurs précédemment annoncées. Un papier récent annonce également avoir mesuré une efficacité  $Q_f$  d'environ 30% dans des nanotubes enrobés dans un surfactant réducteur permettant de contrôler le nombre d'atomes d'oxygène à la surface du nanotube [56]. On voit donc à quel point l'environnement chimique du tube conditionne ses propriétés optiques<sup>4</sup>. Malgré les arguments environnementaux, les temps de vie de fluorescence observés jusqu'ici (100 ps) sont largement inférieurs aux prédictions, plutôt de l'ordre de la ns[73][96]. Des travaux récents suggèrent que dans des échantillons de nanotubes bruts, seulement 10% des paires électrons trous formées au niveau de la transition  $E_{22}$  se recombinaient de façon radiative au travers de la bande interdite des nanotubes semiconducteurs [41]. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cela. A haute énergie d'excitation, la collision des paires électron trou peut générer une annihilation exciton-exciton [73]. Les défauts structuraux des nanotubes peuvent aussi augmenter les centres de recombinaison non radiatifs. Les dark excitons peuvent aussi être à l'origine des faibles temps de vie observés mais ne suffisent pas pour l'expliquer totalement. En effet le gap séparant  $^1E_{11}$  et  $^1D_{11}$  n'est que de 10 meV [96] et on estime que dans la population excitonique, 40% des excitons sont des bright excitons à température ambiante[83]. Perebeinos and Avouris [94] suggèrent l'existence d'une autre voie de recombinaison non radiative assistée par un fort couplage électron-phonon.

On voit donc que si l'environnement joue un rôle primordial dans l'amélioration des propriétés optiques, la compréhension totale des mécanismes excitoniques dans les nanotubes de carbone fait encore débat.

---

<sup>4</sup>Kono et al ont aussi avancé des pistes pour qu'une partie des dark excitons deviennent bright exciton et ainsi améliorer le rendement quantique de fluorescence.

## 1. Les nanotubes de carbone

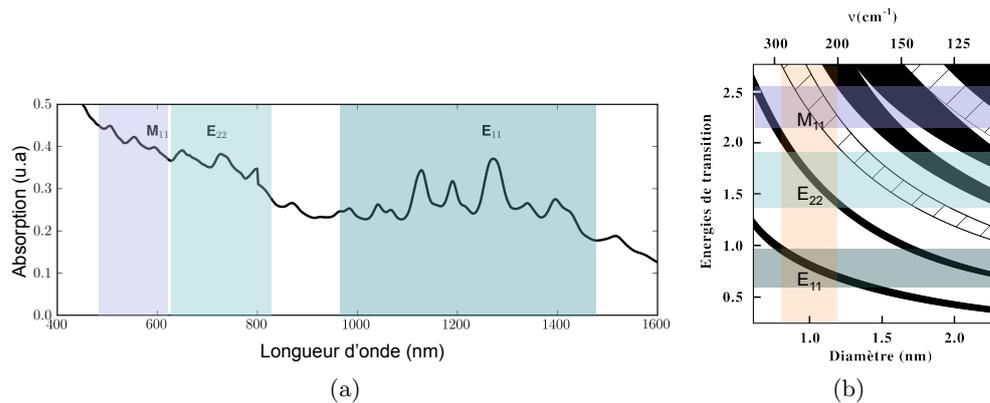


FIG. 1.2.3.: (a) Spectre d'absorption d'une distribution  $(n,m)$  de nanotubes de carbone. Chaque bande colorée regroupe les pics d'absorption correspondant à chaque type d'énergie de transition dans les nanotubes. (b) Diagramme de Kataura. La bande colorée verticale représente la fenêtre spectrale sondée en (a).

### 1.2.2. Transitions optiques - Absorption et photoluminescence

#### 1.2.2.1. Absorption dans les nanotubes

L'absorption de photons par les nanotubes de carbone est directement liée aux énergies de transitions électroniques décrites dans le paragraphe 1.1.2.2. L'ensemble des transitions pour chaque nanotube  $(n,m)$  est présenté dans un diagramme de Kataura (figure 1.2.3b). Chaque transition  $E_{ii}$  donne lieu à un pic d'absorption de photons. Ces pics d'absorption seront différents pour chaque nanotube  $(n,m)$ , suivant son diamètre ou sa métallicité. La figure 1.2.3a présente un spectre d'absorption d'une distribution  $(n,m)$  de nanotubes isolés<sup>5</sup>. Le diagramme de Kataura permet de déterminer l'origine des pics d'absorption. On peut classer ces pics en fonction des énergies de transition des nanotubes. Par exemple, la première bande colorée autour de 550 nm regroupe les pics d'absorption correspondant aux transitions des nanotubes métalliques notées  $M_{11}$ . Le groupe suivant, entre 600 nm et 900 nm, se rapporte aux transitions électroniques  $E_{22}$  des nanotubes semiconducteurs et est à la base de la création du réservoir d'excitons dans les nanotubes de carbone. La dernière zone colorée correspond aux pics d'absorption de la transition  $E_{11}$  des nanotubes semiconducteurs. Il est important de noter que lorsqu'il y a une distribution très large de nanotubes dans un échantillon, un pic dans le spectre d'absorption peut être constitué d'une superposition de pics d'absorption de plusieurs chiralités.

La spectroscopie d'absorption des CNTs est devenu un outil important dans la caractérisation d'un échantillon. Le nombre et la position des pics d'absorption permet

<sup>5</sup>L'étude du spectre d'absorption des CNTs en fonction de leur dispersion sera étudié dans la deuxième partie

## 1. Les nanotubes de carbone

de déterminer dans la plupart des cas la population (n,m) présente dans un échantillon donné. L'intensité relative des pics donne des informations sur les concentrations relatives des espèces (n,m).

**Section efficace d'absorption des nanotubes** La section efficace décrit la probabilité d'une interaction entre particules. La section efficace d'absorption d'un matériau est donc la probabilité qu'il se produise un processus d'absorption d'un photon par un atome.

Plusieurs groupes ont mesuré la section efficace des nanotubes dans un environnement donné. Berciaud et al. [12] ont évalué la section efficace d'absorption  $\sigma_{22}$  de la transition  $E_{22}$  du nanotube individuel (6,5) en utilisant l'expression définissant le taux de photons absorbés par une portion L de nanotube :

$$N_{abs}(L) = \sigma_{22} L \frac{I}{\hbar\omega}$$

où I est l'intensité du laser ayant une polarisation parallèle à l'axe du nanotube. ( $\hbar\omega \sim 2.19eV$ )

La valeur de la section efficace d'absorption de la transition  $E_{22}$  du (6,5) a été évaluée à environ  $1 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$  par atome de carbone. Cette valeur est un ordre de grandeur au dessus des résultats issus de mesures faites sur un ensemble de nanotubes et deux ordres de grandeur au dessus de la section efficace de l'erbium, matériau communément employé dans la fabrication de lasers à fibre.

### 1.2.2.2. Photoluminescence des nanotubes de carbone

Le terme photoluminescence définit un mécanisme optique dans lequel la lumière est absorbée dans un milieu, générant un état excité, puis ré-émise à une énergie plus basse lors de la relaxation à l'état fondamental au travers d'une bande interdite. Dans les CNTs la photoluminescence est donc possible seulement dans les nanotubes semiconducteurs. Le processus optique se déroule autour des deux premières singularités de Van Hove et est assisté par une dynamique excitonique comme présenté dans la section 1.2.1.

Les schémas de la figure 1.2.4 décrivent le mécanisme de photoluminescence dans un nanotube semiconducteur. Les photons sont d'abord absorbés au niveau de la transition  $E_{22}$  dans les proportions de la section efficace d'absorption vues précédemment. Un certain nombre de paires électron-trou est alors crée au niveau de  $E_{11}$  après une relaxation extrêmement rapide (100 fs) depuis  $E_{22}$ . Une partie des excitons se désexcite alors de façon non radiative (cf 1.2.1.1) tandis que l'autre partie se désexcite en générant un photon d'énergie correspondant à la valeur de la bande interdite moins l'énergie  $E_b$  de l'exciton  $^1E_{11}$  (cf figure 1.2.1).

## 1. Les nanotubes de carbone

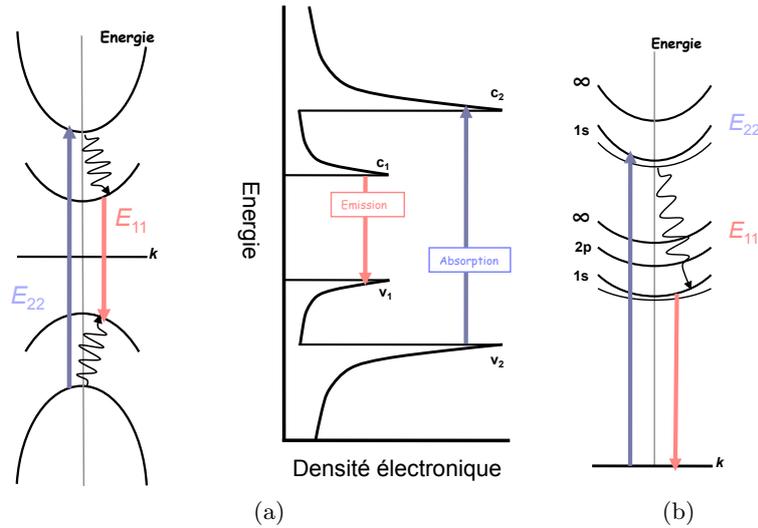


FIG. 1.2.4.: Mécanisme de photoluminescence dans les nanotubes de carbone (a) Structure de bande et transitions optiques impliquées dans le mécanisme de photoluminescence. (schéma simplifié). (b) Structure de bande simplifiée des excitons dans un nanotube

**Cartographie de photoluminescence** Les familles  $(n,m)$  de nanotubes possèdent des énergies d'absorption et d'émission spécifiques. Une façon de caractériser expérimentalement chaque énergie d'excitation et d'émission pour chaque type de CNT est de faire une cartographie de photoluminescence. Pour cela on soumet l'ensemble des nanotubes au faisceau d'un laser d'excitation accordable. Pour chaque longueur d'onde d'excitation du laser, le spectre d'émission est enregistré. (figure 1.2.5a). Chaque pic d'intensité représente un couple de transition optique (absorption/émission) caractéristique d'une chiralité  $(n,m)$  de nanotube. Les valeurs théoriques du diagramme de Kataura permettent d'assigner un pic à une chiralité (tableau 1.2.1). Ainsi le pic de photoluminescence situé à l'énergie d'excitation 716 nm et d'émission 1172 nm est la contribution de l'émission de chaque nanotube  $(8,6)$ .

La cartographie de photoluminescence révèle expérimentalement un autre genre de familles de nanotubes, plus générales que les espèces  $(n,m)$ . En effet si l'on relève toutes les valeurs de  $E_{11}$  et de  $E_{22}$  pour les regrouper en fonction du diamètre, on s'aperçoit que leur position forme des "branches" le long d'une droite (figure 1.2.5b). Ces droites séparent les familles dites de type 1 lorsque  $(n - m) \bmod 3 = 1$  et de type 2, lorsque  $(n - m) \bmod 3 = 2$ .

**Polarisation : Absorption et photoluminescence** L'interaction du champ électromagnétique avec un objet unidimensionnel dépend de l'orientation de ce dernier par rapport au champ. Pour les nanotubes, cette interaction anisotrope a d'abord été montrée par

## 1. Les nanotubes de carbone

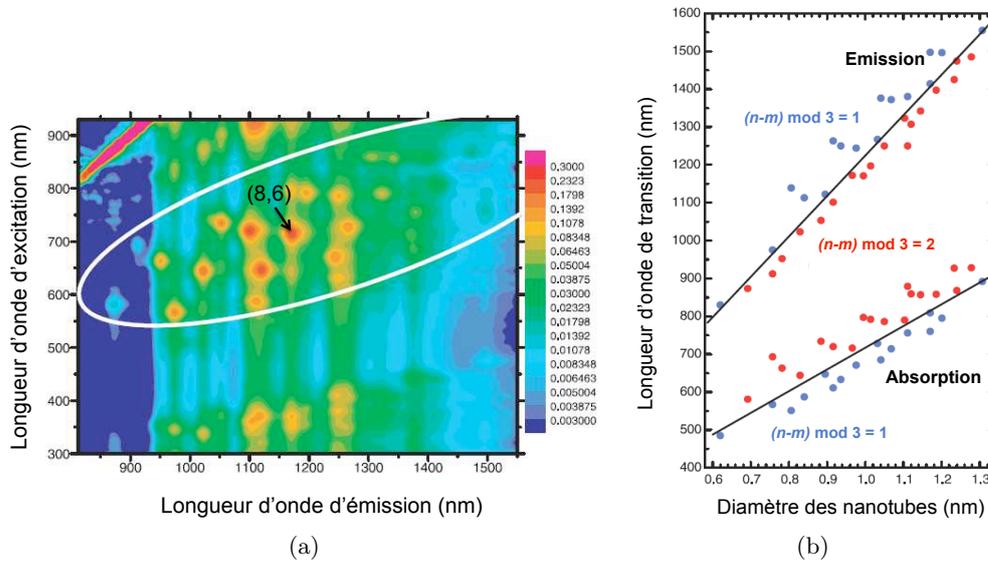


FIG. 1.2.5.: Cartographie de photoluminescence et famille de nanotubes de type I ( $(n-m) \bmod 3 = 1$ ) et de type II ( $(n-m) \bmod 3 = 2$ ). D'après [9] (a) Intensité de photoluminescence tracée en fonction des longueurs d'onde d'excitation et d'émission. Chaque pic correspond à une famille  $(n,m)$  de nanotubes. Pour exemple, l'espèce de nanotube  $(8,6)$  est repérée par une flèche noire. (b) Répartition des nanotubes de carbone en famille de type I (bleu) et de type II (rouge) à partir de la carte de photoluminescence expérimentale montrée en (a)

Chiralité $(n,m)$	$\lambda_{11}$ (nm)	$\lambda_{22}$ (nm)	Chiralité $(n,m)$	$\lambda_{11}$ (nm)	$\lambda_{22}$ (nm)
(5,4)	833	483	(11,1)	1263	611
(6,4)	873	581	(8,7)	1267	728
(9,1)	912	693	(13,2)	1307	859
(8,3)	952	663	(9,7)	1323	790
(6,5)	975	567	(12,4)	1342	857
(7,5)	1023	644	(11,4)	1372	714
(10,2)	1053	734	(12,2)	1376	685
(9,4)	1101	720	(10,6)	1380	756
(8,4)	1113	587	(11,6)	1397	858
(7,6)	1122	647	(9,8)	1414	809
(9,2)	1139	551	(15,1)	1425	927
(12,1)	1171	797	(10,8)	1474	868
(8,6)	1172	716	(13,5)	1485	928
(11,3)	1197	792	(12,5)	1496	795
(9,5)	1244	671	(13,3)	1497	760
(10,3)	1250	633	(10,9)	1555	892
(10,5)	1250	786			

TAB. 1.2.1.: Valeurs théoriques des longueurs d'onde d'absorption et émission en fonction de la chiralité des nanotubes. D'après Bachilo et al. [9]

## 1. Les nanotubes de carbone

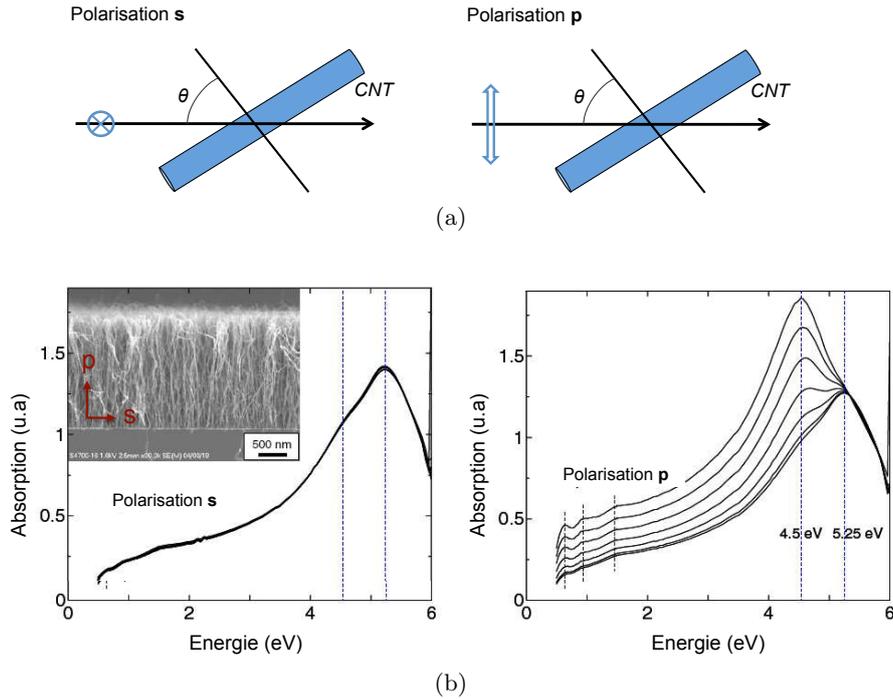


FIG. 1.2.6.: Comportement anisotrope des CNTs alignés pour l’absorption. (a) définition de la polarisation s et p de la lumière incidente par rapport à l’axe du nanotube. (b) Mesure d’absorption sur une “forêt” de nanotubes de carbone en configuration s et p. Les nanotubes de carbone sont sensibles à la lumière ayant une polarisation colinéaire à l’axe du nanotube. D’après Murakami et al. 84

diffusion Raman en 2000 puis en photoluminescence en 2003 [28] [38]. Des études sur des “forêts” de nanotubes alignés, ont montré une forte variation d’absorption en fonction de la polarisation  $p$  (parallèle au nanotubes) ou  $s$  (orthogonale au nanotube) de la lumière (figure 1.2.6a et 1.2.6b). Les pics d’absorption situés dans le domaine d’énergie inférieur à 3 eV correspondent aux transitions des deux premières singularités des nanotubes de carbone semiconducteurs ( $\sim 0.63$  eV et 0.93 eV), ainsi qu’au premier pic d’absorption des SWNTs métalliques ( $\sim 1.45$  eV). Les pics d’absorption à 4.5 et 5.25 eV sont directement liés aux propriétés optiques du graphite<sup>6</sup>. Dans la configuration  $s$  on observe une absorption indépendante de l’angle d’incidence  $\theta$ . En revanche, lorsque la polarisation est colinéaire à l’axe des nanotubes, l’intensité de l’absorption devient fortement dépendante de l’angle  $\theta$ .

Des mesures sur un nanotube individuel ont été également réalisées par Lefebvre [65]. Ils ont pu mesurer pour la première fois l’impact de la polarisation du faisceau incident sur la photoluminescence. Pour l’émission, le pic d’intensité a été mesuré en fonction de

<sup>6</sup>Ces pics correspondent aux maxima de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $Im\{\varepsilon_{\perp}\}$  et  $Im\{-\varepsilon_{\parallel}^{-1}\}$  du graphite

## 1. Les nanotubes de carbone

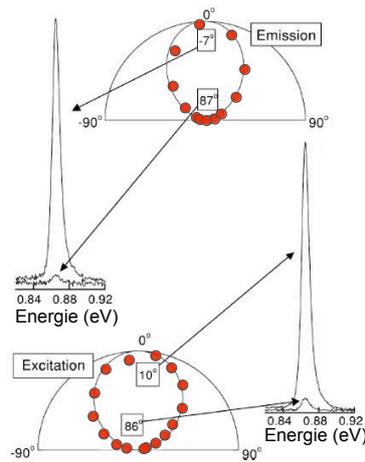


FIG. 1.2.7.: Dépendance de la photoluminescence à la polarisation (haut) Emission. (Bas) Excitation. Dans les deux cas le signal recueilli est tracé en fonction de l'angle formé entre l'axe du champ électrique et l'axe du nanotube. Les pics représentent les valeurs extrêmes pour l'absorption et l'émission. La ligne solide dans le graphe polaire représente la fonction  $\cos^2 \theta$ .

l'angle formé par l'axe du tube et un polariseur (figure 1.2.7). Le pic d'émission passe par un maximum aux environs de zéro degré, c'est-à-dire lorsque la composante électrique du champ est parallèle à l'axe du nanotube. L'évolution de l'intensité en fonction de l'angle peut être très bien décrite par un simple  $\cos^2 \theta$ . On observe le même phénomène pour l'absorption, à la différence près que la loi décrivant l'évolution du pic d'absorption est plutôt de la forme  $[\cos^2 \theta]^{0.7}$ .

Les nanotubes de carbone présentent donc des propriétés optiques linéaires prometteuses pour des applications photoniques. Cependant les briques de base pour la réalisation d'un lien optique mettent en jeu des processus non linéaires. C'est pourquoi les paragraphes suivant décrivent brièvement les propriétés optiques non linéaires des nanotubes de carbone.

### 1.2.3. Optique non linéaire des CNTs

L'origine principale des propriétés optiques non linéaires dans les nanotubes est la mobilité 1D des électrons de la bande  $\pi$ . Ces propriétés sont reliées à la susceptibilité d'ordre trois  $\chi^{(3)}$ , qui est une quantité complexe définie par :

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)}$$

où la partie imaginaire est directement reliée au coefficient d'absorption non linéaire  $\beta$  par :

## 1. Les nanotubes de carbone

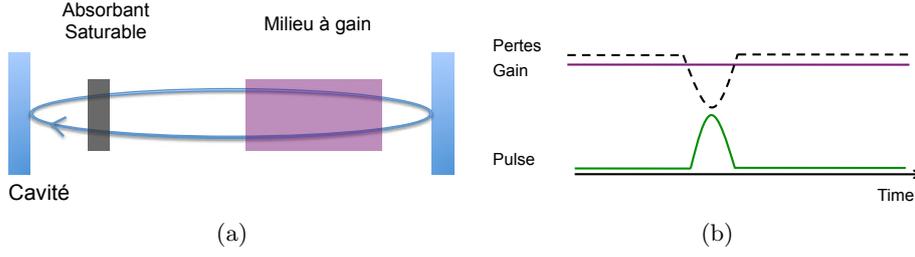


FIG. 1.2.8.: Schéma de principe d'un laser mode bloqué basé sur un absorbant saturable (AS). (a) L'AS est placé dans la cavité de façon à moduler les pertes. (b) L'énergie lumineuse est créée seulement durant le temps où les pertes sont inférieures au gain. Ce temps est défini par la dynamique de l'AS. On peut générer ainsi des impulsions sub-ps.

$$\chi_l^{(3)} = \frac{2n_0^2 \epsilon_0 c^2}{3\omega} \beta$$

tandis que la partie réelle correspond à l'indice non linéaire  $n_2$  :

$$\chi_R^{(3)} = \frac{4n_0^2 \epsilon_0 c}{3} n_2$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction linéaire,  $\epsilon_0$  est la perméabilité diélectrique du vide,  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide et  $\omega$  la fréquence du laser incident. Les mesures par Z-scan effectuées sur des dispersions de nanotubes dans des couches minces ont estimé que les coefficients d'absorption et de réflexion non linéaires étaient égaux à  $\sim 5.4 \times 10^{-7}$  et  $\sim 1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{W}$  respectivement [111].

### 1.2.3.1. Absorption saturable

Le principe des AS est expliqué sur la figure 1.2.8. Dans la cavité laser, le gain total reste constant tandis que les pertes sont modulées par l'AS. Le gain est inférieur aux pertes. Pour qu'il y ait une impulsion lumineuse l'AS doit réduire son absorption. Plus l'AS sera rapide et plus l'impulsion sera courte.

Les nanotubes de carbone sont des absorbants non linéaires et montrent une susceptibilité non linéaire du troisième ordre d'environ  $10^{-7}$  à  $10^{-10}$  esu, valeur égale à ou meilleure que celle d'autres matériaux (CdS ou CaF<sub>2</sub>) [111]. Ils peuvent donc être utilisés comme absorbant saturable (AS). Les AS ont la capacité de convertir par exemple un faisceau laser continu en un train d'impulsions très courtes. Dans cette optique, le temps de relaxation des paires électron-trou est un paramètre important. En effet plus ce temps sera court et plus le système sera rapide à retourner dans le régime d'absorption linéaire et à recommencer un cycle d'absorption/saturation. Ces temps de relaxation sont de l'ordre de 10ps pour la transition de la première bande de la DOS de nanotubes bruts. Lorsque

## 1. Les nanotubes de carbone

les nanotubes sont agrégés en faisceau, la proximité entre nanotubes métalliques et semiconducteurs provoque un passage par effet tunnel des porteurs des semiconducteurs vers les métalliques et donne une dynamique plus rapide (sub-ps).

En 2004, Yamashita et al. [130] ont montré pour la première fois des impulsions ultracourtes (1ps) réalisées à partir d'un faisceau laser continu devant lequel ils ont placé des SWNTs déposés sur lame de quartz. Il existe maintenant de nombreuses structures différentes basées sur l'absorption saturable des nanotubes. On peut citer les nanotubes déposés sur des fibres optiques, des polymères composites à base de nanotubes ou encore des SWNTs déposés sur des miroirs.

### 1.2.3.2. Effet Kerr dans les CNTs

L'effet Kerr est un phénomène physique au cours duquel l'indice de réfraction d'un matériau change sous l'effet d'un champ électrique statique  $E_0$ . Pour les CNTs, l'effet Kerr est déterminé par  $\Delta n = \Delta n_{||} - \Delta n_{\perp}$ , c'est-à-dire la différence entre l'indice de réfraction à la fois pour la radiation parallèle  $\Delta n_{||}$  et perpendiculaire  $\Delta n_{\perp}$  à  $E_0$ . Margulis and Sizikova [75] ont donc montré que la variation de l'indice réfractif d'un SWNT était égale à<sup>7</sup> :

$$\Delta n = \frac{2\pi}{n_0} \chi_R^{(3)} E_0^2$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction linéaire des nanotubes,  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $w$ , la fréquence de la radiation.

Les calculs effectués pour des SWNTs non chiraux prévoient une variation de l'indice d'environ  $10^{-11} E_0^2$  où  $E_0$  est mesuré en  $V.cm^{-1}$  [75].

### 1.2.3.3. Electro-absorption et effet Stark dans les CNTs

Dans un semiconducteur 3D, l'énergie de liaison de l'exciton est faible contrairement aux structures 2D ou 1D comme les nanotubes de carbone. On peut donc s'attendre pour les nanotubes à des variations significatives des pics d'absorption des SWNTs. Perebeinos and Avouris [93] ont résolu les équations de Bethe-Salpeter pour les excitons des nanotubes soumis à un champ électrique continu orienté suivant l'axe du tube.

Pour les nanotubes (1D), l'application d'un champ électrique provoque plusieurs phénomènes dans leur spectre d'absorption :

- Modulation du coefficient d'absorption
- Décalage en longueur d'onde du pic d'absorption (effet Stark)
- Dissociation de l'exciton

---

<sup>7</sup>Leur étude envisage seulement le cas où le champ  $E_0$  est parallèle à l'axe du nanotube

## 1. Les nanotubes de carbone

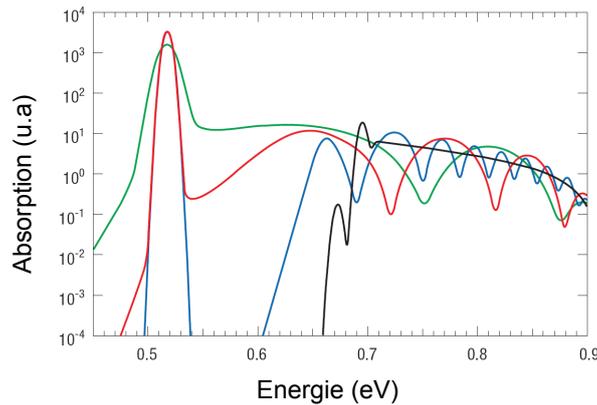


FIG. 1.2.9.: Evolution du spectre d'absorption du nanotube (16,8), soumis à un champ électrique colinéaire à l'axe du nanotube. (noir :  $0.0V.\mu m^{-1}$ , bleu :  $2.0V.\mu m^{-1}$ , rouge :  $6.0V.\mu m^{-1}$ , vert :  $10V.\mu m^{-1}$ . D'après [93]

La figure 1.2.9 montre l'évolution du spectre d'absorption d'un nanotube (16,8) en fonction du champ électrique appliqué. Lorsque le champ électrique est nul, on ne voit pas d'absorption pour les énergies comprises entre le pic excitonique et la bande d'absorption. Par contre lorsque le nanotube est soumis à un champ, il se développe progressivement un pic d'absorption dans la zone interdite, si bien qu'après un champ critique appelé  $F_c$ , on constate un recouvrement du pic d'absorption excitonique avec celui de la bande. Il a été montré que le décalage du pic d'absorption était proportionnel à  $\sim d_t^3 E^2$  et pouvait atteindre 10meV sous un champ égal à  $15V.\mu m^{-2}$  dans un nanotube au diamètre égal à 1.5 nm.

### 1.2.4. Transistor à effet de champ (FET) et Électroluminescence

Les excitons peuvent être générés de deux façons dans les nanotubes : par absorption de photons dont l'énergie correspond à  $E_{22}$  (photoluminescence), ou par injection de porteurs, électrons et trous injectés, directement dans la structure du nanotube (électroluminescence). Ce type d'injection est possible dans un CNTFET (carbon nanotube field effect transistor) ambipolaire schématisé sur la figure 1.2.10<sup>8</sup> [78] [81].

Le mécanisme est le même que dans les jonctions p-n à la seule différence que pour un CNTFET ambipolaire, l'étape complexe du dopage n'est pas nécessaire. L'émission résultant de l'injection de porteurs est sensible à la chiralité et au diamètre du nanotube et a les mêmes caractéristiques que les pics d'émission par photo-excitation. Lorsque

<sup>8</sup>En général, un transistor transporte soit des électrons, soit des trous. Si le niveau de Fermi des nanotubes se situe au milieu de la bande interdite, on a la liberté, suivant la tension appliquée, de faire passer simultanément des trous et des électrons. Dans un tel cas le transistor est ambipolaire. C'est la condition nécessaire pour qu'il y ait recombinaison des paires électron-trou et émission de photons.

## 1. Les nanotubes de carbone

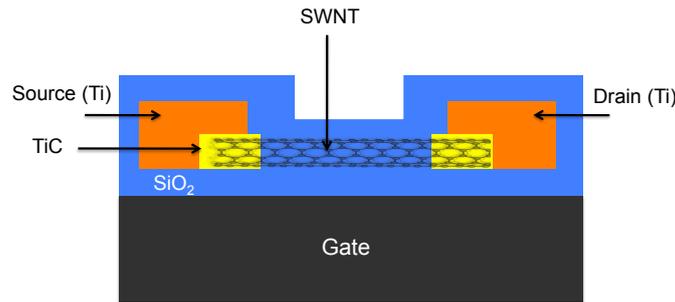


FIG. 1.2.10.: Schéma d'un CNTFET. Dans le cas où il n'y a pas de grille, les électrodes doivent être faites de deux métaux au travail de sortie différent.

que la tension de grille est égale à  $V_g = (V_d - V_s)/2$ , le courant total est minimisé et un nombre égal d'électrons et de trous sont injectés, maximisant ainsi l'émission de photons. L'efficacité de recombinaison radiative  $\eta_{EL}$  a été déterminée en intégrant les spectres d'électroluminescence et en les confrontant au courant injecté.  $\eta_{EL}$  a été estimée à  $10^{-6}$  photons émis par paire d'électron-trou injectée.

L'électroluminescence d'un réseau de nanotubes a récemment été observée, ce qui représente une avancée importante dans la réalisation de composants pour l'optoélectronique [2].

## Conclusion

Ce chapitre a donné un aperçu général des nanotubes de carbone en commençant par la description de leur structure atomique pour aller progressivement vers les propriétés optiques des CNTs.

La définition des indices (n,m) de Hamata permet de décrire parfaitement chaque type de nanotube défini par un angle d'enroulement et un diamètre propre. La description de la structure de bande des nanotubes à partir de celle du graphène a expliqué "avec les mains" l'origine des deux natures électroniques possibles pour les CNTs : semiconductrice ou métallique.

La section sur les propriétés mécaniques des CNTs a essentiellement porté sur la diffusion Raman des nanotubes. La richesse des spectres Raman des nanotubes en fait un outil de choix pour mieux connaître les paramètres structuraux des nanotubes comme la chiralité, le diamètre, la nature électronique, l'évaluation de la qualité structurale etc.

La dernière partie de ce chapitre a concerné plus spécialement les propriétés optiques des nanotubes de carbone semiconducteurs. L'accent a été mis sur la nature excitonique des mécanismes optiques dans les s-SWNTs. L'émission est définie par la proportion des bright et dark excitons générés dans les nanotubes ainsi que leur temps de vie,

## 1. Les nanotubes de carbone

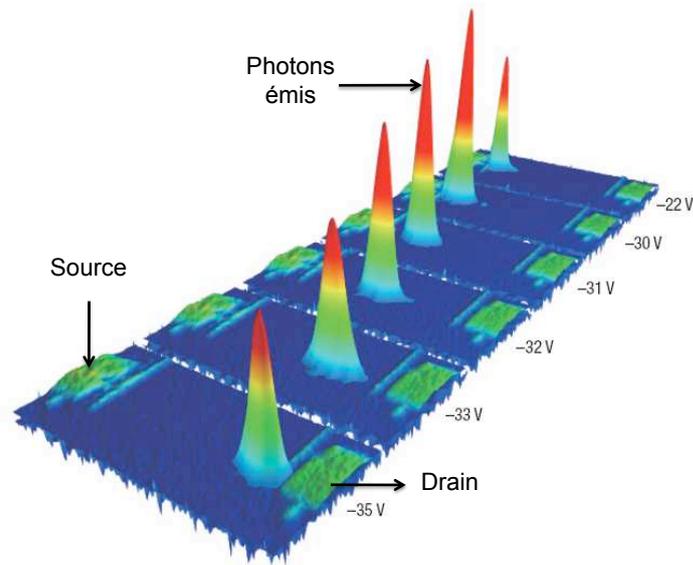


FIG. 1.2.11.: Electroluminescence IR d'un nanotube unique ambipolaire. Les trous et électrons sont injectés par la source et le drain respectivement. Les différentes positions du pic d'émission sont obtenues par variation de la tension de grille [8].

conditionnés en grande partie par l'environnement des nanotubes. Il a été aussi montré l'anisotropie de l'absorption et de la PL des CNTs. En effet, les CNTs sont des systèmes unidimensionnels, leur interaction avec un champ électrique extérieur dépend donc fortement de leur orientation par rapport à ce champ. Enfin ce chapitre donne un rappel des propriétés non linéaires des nanotubes de carbone qui prédisent l'observation de l'effet Starck ainsi que de l'effet Kerr.

La diversité de toutes ces propriétés optiques font des nanotubes de carbone semiconducteurs des candidats parfaits à de nombreuses applications photoniques.

1. *Les nanotubes de carbone*

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

La grande majorité des propriétés remarquables des nanotubes de carbone, en particulier les propriétés optiques, ne sont pas observables dans une poudre brute de nanotubes directement issue de la synthèse. En effet, les impuretés ainsi que l'aggrégation des nanotubes de carbone en faisceaux rendent ces nanomatériaux bruts inutilisables pour la quasi totalité des applications à grande échelle et pour leur étude fondamentale. L'étude et l'exploitation de chacune des propriétés évoquées plus haut requièrent une mise en forme adaptée de chaque nanotube. Le matériau idéal, dans l'imaginaire des chercheurs, est donc une poudre composée d'une dispersion monochirale de nanotubes individuels ayant tous les mêmes propriétés électroniques et optiques. Le rêve peut paraître fou quand on considère la taille nanométrique des nanotubes et la similitude structurelle entre deux familles de SWNTs ayant pourtant des propriétés bien distinctes, voire opposées. (cf chapitre 1)

Le premier point abordé dans ce chapitre est celui de la purification des nanotubes de carbone, étape qui consiste à enlever toutes les impuretés résiduelles de synthèse, de façon à obtenir une poudre composée essentiellement de faisceaux de nanotubes. Le point suivant concerne l'individualisation des nanotubes de carbone en phase liquide, par l'emploi d'espèces chimiques non covalentes, les surfactants. Ensuite nous montrerons quelles sont les voies expérimentales existantes pour séparer sélectivement les chiralités des nanotubes. La méthode d'extraction par ultracentrifugation assistée par un polymère aromatique (PFO) sera décrite en particulier puisqu'elle sera à la base de la fabrication des échantillons dans le chapitre 3. L'accent sera mis sur le compromis actuel entre degré de purification et rendement de purification. J'aborderai ensuite l'encapsulation des nanotubes dans plusieurs systèmes : solution, couches minces, tapis de nanotubes connectés alignés.

Tous les traitements de mise en forme évoqués dans le début du chapitre forment autant d'environnements différents pour les nanotubes. Or les propriétés optiques de ces nanomatériaux, que l'on pourrait qualifier de surfaces 1D, sont très sensibles à leur environnement. C'est pour cette raison que le dernier point du chapitre traitera de l'impact de l'environnement chimique et mécanique des CNTs sur leurs propriétés optiques.

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

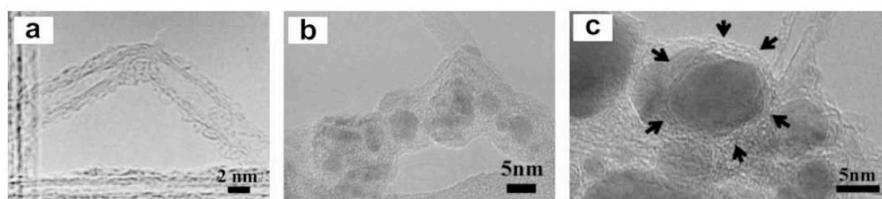


FIG. 2.1.1.: Images TEM d'impuretés présentes dans une poudre de nanotubes de carbone après synthèse. a) Carbone amorphe et fullerènes agrégés à la surface des nanotubes[102]. b) nanoparticules métalliques encapsulées dans une couche de carbone amorphe. c) nanoparticules recouvertes de feuillets de graphite [32].

### 2.1. Purification des nanotubes de carbone

Les images TEM de la figure 2.1.1 dressent l'inventaire des impuretés mêlées aux nanotubes de carbone après synthèse. Elles sont de deux types. On trouve d'abord les matières carbonées : carbone amorphe, les fullerènes, les nanoparticules de carbone et le graphite dans le cas des synthèses arc électrique. Il y a ensuite les particules métalliques qui après avoir joué leur rôle de catalyseurs dans la nucléation des nanotubes, restent dans le mélange. L'évaluation de la nature et de la quantité de ces impuretés nécessite toute une panoplie de méthodes spectroscopiques. Une étude comparative récente de ces techniques a été présentée en 2008 par Hou et al. [45]. Les trois plus importantes sont la microscopie électronique à transmission et à balayage pour l'observation directe des impuretés, la spectroscopie Raman pour évaluer la fraction d'impuretés et de défauts avec le ratio D/G et la spectroscopie UV-vis-NIR pour évaluer également la pureté d'une poudre de nanotubes.

Les méthodes de purification des nanotubes de carbone peuvent être classées en trois catégories : purification par traitement chimique, physique ou l'association des deux.

#### 2.1.1. Purification par voie chimique

Les impuretés carbonées mélangées aux nanotubes sont donc le carbone amorphe et les nanoparticules de carbone. Le carbone amorphe est plus marqué par les défauts et les liaisons libres que les SWNTs ce qui le rend plus réactif. Les nanoparticules sont aussi plus réactives que les SWNTs en raison de leur rayon de courbure important [19, 24]. Ces deux composés possèdent donc une énergie d'oxydation supérieure à celle des nanotubes. Le principe de purification par voie chimique est principalement basé sur la sélectivité de la réaction d'oxydation entre nanotubes et impuretés carbonées. Elle peut être mise

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

en oeuvre en phase gazeuse [139, 128] ou en phase liquide [30, 58]. Quant aux impuretés métalliques, elles sont détruites par un traitement acide.

Les études menées sur ce type de purification ont montré que le traitement par oxydation en phase gazeuse détruit le carbone amorphe mais laisse du métal et du graphite. En phase liquide, les oxydants enlèvent bien toutes les impuretés mais provoquent aussi malheureusement des défauts structuraux par fonctionnalisation sur la surface des nanotubes.

Les rendements des purifications par voies chimiques sont variables suivant la méthode employée. Le traitement en phase gazeuse donne par exemple un rendement d'environ 15 % tandis que la méthode électrochimique en solution acide a un rendement d'environ 80%.

### 2.1.2. Purification par voie physique

Les différentes techniques de purifications physiques sont basées sur la différence de rapport d'aspect entre nanotubes de carbone et impuretés. Leur atout majeur est le respect de la structure du nanotube, contrairement à la méthode de purification par oxydation sélective. Les principales méthodes physiques sont les suivantes : purification par filtration [11], par centrifugation [133] et par traitement haute température [61][135]. Ces approches ont montré des résultats intéressants sur la conservation de la structure des nanotubes, cependant la quantité de produit traité à chaque purification est faible et le degré de pureté n'est pas aussi élevé que pour les méthodes chimiques.

Les rendements des purifications par voies physiques sont compris entre 30% et 90%. Il existe toujours un compromis entre le rendement et le degré de purification.

### 2.1.3. Purification par voie physico-chimique

L'objectif de cette approche est de combiner les avantages des méthodes précédentes. En combinant par exemple micro filtration et oxydation [57] ou ultrason et oxydation [87], on peut obtenir la purification des nanotubes présentée dans la figure 2.1.2 : aucune trace de particules métalliques n'est observée. Le carbone amorphe est aussi absent de l'échantillon. Ces associations de méthodes chimiques et physiques donnent des échantillons hautement purifiés mais avec des rendements qui se situent cette fois dans une fourchette de 1% à 10%.

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

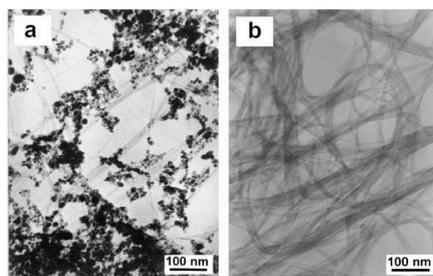


FIG. 2.1.2.: Image TEM de a) SWNTs après synthèse et b) après sonication et oxydation combinées. D'après [44]

## 2.2. Individualisation et dispersion des nanotubes de carbone

L'individualisation et la dispersion des nanotubes de carbone est la seconde étape clef dans la mise en forme des nanotubes en vue de leur utilisation en photonique. Les nanotubes de carbone bruts sont naturellement agrégés en faisceaux. Pour qu'ils puissent exprimer tout leur potentiel optique, il est nécessaire de les individualiser. L'objectif est donc de passer d'un ensemble de faisceaux de CNTs à un ensemble de nanotubes de carbone individuels.

Il existe deux familles de procédés chimiques permettant la solubilisation des nanotubes de carbone : les procédés covalents ou non covalents. Les procédés covalents ont un défaut majeur : ils modifient localement la structure atomique des nanotubes et donc perturbent ou annihilent les propriétés optiques des nanotubes [10]. C'est pour cette raison que sera présentée uniquement la méthode de solubilisation non covalente par un surfactant.

### 2.2.1. Individualisation des nanotubes par un surfactant (non covalent)

#### 2.2.1.1. Principe général

Les forces de Van der Waals liant les nanotubes entre eux dans un faisceau sont extrêmement fortes devant le pouvoir de solubilisation des solvants organiques. Seule l'énergie mécanique des ultrasons est capable de séparer momentanément des portions de nanotubes de carbone (figure 2.2.1a). Pour individualiser entièrement les nanotubes de façon permanente, on introduit une petite quantité de surfactant dans le mélange de CNTs (figure 2.2.1b).

La molécule de surfactant a la particularité d'avoir une affinité avec les nanotubes supérieure à celle des nanotubes entre eux. Dans les solutions aqueuses, les surfactants

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

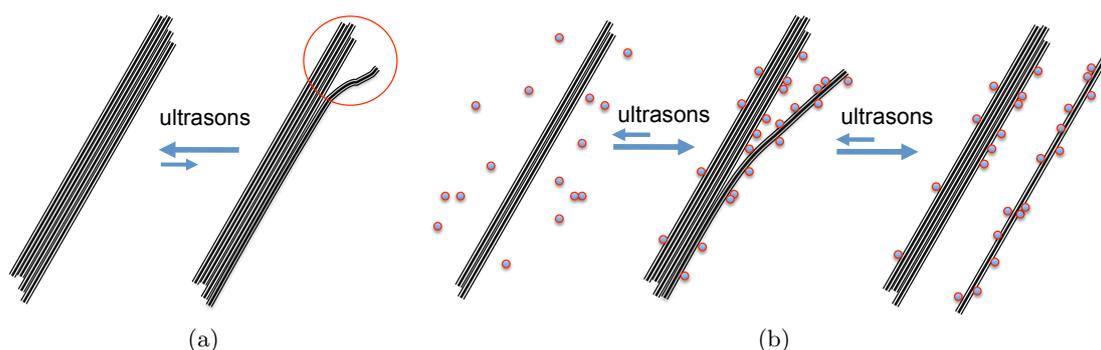


FIG. 2.2.1.: Principe de l'individualisation d'un nanotube de carbone par un surfactant. (a) Seuls les ultrasons peuvent momentanément amorcer la séparation des nanotubes d'un faisceau. (b) L'ajout d'un surfactant dans la solution permet de maintenir les nanotubes à des distances supérieures au rayonnement des forces de Van der Waals. Les nanotubes de carbone ne peuvent alors plus se réaggréger après l'arrêt des ultrasons.

communément employés isolent les nanotubes de carbone par une interaction hydrophobe/hydrophile. La partie hydrophobe du surfactant est adsorbée à la surface du nanotube tandis que la tête hydrophile interagit fortement avec l'eau et permet la dispersion des CNTs.

### 2.2.1.2. Mécanisme d'adsorption du surfactant sur les nanotubes. Simulation et observation

Si le principe général de la solubilisation des nanotubes de carbone par un surfactant est assez clair, le mécanisme et l'interaction exacte entre le nanotube et le surfactant ne sont pas encore très bien établis. Il semblerait toutefois que le rapport des concentrations en nanotubes et en surfactant conditionne la façon dont le surfactant s'adsorbe à la surface des nanotubes.

Trois types d'adsorption possibles sont présentés dans la figure 2.2.2a : Les nanotubes peuvent être enrobés par une micelle cylindrique unique, par des micelles hémisphériques, ou par une adsorption aléatoire de surfactant à la surface du nanotube. L'encapsulation des nanotubes par des micelles cylindriques n'a jamais été observé dans ces conditions<sup>1</sup>. Les images présentées dans les figures 2.2.2b et 2.2.2c ont été obtenues à l'aide d'un TEM à des températures cryogéniques sur des nanotubes enrobés par un surfactant très

<sup>1</sup>Ce type de micelle à toutefois été observé dans un mélange de nanotubes et de cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) après avoir été soumis à des contraintes mécaniques particulières[85].

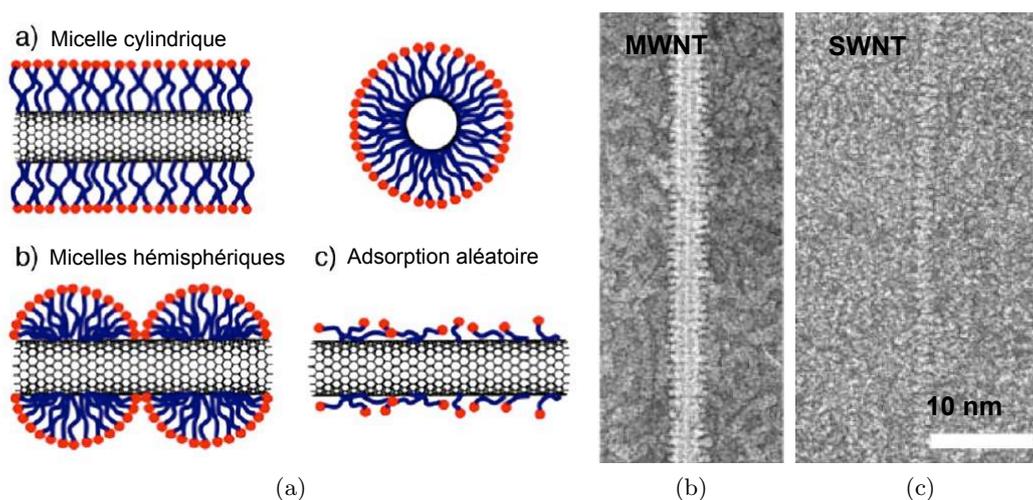


FIG. 2.2.2.: (a) Vue schématique de trois configurations d'adsorption du surfactant à la surface du nanotube [122]. a) formation d'une micelle cylindrique, b) succession de micelles hémisphériques, c) molécules de surfactant adsorbées de façon aléatoire à la surface du SWNT. (b) et (c) Observation au TEM cryo d'un nanotube (MWNT et SWNT respectivement) dispersé par un excès de surfactant. Dans les deux cas, on observe une structure périodique à la surface du nanotube dont le pas correspond à la taille d'une micelle hémisphérique [103].

largement répandu, le Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)[103]. La forme périodique du surfactant au niveau du MWNT comme du SWNT contraste fortement avec sa répartition aléatoire en dehors du nanotube. Cette observation crédibilise l'enrobage des nanotubes par une série de micelles hémisphériques schématisées sur la figure 2.2.2ab. Ces échantillons ont été réalisées avec une concentration en surfactant très largement en excès par rapport à la surface à enrober des nanotubes. A faible concentration, des différences notables dans l'adsorption du surfactant sont attendues à la surface du tube. En effet, Angelikopoulos and Bock ont montré un modèle dynamique mésoscopique permettant de simuler le comportement de molécule de surfactant pour différentes concentrations autour du nanotube [3]. Les résultats sont présentés sur la figure 2.2.3. A très faible concentration ( $C = 1.35 \cdot 10^{-5}$ ), seuls quelques agrégats de surfactant adsorbent à la surface et le nombre de molécules par agrégat ne dépasse pas dix. On se trouve plutôt dans la configuration d'une adsorption aléatoire. Lorsque la concentration augmente, on observe la transition vers une structure micellaire autour du nanotube et la distribution du nombre de molécules par micelle passe de 5 à plusieurs dizaines. Lorsque le surfactant est en excès ( $C = 43 \cdot 10^{-5}$ ), on observe toujours la structure micellaire mais le nombre de molécules par micelle enrobant le nanotube apparaît saturé. (figure 2.2.3b). Ces modélisations sont cohérentes avec les observations TEM de la figure 2.2.2c où le surfactant

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

est aussi largement en excès.

Les auteurs ont également montré que l'adsorption du surfactant à la surface d'un tube unique était différente de celle à la surface d'un faisceau de plusieurs tubes [3]. En effet la surface d'un faisceau est beaucoup moins régulière que celle d'un tube unique. La figure 2.2.4 démontre l'existence de zones autour du faisceau dans lesquelles le surfactant a la possibilité d'interagir avec deux tubes. Ces zones sont donc peuplées en premier par le surfactant, ce qui exclut la formation de micelles comme pour un seul nanotube. Lorsque la concentration augmente, le faisceau est alors totalement recouvert de surfactant mais il n'a pas de structure micellaire.

### 2.2.1.3. Surfactants communément employés

Le paragraphe précédent a permis de montrer la relative complexité du mécanisme entre les nanotubes et le surfactant. A ceci s'ajoute la grande variété de surfactants possibles pour isoler les nanotubes. Chacun d'eux, suivant qu'il est cationique ou anionique, possède sa propre interaction avec le nanotube. De nombreuses études expérimentales ont comparé leur pouvoir dispersant sur les nanotubes. Le plus utilisé est le SDS mentionné plus haut, ainsi que le DDBS. On trouve aussi l'ADN dénaturé, formé d'un seul brin [138]. Sa structure hélicoïdale s'enroule autour des CNTs et agit comme un surfactant. Ces deux types de surfactant seront utilisés au chapitre 3 dans la fabrication d'échantillons.

Le lecteur pourra trouver un large spectre de surfactants étudié dans les travaux de Wenseleers [121]. La figure 2.2.5 représente l'absorption des nanotubes de carbone dispersés par un lot de surfactants et pour trois concentrations [121]. L'intensité de l'absorption peut être directement liée au pouvoir de dispersion du surfactant. On remarque que le SDS, très communément employé, n'est pas le surfactant qui donne le meilleur rendement de dispersion.

La façon dont le surfactant adsorbe à la surface du nanotube n'est pas la seule question que l'on doit se poser. En effet, nous verrons dans la section 2.5 que les propriétés des nanotubes sont très sensibles à l'environnement direct du nanotube. Or le surfactant est le constituant de cet environnement. Les principales questions à se poser sont :

Quelles sont les influences mécaniques et électroniques du surfactant, y a-t'il un transfert de charge entre le nanotube et le surfactant ? Ces problématiques sont assez difficiles à appréhender parce qu'il n'est pas évident de décorrélérer la contribution du surfactant de

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

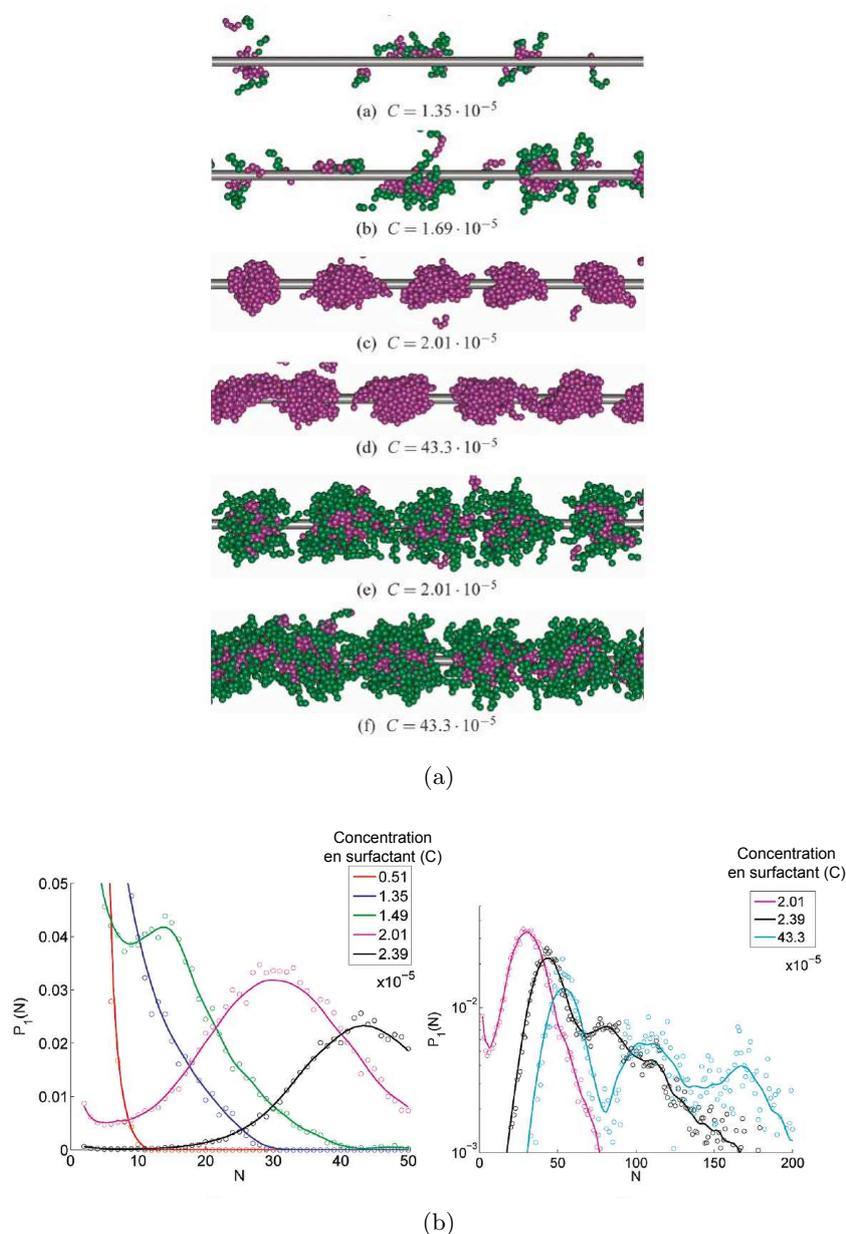


FIG. 2.2.3.: (a) Simulation de l'adsorption du surfactant à la surface d'un nanotube de carbone en fonction de la concentration. En vert les chaînes hydrophiles et en rose les têtes hydrophobes. Pour ( $C = 43.10^{-5}$ ), on peut considérer le surfactant en excès dans la solution. On observe encore une structure micellaire dans ce cas là. (b) Distribution du nombre de molécules par micelles adsorbées en fonction de la concentration de surfactant dans la solution. D'après [3]

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

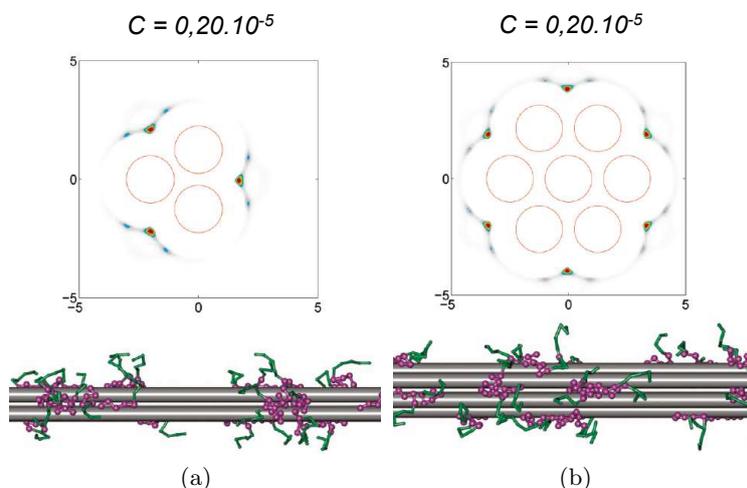


FIG. 2.2.4.: Simulation de l'adsorption des molécules de surfactant à la surface d'un faisceau de trois nanotubes (a) et de sept nanotubes (b). Le surfactant adsorbe préférentiellement dans les zones où l'énergie d'adsorption est maximale, c'est-à-dire lorsqu'il y a recouvrement de l'énergie de deux nanotubes. D'après [3]

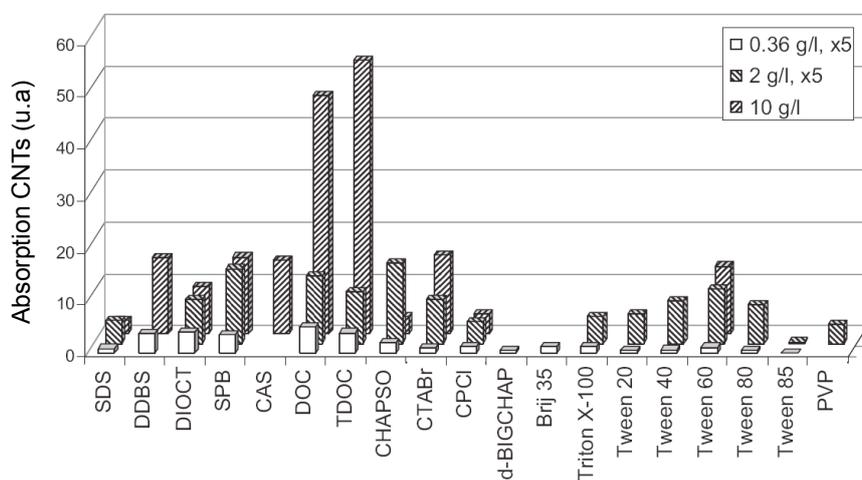


FIG. 2.2.5.: Absorption de CNTs dispersés par différents surfactants pour trois concentration différentes. SDS : sodium dodecylsulfate, DDBS : sodium dodecylbenzenesulfonate, DIOCT : dioctyl sulfosuccinate, SPB : sodium pyrenebutyrate, CAS : sodium cholate, DOC, sodium deoxicholate, TDOC : sodium taurodeoxycholate, CTABr : cetyltriméthylammonium bromide, CPCI : cetylpyridinium chloride, PVP : polyvinylpyrrolidone. D'après [121]

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

la contribution de la matrice ou du solvant. De plus, chaque surfactant possède son propre mécanisme d'adsorption et on peut fortement supposer qu'un nanotube de carbone ne réagit pas de la même façon par exemple lorsqu'il est entouré de SDS (micelle) ou d'ADN (hélice) (fig 3.2.5). Quelques éléments de réponses seront donnés dans le chapitre 3.

L'individualisation et la dispersion homogène des nanotubes de carbone dans un solvant ou dans une matrice solide est la première étape pour aller vers un matériau fonctionnel. La seconde étape concerne l'obtention de dispersion monochirale par des méthodes de purification et d'extraction qui seront décrites dans la section suivante. On se limitera aux méthodes de purification de nanotubes en solution <sup>2</sup>.

### 2.3. Extraction des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont montré des effets physiques à la hauteur des attentes et dépassent même ce que l'on avait pu imaginer. Cependant, comme la plupart des nanomatériaux, leurs propriétés sont fonction de leur structure. Le chapitre 1 a montré qu'il n'y avait pas un type de nanotubes, mais un large ensemble de familles de nanotubes de carbone ayant chacune un diamètre et une chiralité différente. Ces différences structurelles génèrent des variations importantes des propriétés d'un type de nanotube à l'autre. Ainsi les nanotubes (8,5) sont métalliques tandis que les (8,6) et les (8,7) sont semiconducteurs, émettant des photons à des longueurs d'onde différentes. Il est donc apparu rapidement le besoin de matériaux possédant une seule chiralité ou un petit nombre de chiralités, des matériaux purifiés en nanotubes métalliques (m-SWNTs) ou purifiés en nanotubes semiconducteurs (s-SWNTs).

Plusieurs voies ont été explorées de façon à se rapprocher de solutions mono-disperses en chiralité sans impuretés. Dans une première partie je décrirai brièvement les méthodes d'extraction principales par chimie sélective, destruction sélective ainsi que la séparation par électrophorèse et chromatographie. Dans une seconde partie je décrirai avec plus de précision la séparation des nanotubes de carbone par ultracentrifugation puisque cette méthode est au coeur de mon travail de thèse.

#### 2.3.1. Méthodes de séparation

L'objectif de cette partie n'est pas de dresser un inventaire exhaustif de toutes les méthodes chimiques, destructives etc... qui ont été publiées. Je donnerai simplement quelques exemples pour montrer toute l'ampleur qu'a pris le domaine de la purification

---

<sup>2</sup>D'un point de vue chronologique, il est intéressant de noter que les progrès récents sur l'extraction des nanotubes par centrifugation n'ont été possibles qu'après une meilleure compréhension de l'interaction nanotubes/surfactants et de manière plus générale des nanotubes avec leur environnement. Ainsi les premières solubilisations ont été observées en 2000-2003 tandis que les premières extractions sélectives de SWNTs en solution sont apparues en 2006.

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

et de l'extraction des nanotubes au cours de ces dernières années. Pour avoir une vision plus complète de toutes les méthodes de séparation, le lecteur peut se référer à l'article de revue publié en 2008 par Hersam [40].

### 2.3.1.1. Chimie sélective

Les méthodes de purification par chimie sélective peuvent être soit covalentes soit non covalentes. Ces méthodes ont pour objectif d'amplifier les différences structurelles entre chaque chiralité de façon à pouvoir les séparer. Pour les procédés covalents, on peut citer la fonctionnalisation sélective des nanotubes métalliques par un sel de Diazonium, lequel perturbe fortement la structure du nanotube, engendrant une altération de leurs propriétés de transport. Cette méthode a été utilisée pour rendre les nanotubes métalliques (m-SWNT) inactifs dans des dispositifs électroniques [114]. On peut aussi mentionner la fonctionnalisation des tubes métalliques par le dichlorocarbène qui ouvre un gap dans leur structure électronique au niveau de Fermi, les rendant ainsi semiconducteurs [47]. A ma connaissance, la photoluminescence de ces nouveaux nanotubes semiconducteurs n'a jamais été observée cependant.

Dans la grande majorité des méthodes de purification par fonctionnalisation existante, le dénominateur commun est la création de liaisons chimiques à la surface du nanotube qui perturbent fortement les propriétés des CNTs de manière irréversible. C'est pour cette raison que beaucoup d'efforts ont été portés sur des réactions chimiques non covalentes. Dans cette catégorie on peut citer les travaux de Peng et al qui ont réussi la fonctionnalisation non covalente des nanotubes semiconducteurs par une molécule chirale (prophirine) qui sélectionne les nanotubes suivant leur sens d'enroulement. Cela permet d'obtenir une solution de nanotubes de carbone optiquement actifs [92].

### 2.3.1.2. Destruction sélective

Les méthodes de destruction sélective concernent essentiellement la destruction des nanotubes de carbone métalliques. Yang et al ont montré par exemple que les m-SWNTs de petits diamètres étaient préférentiellement détruits dans un gaz de fluorine et sous haute température [131], tandis que pour des diamètres plus grands ( $d > 1,4\text{nm}$ ), les nanotubes métalliques sont détruits dans un plasma hydrocarboné [137]. La destruction des m-SWNTs peut également se faire par claquage électrique [25]. Pour cela on réalise un transistor à effet de champ avec les nanotubes de carbone (CNTFET) et on applique une tension de grille pour dépléter les nanotubes semiconducteurs. Un fort courant passe alors dans les m-SWNTs et provoque leur destruction par échauffement.

Ces méthodes ont cependant des inconvénients majeurs. La destruction totalement sélective est rarement obtenue et on détruit également une quantité non négligeable de

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

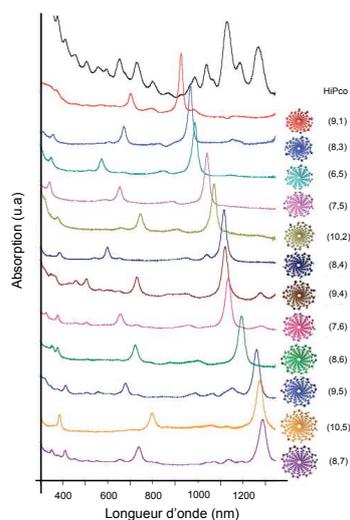


FIG. 2.3.1.: Spectres d'absorption de nanotube purifiés par chromatographie. Chaque chiralité est enrobée par une séquence d'ADN particulière. Le spectre d'absorption de référence des nanotubes HiPCO est présenté en premier. On y voit un mélange classique de toutes les chiralités. Dans les spectres suivants, chaque couple de pics ( $E_{11}$  et  $E_{22}$ ) correspond à la signature d'une monochiralité de nanotubes semiconducteurs. D'après [117]

nanotubes que l'on aurait souhaité garder. De plus les nanotubes "rescapés" sont souvent endommagés, ce qui altère encore une fois leurs propriétés, en particulier leurs propriétés optiques.

### 2.3.1.3. Séparation électrophorétique et chromatographique

Le principe de la séparation électrophorétique des nanotubes de carbone repose sur la différence de vitesse de migration de chaque nanotube au travers d'un gel lorsqu'un champ électrique est appliqué. Il est alors possible de séparer les nanotubes suivant leurs propriétés physiques et électriques [43].

Une étude récente a montré le potentiel de la purification par chromatographie (Ion Exchange Chromatography, IEX) en sélectionnant des séquences d'ADN ayant une affinité particulière avec une seule chiralité (n,m) de nanotubes. Ming Tu a ainsi démontré une extraction sélective des nanotubes (figure 2.3.1)[117]. Le décalage progressif vers le rouge des pics d'absorption indique une sélection unique de chiralité par un type de brin d'ADN. Ces nouveaux résultats sont remarquables dans le sens où, en effectuant plusieurs extractions avec différents brins d'ADN, il est maintenant possible d'extraire les chiralités de nanotubes plus ou moins "à la carte", même si les quantités de nanotubes obtenues à la fin du procédé sont extrêmement faibles.

### **2.3.2. Séparation des nanotubes par ultracentrifugation**

La séparation des nanotubes par centrifugation et/ou ultracentrifugation sont à ce jour les méthodes les plus performantes en terme de pureté et de sélectivité. Les trois méthodes de centrifugation permettant de séparer les nanotubes par nature électronique ou par chiralité sont présentées dans la suite : La centrifugation classique à faible force centrifuge, l'ultracentrifugation à gradient de densité (DGU), et l'ultracentrifugation assistée par un polymère aromatique.

#### **2.3.2.1. Centrifugation à faible force centrifuge**

Ce type de centrifugation à vitesse de rotation relativement faible (force centrifuge : 10000g) est un pré-traitement très commun qui permet de séparer les nanotubes individuels et les nanotubes en faisceaux. Elle est facilement réalisable avec une centrifugeuse de paillasse. Les nanotubes dispersés et individualisés par un surfactant par exemple vont rester dans l'ensemble du culot de centrifugation tandis que les faisceaux, plus massifs, vont être précipités avec les impuretés métalliques et les particules de carbone amorphes au fond du culot. Il suffit alors de prélever le surnageant pour pouvoir mettre en oeuvre les procédés de séparation plus complexes sur les nanotubes individualisés.

#### **2.3.2.2. Ultracentrifugation à gradient de densité (DGU)**

Cette technique est basée sur la densité volumique des nanotubes de carbone dans un solvant. Cette valeur est légèrement différente pour chaque espèce de nanotubes et dépend de la masse et du volume du nanotube. Arnold et al ont montré qu'il était possible d'adapter les densités volumiques entre chiralités en les encapsulant dans divers surfactants comme le SDS, SDBS, SC (sodium cholate) (fig2.3.2a)[6]. En ultracentrifugeant ces nanotubes dans un milieu liquide à gradient de densité, il est alors possible de séparer les nanotubes par diamètre ou nature électronique. La figure 2.3.2b présente la photo d'une solution de nanotubes CoMoCAT encapsulé dans du SC après une ultracentrifugation à 150000g. On observe une série de zones de couleurs différentes qui sont dues à l'absorption des nanotubes de carbone semiconducteurs de chiralités différentes (gaps d'absorption différents). Les spectres d'absorption correspondant à chaque zone montrent une évolution de l'intensité relative des pics d'absorption de nanotubes ayant trois diamètres différents et soulignés par les bandes de couleurs. On constate qu'en haut du culot se trouvent seulement des nanotubes de petits diamètres puisqu'il n'y a qu'un seul pic d'absorption à 940 nm. Par contre deux autres pics à des longueurs d'onde supérieures (diamètre plus grand) apparaissent lorsqu'on descend dans le culot. Ces spectres sont la preuve qu'il est possible d'extraire des nanotubes en fonction de leur

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

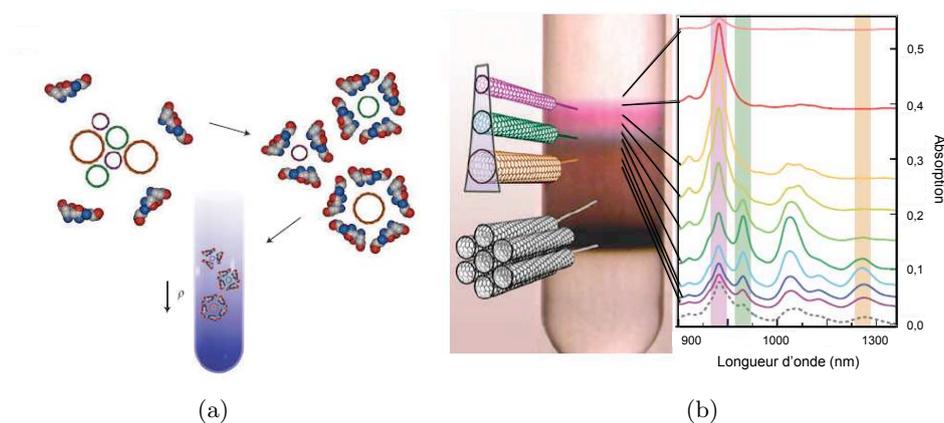


FIG. 2.3.2.: (a) Mécanisme de centrifugation à gradient de densité. Les nanotubes sont dispersés par un surfactant dans un solvant dont la densité  $\rho$  varie en fonction de la position dans le tube. Lors de la centrifugation, un nanotube de gros diamètre sera entraîné plus bas qu'un nanotube de faible diamètre. Les surfactants employés dans cette étude sont le SDS, le SC et le SDBS. D'après [6]. (b) A gauche, photo d'un tube à essai après centrifugation d'un mélange de nanotubes CoMoCAT/SC. Les couleurs différentes sont caractéristiques d'une séparation des nanotubes par diamètres. A droite, les spectres d'absorption des nanotubes prélevés en différents points du tube à essai. On constate bien que les nanotubes de petit diamètre sont en haut tandis que les nanotubes plus gros ou bien les faisceaux sont en bas.

diamètre. En jouant sur le surfactant, il est également possible de séparer les nanotubes semiconducteurs et métalliques avec un degré de pureté avoisinant les 95% [6].

Cette méthode est performante mais le principal défaut est qu'il n'est pas facile d'enlever le surfactant ionique. Cela est un frein dans la réalisation de dispositifs électroniques ou optoélectroniques, comme les FET à hautes fréquences.

### 2.3.2.3. Ultracentrifugation assistée par un polymère aromatique

Cette méthode sera décrite plus longuement que les deux précédentes car elle est à la base du matériau utilisé dans la partie expérimentale des chapitres suivants. Cette technique de séparation m-SWNT/s-SWNT est basée sur un polymère aromatique, le poly(9,9-dioctylfluorene, 2,7-dyl), surnommé "PFO" (fig2.3.3a).

Chen et al ainsi que Nish et al ont simulé l'adsorption du PFO sur plusieurs chiralités de nanotubes [20][88]. Ils ont montré que ce polymère enrobait bien les nanotubes de carbone mais qu'il existait un espace entre la gaine de PFO et la paroi du tube. Cet

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

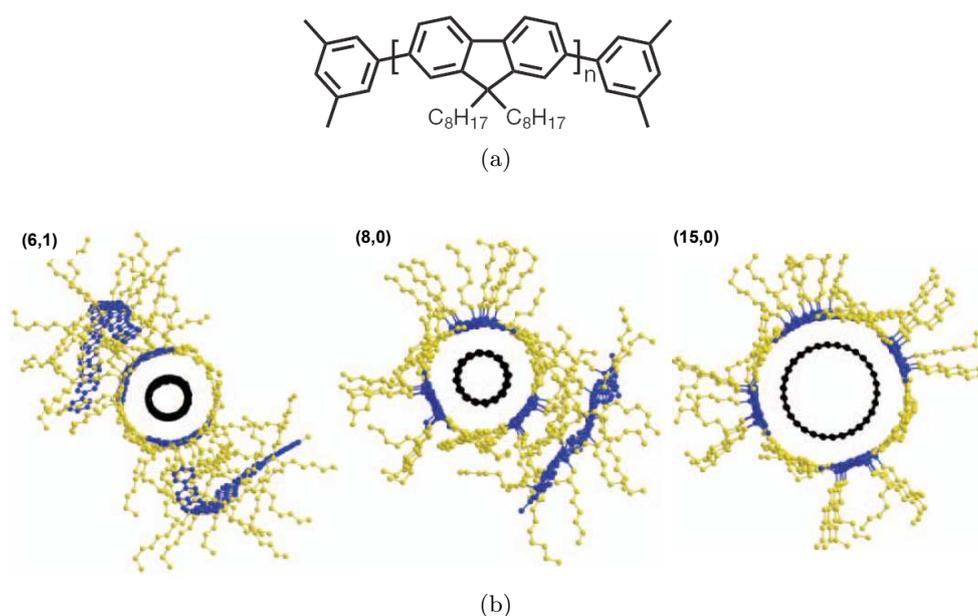


FIG. 2.3.3.: (a) Structure moléculaire du poly(9,9-dioctylfluorene, 2,7-dyl) (PFO). Le monomère du PFO est composé de deux cycles aromatiques où sont fixés deux chaînes alkyles ( $-C_8H_{17}$ ). (b) Simulation de l'adsorption du PFO autour de la section des nanotubes (6,1), (8,0) et (15,1). Leurs diamètres sont respectivement environ 0.52 nm, 0.62nm, 1.15nm. La distance entre le polymère et le nanotube est d'environ deux fois le rayon des forces de Van der Waals. On constate que le nombre de chaînes de PFO à la surface du nanotube évolue de 2 à 4 en fonction du diamètre des nanotubes, ce qui provoque une discontinuité dans l'évolution de l'énergie de liaison PFO/SWNT en fonction du diamètre (figure 2.3.3b). D'après [88].

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

espace, visible sur la figure 2.3.3b, a été évalué à deux fois le rayon des forces de Van der Waals. Nish et al ont étudié l'interaction de ce polymère avec les nanotubes et ont calculé l'énergie de liaison PFO/nanotube en fonction du diamètre du nanotube. L'évolution de cette énergie est tracée dans la figure 2.3.4 : l'énergie de liaison croît linéairement avec le diamètre des nanotubes mais de façon discontinue : en effet, pour les diamètres 0.6 nm et 1.2 nm, on observe une marche de  $0.5 \text{ eV.nm}^{-1}$  dans la valeur de l'énergie. La figure 2.3.3b montre que ces discontinuités sont dues à l'incrémentation du nombre de chaînes de PFO autour du nanotubes. En effet, pour un nanotube ayant un diamètre inférieur à 0.6 nm, ici le (6,1) (fig 2.3.3b), on trouve seulement deux molécules de PFO à la surface, ce qui donne une énergie de liaison plus faible que celle des nanotubes au diamètre plus grand, capables d'accepter trois puis quatre chaînes de polymère pour respectivement les nanotubes (8,0) et (15,0). Ces simulations ont été confrontées à des résultats expérimentaux sur l'affinité du PFO avec les CNTs. Les auteurs sont partis du principe que plus il y a de nanotubes enrobés dans une chiralité, plus le pic d'intensité de la chiralité sera important : les histogrammes sur la figure 2.3.4 représentent l'intensité de photoluminescence du mélange s-SWNT/PFO normalisée par l'intensité de photoluminescence du mélange SWNTs/SDS<sup>3</sup>. Ces histogrammes représentent donc l'affinité du PFO pour chaque chiralité de nanotubes. On constate que cela ne suit pas tout à fait l'évolution de l'énergie de liaison CNT/PFO. Le PFO a une affinité supérieure pour les nanotubes de petit diamètre avec un fort angle chiral comme le (7,5) et le (8,6) ainsi que pour tous les nanotubes de grand diamètre comme le (10,9) ou le (12,7).

Des mesures en spectroscopies d'absorption et Raman ont révélé deux autres particularités du PFO extrêmement importantes. La figure 2.3.5a compare le spectre d'absorption de nanotubes HiPCO/SDS avec des nanotubes HiPCO/PFO. Dans les deux cas on reconnaît les pics d'absorption des m-SWNTs situés entre 550-800nm et les pics d'absorption des s-SWNTs entre 1000 nm et 1500 nm, mais on note un changement significatif dans l'absorption des s-SWNTs. Les pics sont plus étroits et le fond d'absorption a diminué. Les auteurs expliquent cette différence par la réduction du nombre de chiralités sélectionnées.

En 2008, Izard et al ont réalisé la centrifugation (10000g) et l'ultracentrifugation (150000g) d'un mélange de nanotubes HiPCO dispersés dans le PFO [51]. Lors de la caractérisation en Raman, ils ont constaté une disparition progressive du pic RBM correspondant aux nanotubes métalliques. A la fin du procédé, ils obtiennent donc un mélange de nanotubes s-SWNTs sans trace mesurable de m-SWNTs.

<sup>3</sup>Cette solution étant reconnue pour n'avoir aucune sélectivité des nanotubes de carbone en fonction de leur diamètre

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

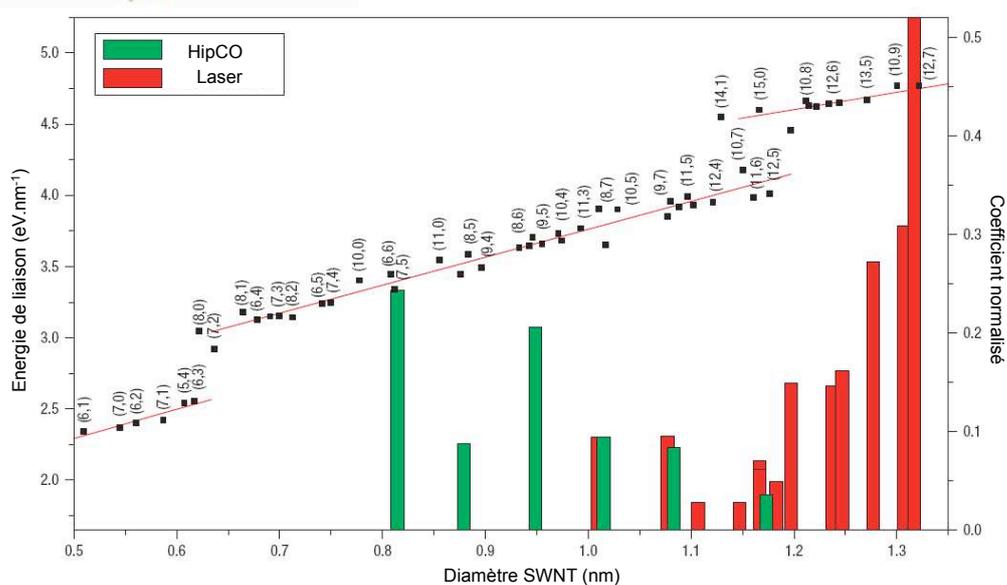


FIG. 2.3.4.: Énergie d'interaction entre le PFO et les nanotubes de carbone en fonction de leur diamètre. Les discontinuités observées à 0.6 nm et 1.2 nm correspondent au changement du nombre de molécules de PFO à la surface du nanotube de carbone. Les histogrammes représentent l'affinité du PFO avec la chiralité sélectionnée. D'après [88].

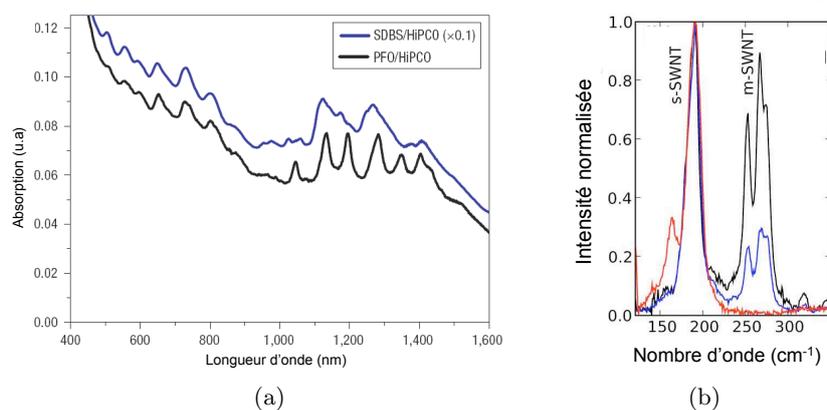


FIG. 2.3.5.: (a) Superposition des spectres d'absorption de nanotubes dispersés par le SDBS (bleu) et de nanotubes dispersés par le PFO. (b) Spectres Raman (RBM) de trois solutions de nanotubes dispersés par le PFO dans du toluène. (noir) sans centrifugation. (bleu) Après une centrifugation à 10000g (rouge) Après une ultracentrifugation à 150000g. Une disparition progressive des m-SWNTs est observée au cours des deux étapes de centrifugation. D'après [51].

### **2.3.3. Synthèses orientées**

Le meilleur moyen d'obtenir un matériau à la distribution chirale très étroite est de ne synthétiser qu'une ou quelques chiralités. Malgré les efforts consentis par une multitude d'équipes de recherche, les avancées dans ce domaine n'ont pas encore abouti à des méthodes de synthèse définitivement orientées vers une chiralité spécifique ou vers des CNTs de même nature électronique [69].

## **2.4. Mise en forme des nanotubes**

Une des caractéristiques souhaitable dans un matériau basé sur les CNTs est de pouvoir contrôler la concentration et l'orientation des nanotubes de façon localisée. Depuis la découverte des CNTs, de nombreuses études ont été menées pour les mettre en forme de façon reproductible. On peut prendre par exemple les dizaines de composites SWNTs/polymère possibles, pour la fabrication de matériaux de renforcement ou de matériaux conducteurs souples. Encore une fois, cette partie ne traitera pas de toutes ces configurations et seulement deux approches de mise en forme des nanotubes y seront présentées.

La première est la dispersion de SWNTs individualisés dans une matrice polymère pour la réalisation de couches minces ou épaisses. La seconde regroupe plusieurs méthodes d'alignement des nanotubes de carbone, point essentiel dans la fabrication de dispositifs électroniques ou la recherche d'une interaction maximale entre les nanotubes et un champ électromagnétique.

### **2.4.1. Couches minces de composites à base de nanotubes de carbone**

Dans le cadre du travail de thèse, ce ne sont pas les aspects mécaniques ni électriques des couches minces qui ont été considérés mais, plutôt leur capacité à conserver les propriétés optiques des CNTs dispersés.

Les nanotubes de carbone photoluminescent facilement lorsqu'ils sont individualisés dans un milieu liquide. Mais dès lors que l'on évapore le solvant, la propriété de luminescence des nanotubes est largement altérée. Or l'intégration des nanotubes de carbone dans des dispositifs photoniques ou optoélectroniques nécessite impérativement des nanotubes dans un environnement solide. La solution consiste à disperser le couple CNTs/surfactant dans un polymère qui respecte l'équilibre surfactant/nanotube ou bien disperser directement les nanotubes dans un polymère.

### 2.4.2. Alignement des nanotubes

La section 1.2.2.2 a présenté qu'en raison de leur unidimensionalité, les nanotubes étaient sensibles à la polarisation de la lumière incidente. Cette particularité prend toute son importance dans les dispositifs basés sur l'absorption des nanotubes. On va donc commencer par décrire rapidement les synthèses de nanotubes orientées et l'alignement des nanotubes par contrainte mécanique, puis la méthode d'alignement des nanotubes par diélectrophorèse sera présentée.

#### 2.4.2.1. Synthèses à orientation préférentielle des nanotubes de carbone

Il existe des paramètres de synthèses CVD qui permettent une croissance extrêmement dense de nanotubes sur un substrat. Ces derniers n'ont d'autre choix que de pousser vers le haut, serrés les uns contre les autres, comme les brins d'herbe d'une pelouse. Les nanotubes sont alors naturellement orientés. L'intérêt de cette méthode reste cependant limité dans le contexte de cette thèse puisque les forêts de s-SWNTs et m-SWNT en contacts ne peuvent pas émettre de la lumière [84]. On peut aussi mentionner la synthèse CVD à partir d'un substrat nanostructuré à l'échelle du nanomètre. Les nanotubes croissent sur le substrat, guidés par les motifs [90]. Il est aussi possible d'orienter préférentiellement les nanotubes lors d'une synthèse CVD en orientant le flux carboné à la surface du substrat. Les nanotubes croissent dans le sens du flux. L'inconvénient de ces deux dernières méthodes pour l'intégration des nanotubes est le placement des SWNTs aléatoire sur le substrat. La présence du catalyseur métallique n'est pas compatible avec la réalisation de structures photoniques en raison de la forte absorption du métal.

Malgré l'obtention d'une orientation intéressante, les synthèses de nanotubes orientées ne sont pas indiquées pour exploiter les propriétés de luminescence des nanotubes semiconducteurs orientés.

#### 2.4.2.2. Alignement des nanotubes par contrainte mécanique

Seulement quatre exemples d'alignement de nanotubes de carbone par contrainte mécanique seront cités :

1/ L'alignement des nanotubes par étirement d'un film souple SWNT/polymère. Si les nanotubes sont suffisamment ancrés dans le polymère, on peut obtenir un bon alignement dans la direction de l'étirement[134].

2/ Le peignage des nanotubes : l'application d'une force de friction sur un composite contenant des CNTs permet leur alignement [60].

3/ Le mélange nématique de CNTs et de cristaux liquides permet un alignement intéressant des CNTs grâce à l'alignement bien connu des cristaux liquides[136][108].

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

4/ L'alignement par écoulement d'un composite ou d'un solvant : les nanotubes s'alignent dans la direction de l'écoulement[36]. Cette technique est souvent utilisée pour la fabrication de fibres composites basées sur les CNTs. L'alignement des nanotubes améliore beaucoup la résistance à l'étirement de ces fibres.

Ces différentes méthodes ont un inconvénient majeur dans le cadre de l'intégration de nanotubes alignés au sein d'un dispositif : Il est difficile d'aligner les SWNTs localement, de façon reproductible et sur plusieurs sites au sein d'un même échantillon.

### 2.4.2.3. Alignement par diélectrophorèse (DEP)

La diélectrophorèse est un procédé physique dans lequel des objets polarisables se déplacent de façon contrôlée dans un champ électrique externe. L'origine de cette force diélectrique sur les particules est due à l'interaction des moments multipolaires de l'objet avec le champ électrique appliqué  $E_{pp}$ . Krupke et al ont montré qu'il était possible d'aligner un large ensemble de nanotubes de carbone entre deux électrodes par diélectrophorèse, en appliquant une tension alternative  $E_{pp}(V/M)$  de fréquence  $\nu(Hz)$  entre les électrodes[119]. En jouant sur ces deux paramètres (champ et fréquence), il est même possible d'aligner et de contacter un seul nanotube entre deux électrodes comme le montre la figure 2.4.1 (les flèches donnent une représentation du champ de force diélectrophorétique). Pour ce dernier, on s'aperçoit qu'il devient répulsif lorsqu'un nanotube est connecté entre les électrodes, excluant ainsi l'arrivée d'un deuxième nanotube. Les nanotubes semiconducteurs et métalliques ne réagissent pas de la même façon à un couple  $E_{pp}/\nu$  donné [16]. La différence entre s-SWNT et m-SWNT lors de la DEP est due à leur permittivité anisotrope différente<sup>4</sup>. Les auteurs ont élaboré un modèle qui prend en compte cette différence, et en utilisant la fonction de distribution de Boltzmann, ils ont calculé le paramètre  $S^5$  en fonction du couple  $E_{pp}/\nu$  pour les m-SWNT (fig 2.4.2a) et s-SWNT (fig 2.4.2b). Pour des fréquences relativement faibles ( $\nu < 10^6 Hz$ ), les conditions d'alignement des s-SWNTs et m-SWNTs sont les mêmes. Pour les fréquences plus hautes, un champ électrique d'amplitude plus faible permet d'aligner les m-SWNTs tandis qu'il faudra un champ plus élevé pour les s-SWNTs. On observe aussi pour ces nanotubes deux fréquences d'inversion d'ordre  $\nu_1^{inv} = 2.10^7 Hz$  et  $\nu_2^{inv} = 2.10^8 Hz$ .

L'alignement des m-SWNTs est donc plus facile à réaliser que celui des s-SWNTs. Il est important de souligner que ces paramètres régissent l'alignement des nanotubes et non le dépôt de nanotubes. Dans le cas d'un mélange de s-SWNTs et de m-SWNTs, on déposera généralement les deux types de nanotubes. Pour n'aligner que les nanotubes semiconducteurs, il faudra avoir une solution ne contenant que ces nanotubes.

<sup>4</sup>Pour les m-SWNTs,  $\varepsilon_{para}^{met} \gg \varepsilon_{ortho}^{met}$  alors que pour les s-SWNT  $\varepsilon_{para}^{semi} \approx \varepsilon_{ortho}^{semi}$

<sup>5</sup> $S = 0$  pour une ensemble de nanotubes orientés aléatoirement et  $S = 1$  pour un ensemble de nanotubes parfaitement alignés.

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

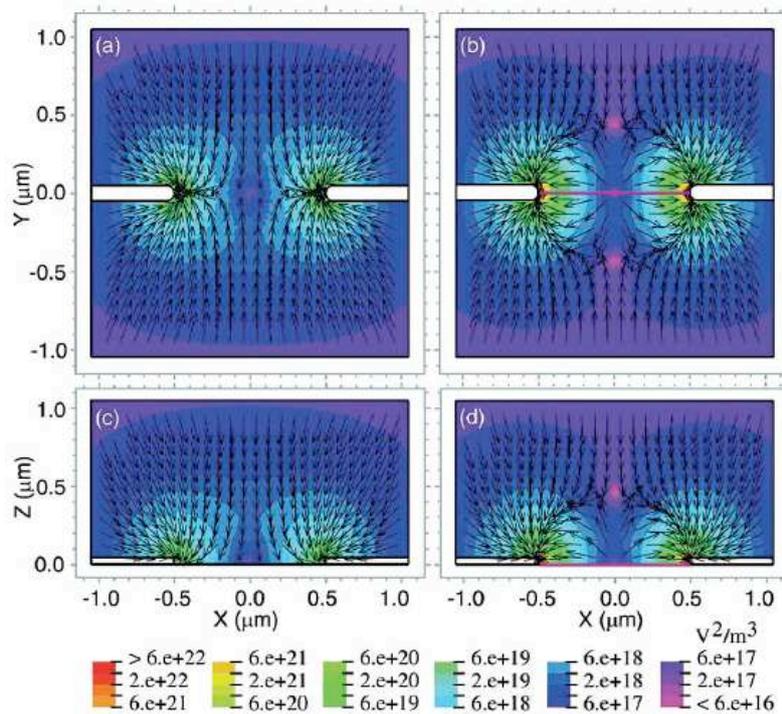


FIG. 2.4.1.: Simulation du champ de force diélectrophorétique entre deux électrodes sans nanotube (a,c) ou avec un nanotube connecté entre les électrodes (b,d), suivant deux vues en coupe : Plan X-Y à  $Z=0$  (a,b) et Plan X-Z à  $Y=0$  (c,d). On constate que le champ de force devient répulsif après connection d'un seul nanotube de carbone. D'après [119]

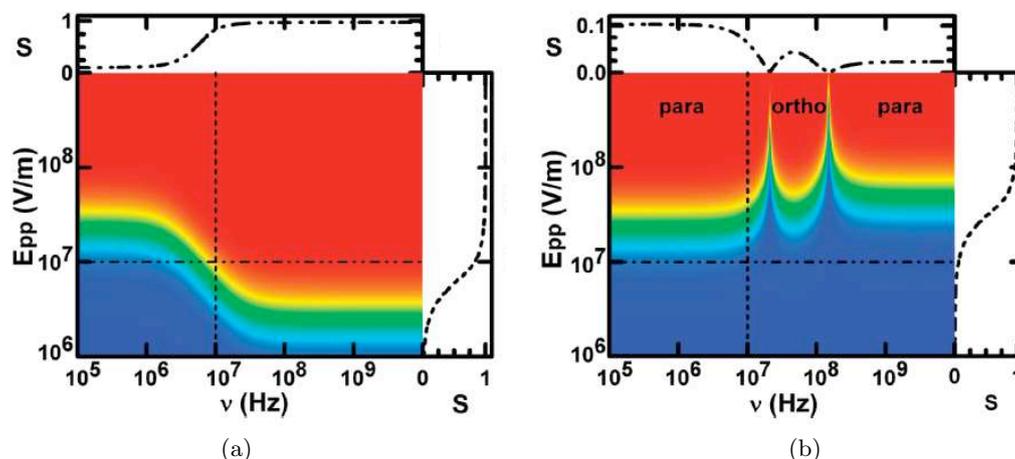


FIG. 2.4.2.: Paramètre  $S$  d'ordre nématique en fonction de la fréquence  $\nu$  et de l'amplitude  $E_{pp}$  du champ électrique appliqué pour les m-SWNTs (a) et pour les s-SWNTs (b). Les valeurs de  $S$  correspondent aux couleurs dont les deux extrêmes sont le bleu ( $S=0$ ) et le rouge ( $S=1$ ). Le comportement des s-SWNT et m-SWNT est sensiblement le même pour des  $\nu < 10^6$  Hz et clairement différent pour des fréquences supérieures. Pour les s-SWNTs, les auteurs ont déterminé deux fréquences d'inversion d'orientation entre les zones d'orientation stable ortho et para. D'après [16]

## 2.5. Photoluminescence et environnement

Les sections précédentes ont donné un bref aperçu de la diversité des environnements possibles pour les nanotubes de carbone. Or les nanotubes ont une énorme capacité d'interaction avec leur milieu environnant en raison de leur grande surface spécifique. Cette interaction, qu'elle soit chimique ou physique, engendre une modification des propriétés optiques, en particulier l'absorption et l'émission.

La perturbation des propriétés d'un nanotube liée à son environnement peut avoir plusieurs origines dont voici une liste que je détaillerai dans la suite :

- Interaction tube-tube : Les nanotubes s'aggrègent naturellement en faisceaux (cf section 2.2). La distance intertube est alors faible et il peut y avoir interaction entre les nanotubes d'un même faisceau.
- Environnement chimique : La nature et la constante diélectrique des espèces chimiques à la surface des nanotubes perturbent la densité d'état et donc les propriétés de photoluminescence.
- Contraintes mécaniques : Un nanotube isolé dans le vide n'existe pas. Il est relié à son milieu par des forces physiques. Par exemple, dans le cas de nanotubes dispersés dans une matrice solide, chaque nanotube (n,m) subira une contrainte mécanique spécifique liée à la matrice (étirement, pression, torsion etc...) Toutes ces

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

contraintes induisent une déformation de la structure du nanotube et donc encore une modification des propriétés électroniques et optiques des nanotubes.

- Effet thermique : les nanotubes réagissent différemment à la température suivant leurs chiralités.

### 2.5.1. CNTs en faisceaux / CNTs individualisés. Interaction tube-tube.

Les nanotubes bruts après synthèse sont agrégés en faisceaux de nanotubes pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines de nanotubes. Il y a donc des nanotubes semiconducteurs et des nanotubes métalliques en contact ce qui va fortement perturber, voir inhiber dans certains cas, les propriétés optiques des nanotubes semiconducteurs (absorption et luminescence).

La figure 2.5.1 montre les spectres d'absorption de nanotubes de carbone sous formes d'agrégats et individualisés par du SDS en solution aqueuse [9][118]. Deux caractéristiques se dégagent de ces résultats. On observe d'abord une nette amélioration du rapport signal sur fond d'absorption des pics d'absorption des nanotubes lorsque ceux-ci ne sont plus en faisceaux mais individualisés. De plus la forme très large classique des pics des CNTs en faisceaux (due aux transferts d'énergie tube-tube) disparaît lorsque les CNTs sont séparés. On observe ensuite un décalage vers le bleu en longueurs d'onde des pics d'absorption des nanotubes individualisés, phénomène qui sera détaillé dans les paragraphes suivants. On peut déjà souligner l'influence de l'environnement du nanotube sur ses propriétés d'absorption. En ce qui concerne les propriétés de photoluminescence, il est impossible de comparer les CNTs individualisés et en faisceaux puisque les nanotubes métalliques diminuent la photoluminescence des nanotubes semiconducteurs par transferts d'énergie.

#### 2.5.1.1. Transfert excitonique dans les SWNTs semiconducteurs

On vient de mentionner qu'il existe probablement un transfert d'énergie entre nanotubes métalliques et semiconducteurs. Ce phénomène apparaît aussi entre les nanotubes semiconducteurs. Qian et al. [98] ont montré en 2008 que si deux nanotubes semiconducteurs étaient suffisamment proches, il se produisait un transfert d'énergie vers le nanotube possédant le gap le plus faible. La figure 2.5.2a décrit le diagramme excitonique de deux nanotubes semiconducteurs au niveau du GAP, le tube (9,1) et le tube (6,5). La différence entre le niveau d'énergie d'émission du tube (9,1) et le niveau d'absorption du (6,5) est d'environ 80 meV. Lorsque les nanotubes sont proches, l'énergie du tube (9,1) se trouve diminuée de 80meV et se localise alors dans le nanotube (6,5) avant d'émettre un photon d'énergie équivalente au gap de ce nanotube. Comme le montre la figure 2.5.2b, la distance entre les deux nanotubes est un facteur important dans l'effi-

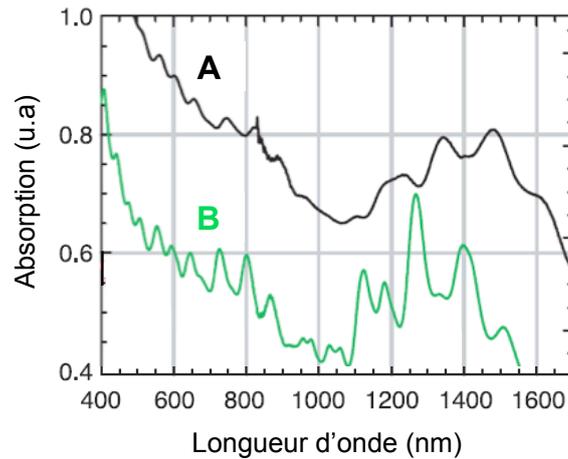


FIG. 2.5.1.: Spectre d'absorption de faisceaux de nanotubes en solution (A) et de nanotubes individualisés dans du SDS/eau. [9] [118].

cacité du transfert excitonique . Ce transfert d'énergie devient négligeable au-delà de 2 nm en raison de la compétition des recombinaisons non radiatives rapides des excitons.

Ce phénomène de dépeuplement excitonique des nanotubes de grands gap au profit des nanotubes de petits gap est important dans les systèmes à forte concentration en nanotubes, ou dans les systèmes de faisceaux de nanotubes semiconducteurs. Dans ces cas précis, la comparaison des intensités relatives de photoluminescence pour les différents nanotubes devient complexe puisqu'une partie des photons émis d'un nanotube Y peut donc provenir d'excitons d'un tube X.

### 2.5.2. Environnement diélectrique et chimique.

La variation des énergies de transitions optiques des nanotubes peut être générée par le phénomène d'écrantage des charges à la surface des nanotubes. Les paires électron-trou créées par l'absorption de photons génèrent un déplacement des charges à l'interface du nanotube et du milieu environnant. Ce déplacement provoque alors une variation de l'interaction coulombienne entre le trou et l'électron et donc de l'énergie de liaison de l'exciton et de son énergie propre. Les calculs théoriques prédisent que lors d'une augmentation de l'écrantage diélectrique, la variation de l'énergie propre de l'exciton génère un décalage en longueur d'onde vers le rouge tandis que la variation de l'énergie de liaison de l'exciton génère un décalage en longueur d'onde vers le bleu [95][125]. Cependant ces deux variations ne s'annulent pas car leurs valeurs sont largement inégales : La variation de l'énergie propre est très supérieure à celle de l'énergie de liaison, c'est pourquoi on observera toujours un décalage vers le rouge pour une augmentation de l'écrantage diélectrique.

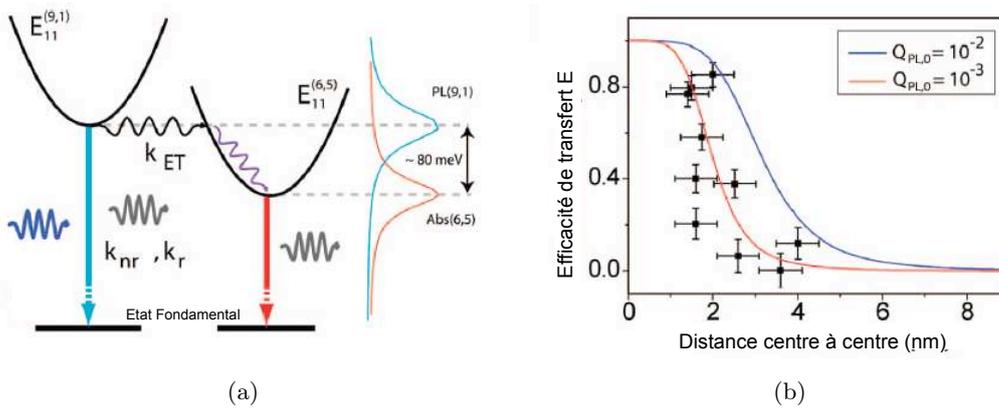


FIG. 2.5.2.: Mécanisme de transfert d'énergie entre nanotubes semiconducteurs. (a) Schéma des niveaux d'énergie lors d'un transfert résonant entre les nanotubes (9,1) et (6,5). (b) Évolution de l'efficacité du transfert d'énergie entre deux nanotubes en fonction de la distance séparant les nanotubes. Les courbes solides sont les énergies de transfert de Förster calculées à partir d'une efficacité quantique de luminescence de  $10^{-2}$  (ligne bleu) et  $10^{-3}$  (ligne rouge) D'après [98].

La figure 2.5.3 (Finnie et al. [34]) montre la variation de la longueur d'onde d'émission d'un nanotube suspendu en fonction de trois espèces gazeuses en contact avec sa surface (He, N<sub>2</sub>, air) et en fonction du temps. Les traits horizontaux indiquent le changement du gaz dans le temps. L'intensité maximale en rouge représente le pic d'émission du nanotube. On constate que ce pic est décalé d'environ 25 nm vers le rouge en longueur d'onde, entre l'hélium de constante diélectrique  $\kappa_{He} \sim 1.005$  et l'azote liquide de constante diélectrique  $\kappa_{N_2} \sim 1.4$ . Cela vérifie bien les prédictions théoriques annonçant un décalage vers le rouge pour une augmentation de la constante diélectrique de l'environnement.

### 2.5.3. Effet thermique

La figure 2.5.4a montre l'évolution du spectre d'émission des nanotubes en fonction de la température. Cette étude, réalisée par Finnie et al. [34], montre que les pics d'émission s'élargissent et perdent en intensité avec la température. A 200°C, le rayonnement du corps noir provenant du substrat devient important dans le spectre et a dû être soustrait pour les deux dernières températures 300°C et 400°C. Bien que l'intensité du signal diminue, les nanotubes de carbone conservent leur propriétés de photoluminescence jusqu'à 400°C<sup>6</sup>. Lefebvre et al. [66] ont aussi montré que la dépendance de la longueur d'onde d'émission à la température n'était pas la même pour toute les chiralités (figure 2.5.4b). Par exemple les nanotubes (9,7) et (11,3) ont une grande stabilité spectrale face à la

<sup>6</sup>Les auteurs ont aussi observé que des nanotubes chauffés jusqu'à 600°C puis refroidis, photoluminescaient encore de façon significative.

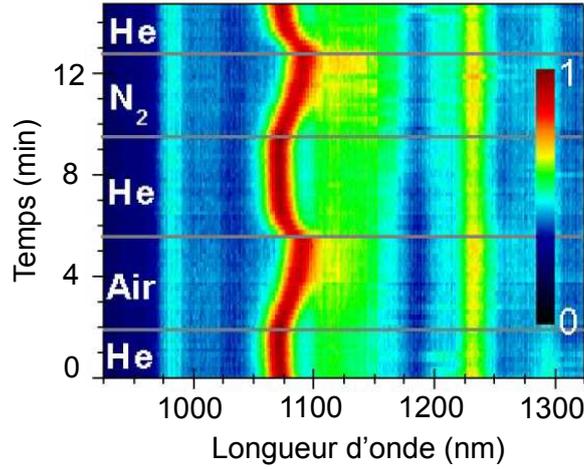


FIG. 2.5.3.: Réponse optique ( $E_{11}$ ) d'un nanotube suspendu en fonction de son environnement gazeux. Les lignes horizontales indiquent le changement de gaz dans le temps. La constante diélectrique de l'hélium He ( $\kappa_{He} \sim 1.005$ ) est inférieure à celle de l'azote liquide,  $N_2$  ( $\kappa_{N_2} \sim 1.4$ ). De ce fait on observe bien un décalage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission entre l'He et l' $N_2$ . D'après [34].

température tandis que la longueur d'émission du nanotube (7,6) peut varier de 10meV de 3K à 300K. Le fait qu'il existe des chiralités dont l'émission est insensible à la température ambiante est un atout majeur pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques.

#### 2.5.4. Contraintes mécaniques

Les nanotubes de carbone sont aussi sensibles à leur environnement physique, c'est-à-dire aux contraintes mécaniques exercées par les molécules à leur contact. Ces différentes contraintes peuvent déformer légèrement la structure des nanotubes et en conséquence modifier leurs propriétés électroniques et optiques. Il est donc indispensable de connaître ce lien de cause à effet pour la conception de dispositifs basés sur les CNTs.

Yang and Han ont calculé en 2000 l'évolution des effets d'une contrainte sur la structure d'un nanotube [132]. Leur modèle permet d'évaluer le décalage en énergie de la transition  $E_{ii}$  d'un nanotube subissant une contrainte uniaxiale  $\varepsilon$  par la relation :

$$\Delta E_{ii} = (-1)^{i+1}(-1)^{k+1}3t_0(1 + \nu)\cos(3\theta)\varepsilon \quad (2.5.1)$$

où  $i$  vaut 1 ou 2 pour les transitions  $E_{11}$  et  $E_{22}$  respectivement,  $k$  est le type du nanotube considéré (égal à  $\text{mod}(n - m, 3)$ ),  $t_0$  est l'intégrale de recouvrement de deux orbitales  $\pi$  dans le modèle des liaisons fortes,  $\nu$  est le coefficient de Poisson du SWNT et  $\theta$ , l'angle chiral défini en section 1.1.2.1. Cette relation prédit un comportement opposé pour  $E_{11}$  et  $E_{22}$  ainsi que pour les familles de type I et type II. Leeuw et al. [64] ont

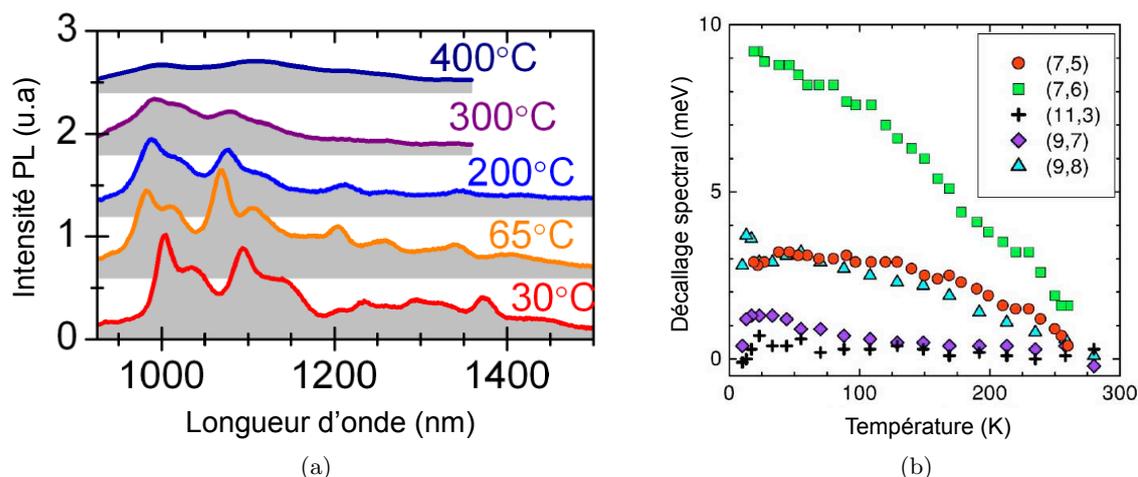


FIG. 2.5.4.: (a) Évolution du spectre de photoluminescence de nanotubes suspendus dans de l'azote en fonction de la température. La photoluminescence des nanotubes de carbone est conservée jusqu'à des températures supérieures à 200°C. (b) Décalage spectral en fonction de la chiralité. Certains nanotubes ont une longueur d'onde d'émission qui ne dépend pas de la température. D'après [66]

vérifié expérimentalement la validité de ce modèle. La figure 2.5.5a montre d'abord le décalage du pic d'émission ( $E_{11}$ ) du nanotube (10,2) en fonction de la contrainte. Ils ont vérifié que les nanotubes type I ont un décalage spectral négatif proportionnel à la contrainte, conformément à la relation 2.5.1. La figure 2.5.5b présente les décalages spectraux expérimentaux d'une population (n,m) de nanotubes en fonction du paramètre  $\cos(3\theta)$  (directement lié à la chiralité) [64][5]. On vérifie bien que les pentes formées par l'ensemble des décalages  $\Delta E_{11}$  et  $\Delta E_{22}$  sont de signes opposés. On note aussi que les nanotubes type I et type II ont un comportement de signe opposé face à une même contrainte, conformément au modèle de Yang and Han [132].

### 2.5.5. Effet des contraintes localisées

Dans le paragraphe précédent, nous avons décrit le cas où un ensemble de nanotubes était soumis à une même contrainte ou bien subissait l'influence d'un environnement diélectrique et chimique homogène. Les décalages spectraux générés étaient assez importants et dépassaient largement la valeur de la demi-largeur à mi-hauteur des pics d'émission et d'absorption. On a également vu que chaque famille (n,m) de nanotubes avait une réponse spécifique aux contraintes et que par exemple, plusieurs nanotubes (8,6) avaient le même décalage spectral. Ceci n'est vrai qu'en première approximation. En réalité, les nanotubes d'une même espèce (n,m) ne réagissent pas tous exactement de

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

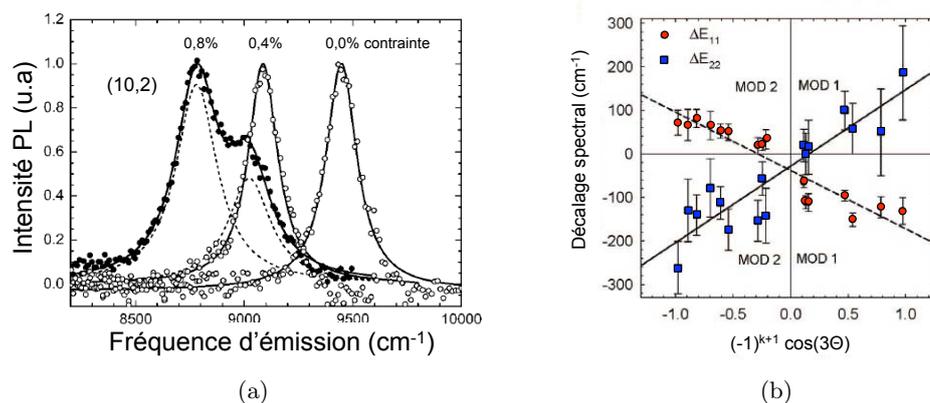


FIG. 2.5.5.: (a) Évolution du pic d'émission du nanotube (10,2) en fonction de la contrainte uniaxiale engendrée par la matrice d'accueil solide. Le décalage vers le bleu du nanotube (10,2) est en accord avec le modèle de Yang. (b) Décalages spectraux des énergies d'absorption et d'émission (respectivement  $\Delta E_{11}$  et  $\Delta E_{22}$ ) en fonction de  $\cos(3\theta)$  pour un ensemble de nanotubes dispersés dans une matrice polymère. Les pentes des deux droites représentées sont proportionnelles à la contrainte exercée sur les nanotubes par la matrice. Chaque quart de figure regroupe les nanotubes suivant les familles type I et type II décrites en section 1.2.2.2. D'après [64].

la même façon. En effet, les nanotubes ne sont pas tous dans la même position au sein de la matrice. Certains sont déformés, d'autres restent droits, et tous n'ont pas les mêmes défauts structuraux. Ces légères différences au sein d'une même famille (n,m) provoquent de petits décalages spectraux supplémentaires. Ce phénomène a été montré pour la première fois en 2003 par Hartschuh et al. [38]. Ils ont réalisé des mesures simultanées en micro-Raman et micro-photoluminescence sur des échantillons de nanotubes dispersés de façon à ne sonder qu'un nanotube à la fois. Ils ont observé que pour plusieurs spectres Raman identiques (même chiralité (7,5)), les pics de photoluminescences correspondant étaient légèrement décalés en longueur d'onde avec des intensités différentes. (voir figure 2.5.6b et 2.5.6a).

Ces variations sont très faibles devant le décalage "global" de l'émission mais la conséquence est que le pic d'émission d'un ensemble de nanotubes est plus large que le pic d'un tube unique et qu'il est formé d'une superposition de pics d'émission centrés sur une valeur moyenne. Ce phénomène prend toute son importance lorsqu'on étudie l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission des nanotubes.

## Conclusion du chapitre 2

L'objectif du chapitre deux a été de considérer les nanotubes de carbone en rapport avec leur environnement.

## 2. Les nanotubes de carbone dans leur environnement

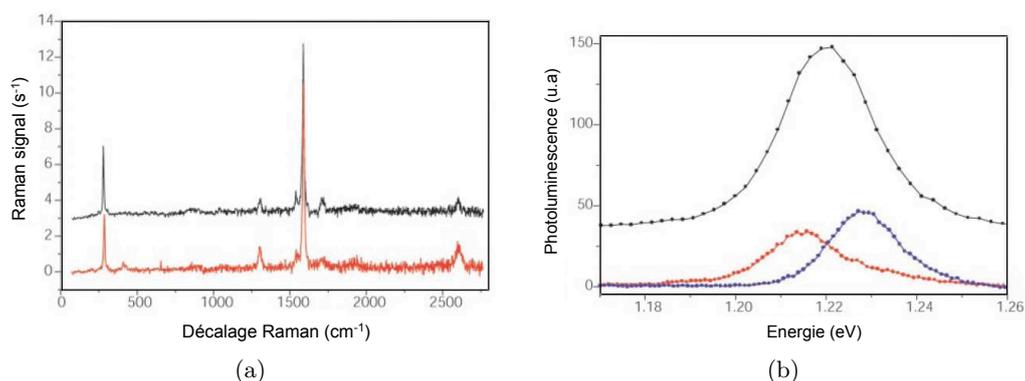


FIG. 2.5.6.: (a) Spectres Raman effectués en 3 points de l'échantillon. Le recouvrement total des pics signifie que l'on sonde 3 nanotubes ayant la même chiralité (7,5). Seulement deux spectres sont tracés pour la clarté. (b) Spectres de photoluminescence du nanotube correspondant aux trois points de mesure Raman en (a). Chaque nanotube sondé a sa propre énergie d'émission bien qu'il s'agisse de nanotubes possédant la même structure atomique. D'après [38].

Avant d'étudier à proprement parler l'influence de l'environnement sur les propriétés optiques des nanotubes, la première partie du chapitre a montré quels étaient les environnements possibles pour les CNTs et comment réaliser une mise en forme particulière à partir d'une poudre directement issue de synthèse. Pour cela les méthodes existantes de purification et d'individualisation des CNTs, indispensables à l'obtention d'un matériau fonctionnel, ont été présentées.

L'obtention d'un échantillon monochiral en nanotubes apparaît être très prometteur pour exploiter au mieux les propriétés optiques des s-SWNTs. Le chapitre 2 a donc aussi présenté les méthodes d'extraction des nanotubes de carbone, soit par diamètre soit par nature électronique. La comparaison de ces méthodes a montré qu'il était à ce jour difficile d'extraire une grande quantité de nanotubes avec un degré de pureté important (>80%). La méthode basée sur l'ultracentrifugation d'un mélange de nanotubes et de PFO se révèle être une méthode prometteuse pour extraire les s-SWNTs avec un degré de pureté supérieur à 99.5%. Cette méthode sera retenue pour la fabrication des échantillons aux chapitre 3 et suivants.

La dernière partie du chapitre a été consacrée aux études de l'influence de l'environnement sur l'absorption et l'émission des nanotubes. Les spectres d'absorption de faisceaux de nanotubes et de nanotubes individualisés ont été décrits. L'influence de l'écrantage diélectrique ainsi que des contraintes mécaniques des matrices d'accueil sur la position du pic d'émission a été présentée.

## 2. *Les nanotubes de carbone dans leur environnement*

**Deuxième partie .**

**CNTs : Propriétés optiques et  
environnement**

## 2. *Les nanotubes de carbone dans leur environnement*

## Introduction de la deuxième partie

Le titre de la dernière section de la partie 1, résolument bibliographique, s'intitule "photoluminescence et environnement". Le lecteur peut donc être surpris de trouver en titre de cette première partie expérimentale : "propriétés optiques et environnement". Devant la quantité d'études sur le sujet, quelle est l'ambition de ce chapitre ?

Les nanotubes de carbone ont leurs propriétés optiques conditionnées par l'environnement dans lequel ils se trouvent. L'intégration des nanotubes comme éléments actifs dans des structures photoniques passives implique de résoudre deux problèmes. Le premier concerne l'étude des propriétés optiques des nanotubes dans une matrice polymérique. Cette étude préliminaire s'est focalisée sur les positions extrêmement variables des pics d'absorption et d'émission des nanotubes en fonction de leur environnement mécanique et diélectrique. Le second problème est l'étude de l'environnement pour l'amélioration des propriétés de luminescence des nanotubes de carbone semiconducteurs. Autrement dit comment jouer sur les espèces en contact avec les s-SWNTs pour passer d'une simple propriété de luminescence au gain optique dans les nanotubes de carbone. Cette nouvelle propriété des nanotubes semiconducteurs sera démontrée dans le chapitre 4 en observant différentes signatures de gain optique.

*Introduction de la deuxième partie*

## 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

Pour une manipulation des SWNTs plus facile et pour favoriser ainsi leur utilisation en photonique, nous nous sommes concentrés sur leur incorporation dans une matrice polymère. La compréhension des mécanismes mis en jeu lors de l'incorporation des SWNTs dans la matrice solide et de leurs effets sur les propriétés optiques a donc été recherchée.

Plus particulièrement, l'influence de deux paramètres intrinsèques à la couche mince sera étudiée dans la première partie du chapitre 3 : les contraintes mécaniques du polymère sur la structure des nanotubes et l'environnement diélectrique du mélange solvant/surfactant/polymère sur les nanotubes, ce que l'on peut appeler phénomène d'écrantage diélectrique. Cette étude sera basée sur plusieurs composites possédant différentes propriétés mécaniques et diélectriques et contenant des nanotubes individualisés. La comparaison de l'émission de ces nanotubes permet de remonter à une partie des mécanismes que l'on cherche à comprendre.

Une couche mince basée sur les CNTs ne contient pas seulement des nanotubes semi-conducteurs luminescents dispersés dans un polymère. D'autres composés tels que les impuretés résiduelles de synthèse, les nanotubes de carbone métalliques ou les faisceaux interfèrent avec les s-SWNTs. Il est donc nécessaire d'étudier aussi leur influence. La dernière partie de ce chapitre présente une méthode efficace d'extraction des s-SWNTs développée en collaboration avec l'AIST de Tsukuba au Japon. Cette méthode m'a permis d'observer l'évolution des propriétés optiques avec la disparition progressive des impuretés (carbone amorphe, m-SWNTs, faisceaux).

### 3.1. Banc de mesure de photoluminescence en régime continu

#### 3.1.1. Montage expérimental pour la mesure de photoluminescence.

La figure 3.1.1 présente le schéma du banc de mesure de la photoluminescence. Le faisceau excitant provient d'un laser Ti :Sa accordable pompé optiquement par un laser Ar continu (5W). Le faisceau du Ti :Sa est modulé par un chopper à la fréquence de 3 kHz puis est focalisé en réflexion sur l'échantillon de nanotubes. Le porte échantillons

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

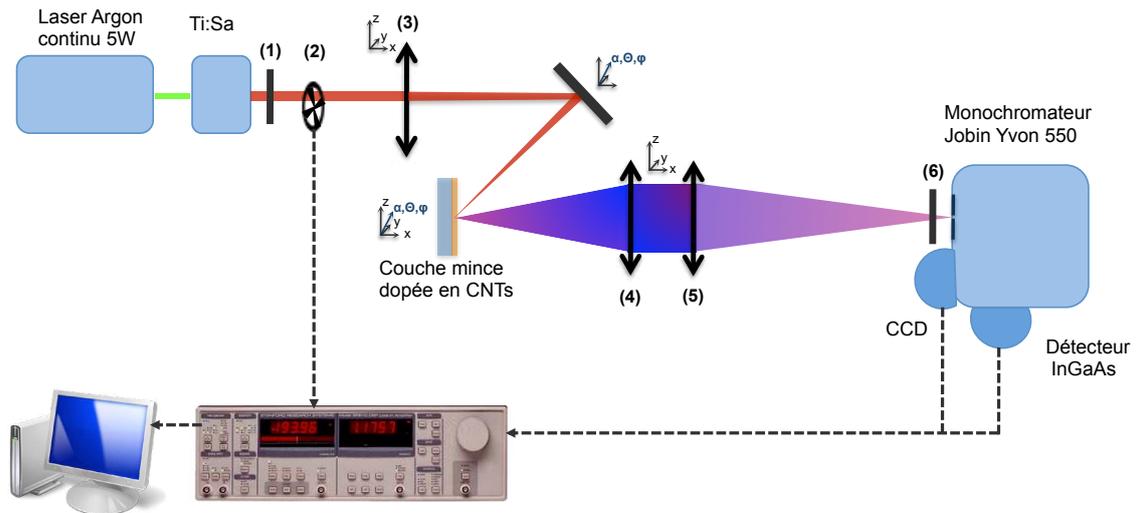


FIG. 3.1.1.: Banc de mesure de photoluminescence par excitation continue. L'échantillon de nanotubes est excité par un laser Ti : Sa. La photoluminescence est collectée de façon synchrone par le système spectro/détecteur/lockin. Les composants numérotés sont : (1) Filtre passe-bas  $\lambda_c = 900nm$  (2) Chopper. (3-4) lentilles convergentes  $f_3 = f_4 = 250mm$  (5) lentille convergente  $f_5 = f_{spectro} = 550mm$  (6) filtre passe-haut  $\lambda_c = 1000nm$ .

est adapté pour caractériser des nanotubes en solution liquide (insérés dans une cuve de spectromètre), en couches minces ou épaisses. La luminescence photogénérée peut être considérée comme isotrope. Seule une partie de cette luminescence définie par l'ouverture numérique du système de collection est mesurée (4). Le signal est ensuite focalisé au niveau de la fente d'entrée d'un monochromateur Jobin Yvon 550 couplé à un détecteur InGaAs. La longueur d'onde du laser Ti :Sa est contrôlée avec une caméra CCD couplée au monochromateur. La puissance du laser est de 100mW dans un domaine de longueurs d'onde allant de 700 à 840 nm.

**Technique d'alignement du montage** La difficulté pour mesurer la photoluminescence de l'échantillon réside dans l'alignement des points focaux de pompe et de collection. Les lentilles (4) et (5) sur le schéma 3.1.1 sont au préalable alignées avec les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur.

Dans un premier temps, on place un laser He : Ne au niveau de la fente de sortie du monochromateur pour matérialiser le chemin optique inverse de la photoluminescence. (fig 3.1.2). Les points focaux de collection et de pompe sont alors visualisables. On peut ainsi les faire coïncider. Comme l'optimisation de la position du détecteur à la sortie du spectromètre est délicate, il serait beaucoup trop long de l'enlever et de le repositionner à chaque changement d'échantillon. C'est pour cette raison que l'on met en place un second

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

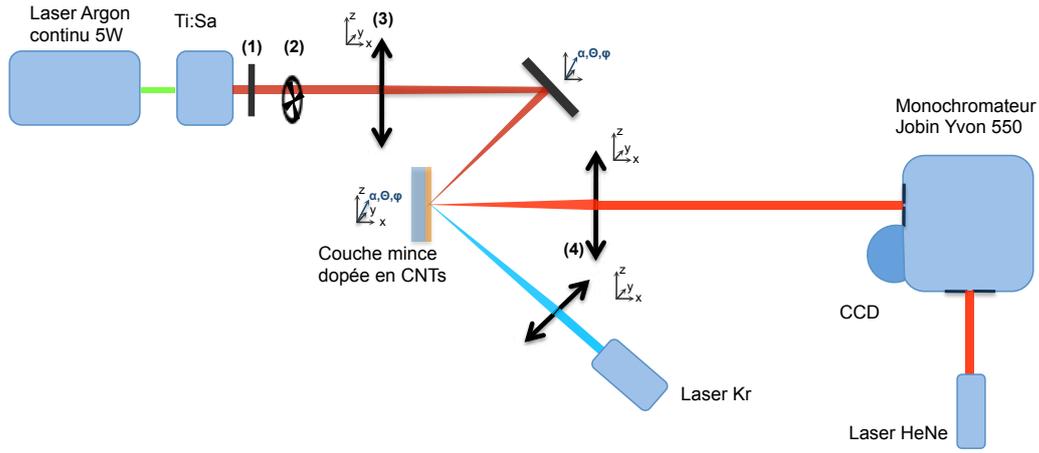


FIG. 3.1.2.: Positionnement d'un laser Kr d'alignement. Deux lasers d'alignement sont nécessaires. L'HeNe, temporaire et est remplacé ensuite par le laser Kr pour éviter le déplacement délicat d'optiques et du détecteur à chaque changement d'échantillon.

laser d'alignement Kr<sup>1</sup> couplé à une lentille convergente. La focalisation de ce nouveau faisceau est superposée avec les deux autres et nous aidera à aligner les échantillons. Cette procédure d'alignement permet d'obtenir rapidement le signal de photoluminescence des s-SWNTs.

**Détection et intégration du signal** Toutes les mesures de photoluminescence de cette thèse ont été réalisées en utilisant une détection synchrone. Le principe de cette méthode consiste à moduler la partie excitante du système et à détecter de façon synchrone le signal que l'on cherche à mesurer. De cette façon, le rapport signal sur bruit est fortement amélioré et permet d'observer des signaux en-dessous du nanoWatt. L'appareil utilisé pour la synchronisation de la détection est un lockin amplifieur Stanford SR810 ou SR830. Le signal est multiplié par une fonction sinus dont la fréquence est identique à celle de l'excitation. Ces produits sont ensuite moyennés pour filtrer le signal<sup>2</sup>. La sortie DC du SR810 est donc directement proportionnelle au signal de PL à observer.

L'intégration du signal est régie par deux constantes de temps : Le temps de mesure pour chaque longueur d'onde fixé dans le logiciel d'acquisition,  $\tau_{mes}$  et le temps d'intégration de la détection synchrone  $\tau_{synch}$ . En terme de hiérarchie, le signal est d'abord enregistré par la détection synchrone avant d'être moyenné par le logiciel. Pour pouvoir respecter la dynamique du signal, il est souvent recommandé de laisser un rapport 1 : 3

<sup>1</sup>Il est avantageux d'avoir une longueur d'onde différente de celle du faisceau excitant de façon à mieux différencier les points focaux lorsqu'ils sont presque confondus ( $\lambda_{Ti:sa} \sim 750nm, \lambda_{Kr} \sim 450nm$ ).

<sup>2</sup>Mathématiquement parlant, le moyennage des produits de deux fonctions sinus de fréquences différentes est nul. Ces produits moyennés seront non nuls seulement pour le signal généré par l'excitation modulée.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

entre les temps de mesure et le temps d'intégration. Un exemple typique pour ce banc de photoluminescence est :  $\tau_{mes} = 1s$  et  $\tau_{synch} = 300ms$ .

Il est ensuite possible de moyennner plusieurs spectres lorsque les signaux sont très petits. Ce système m'a permis d'étudier l'influence de l'environnement sur le signal de PL des nanotubes.

**Bruit et parasites** Le bruit venant de l'extérieur du système (lumière ambiante) est complètement soustrait par le système de détection synchrone. Cependant, le faisceau modulé véhicule de la luminescence résiduelle des lasers Ti : Sa et de l'argon. Deux solutions permettent de s'affranchir de ces résidus de pompe. Le montage en réflexion en élimine à lui seul une bonne proportion. Plusieurs filtres sont ensuite utilisés dans le montage, éléments (1) et (6) dans la figure 3.1.1 : un premier filtre passe-bas en amont de l'échantillon, de façon à ne laisser passer que la longueur d'onde d'excitation (700 nm - 850 nm), et un deuxième filtre passe-haut au niveau des fentes du monochromateur qui ne laisse passer que la PL des CNTs (1000 $\mu$ m - 1500 $\mu$ m).

## 3.2. Rôle de l'environnement diélectrique et mécanique sur les transitions optiques des CNTs

Cette partie expérimentale a été réalisée durant la première année de thèse et a été motivée par deux objectifs. Le premier objectif était l'apprentissage de la mesure de la photoluminescence sur des échantillons de nanotubes de carbone. Le second objectif était de mieux comprendre l'interaction de la matrice polymère et du surfactant avec les CNTs par des mesures du spectre de photoluminescence.

La démarche de cette étude est basée sur la fabrication de composites représentant des environnements différents pour les nanotubes de carbone qui y sont insérés. Pour faire varier les paramètres mécaniques et diélectriques des échantillons, les composants de base mélangés aux nanotubes sont :

- Deux polymères : la gélatine, le PVA
- Deux solvants : l'eau et le toluène
- Deux surfactants : Le SDS et l'ADN dénaturé.

La suite de cette section comporte une description du procédé de fabrication des composites à partir des constituants que je viens de nommer. Les paragraphes suivants concernent la mesure de la photoluminescence des nanotubes de chaque échantillon. La comparaison et l'analyse de la PL des échantillons seront discutées à la fin de la section.

### 3.2.1. Fabrication et caractérisation optique de couches minces dopées en nanotubes de carbone

J'ai réalisé les couches minces dopées en nanotubes de carbone au Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) à l'université de Montpellier 2 avec l'aide de Camillo Zamora-Ledezma et d'Eric Anglaret. Les nanotubes de carbone utilisés sont des nanotubes commerciaux HiPCO bruts, c'est-à-dire sans aucun traitement post synthèse.

#### 3.2.1.1. Dispersion des nanotubes en solution aqueuse

Les nanotubes (0.1 wp%) sont dispersés en solution aqueuse à l'aide d'un surfactant (1%wp), SDS ou DNA et placés dans un bac à ultrason pour désaggréger les faisceaux (cf 2.2.1). Pour avoir une bonne individualisation des SWNTs, il est nécessaire de réaliser un passage supplémentaire du mélange sous une sonde à ultrason intermittente (pour limiter l'échauffement du mélange et les défauts structuraux) pendant une heure. On obtient alors une suspension de nanotubes de carbone / surfactant en solution aqueuse (notée A dans la figure 3.2.1). Dans ces suspensions, la quantité de surfactant a été choisie pour être en excès de façon à ce que la surface des nanotubes soit totalement recouverte (cf 2.2.3).

#### 3.2.1.2. Réalisation des composites CNTs / polymère

La matrice polymère est préparée en mélangeant le polymère en grains avec une quantité donnée d'eau. Le mélange est agité pendant 10 minutes. Le pourcentage en poids du polymère varie de 10% à 50% , ce qui permet de contrôler la viscosité.

Les suspensions préparées (3.2.1.1) sont ensuite mélangées avec le polymère liquide avec le ratio 1 : 1 en masse. Le nouveau composite peut être gardé humide (fig 3.2.1 B), être déposé et séché sur un substrat par spin coating pour réaliser une couche mince ou bien simplement sécher dans un récipient pour former un film (fig 3.2.1 C).

### 3.2.2. Cartographie de la photoluminescence d'une couche mince

La figure 3.2.2 montre deux spectres de photoluminescence d'une même couche mince (type C) homogène dans la répartition spatiale des chiralités, mais excitée avec deux longueurs d'onde différentes. Chaque pic d'intensité sur le graphe représente l'émission d'une chiralité particulière de SWNTs. La comparaison des deux spectres montre que suivant la longueur d'onde d'excitation, la population (n,m) de nanotubes semiconducteurs excités évolue. Pour avoir une vue d'ensemble de toutes les chiralités présentes dans les échantillons, il est nécessaire de faire une cartographie de photoluminescence, c'est-à-dire mesurer le spectre de photoluminescence pour un large ensemble régulier de longueurs

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

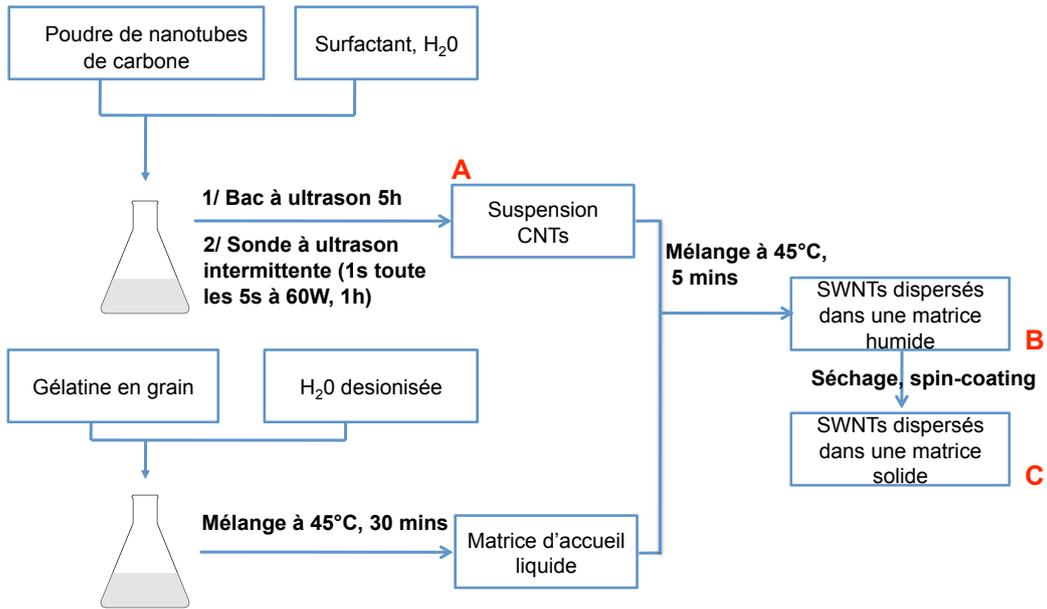


FIG. 3.2.1.: Méthode de préparation des couches minces composées de polymère, de nanotubes de carbone et de surfactants. Le polymère utilisé dans cet exemple est la gélatine. La qualité optique des couches minces dépend très fortement de l'individualisation des nanotubes par le surfactant sous ultrasons (cf 2.2.1). Il est possible de caractériser la photoluminescence de trois systèmes signalés en rouge (A) Suspension de SWNTs individualisés par un surfactant en phase liquide sans polymère. (B) Suspension de SWNTs individualisés par un surfactant et dispersés dans une matrice polymère liquide. (C) Dispersion de SWNTs individualisés par un surfactant dans une matrice polymère solide (évaporation de l'eau).

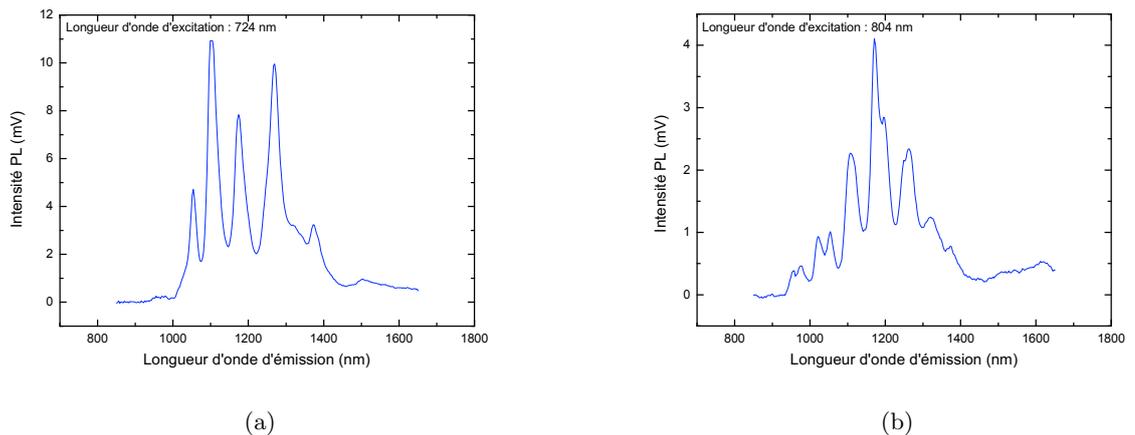


FIG. 3.2.2.: Spectre de photoluminescence de SWNTs dispersés par un surfactant (SDS) dans une couche mince de gélatine. La même couche mince a été excitée à 725 nm (a) et 805 nm (b). Chaque pic dans les spectres représente la somme des contributions de tous les nanotubes excités d'une même chiralité. Les SWNTs photoluminescents ne sont pas les mêmes dans les deux cas.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

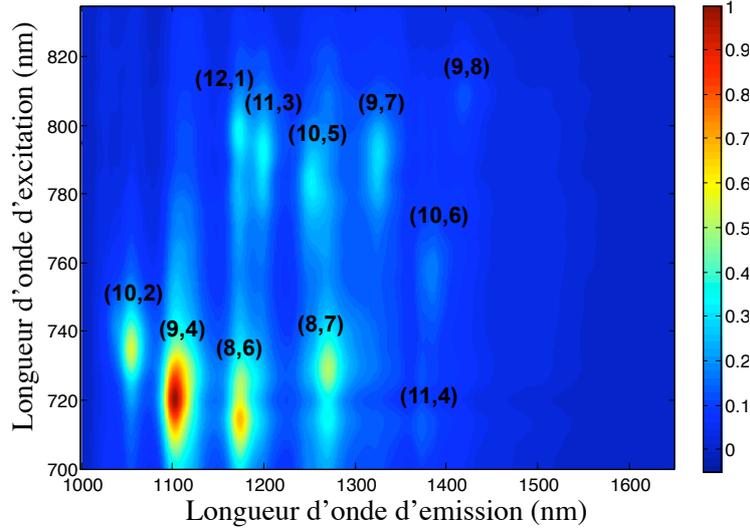


FIG. 3.2.3.: Cartographie de photoluminescence d'une suspension de SWNTs/SDS. Chaque pic représente le signal de PL d'une chiralité (n,m). La correspondance peut être faite grâce au tableau 3.2.1 de valeurs théoriques Bachilo et al. [9]. Dans le domaine des longueurs d'onde sondées, on observe 11 chiralités différentes réparties dans les deux familles mod1 et mod2. (cf 1.2.5b)

d'onde d'excitation. Le laser Ti : Sa permet de faire cela de 700 à 840 nm, une gamme en longueur d'onde qui recouvre environ la moitié du domaine d'absorption de l'ensemble des chiralités de nanotubes. La figure 3.2.3 montre un exemple de cartographie PL d'une suspension de nanotubes (SDS / CNTs) réalisée sur le banc de photoluminescence décrit préalablement. Chaque spectre constituant la cartographie de PL a été enregistré avec un pas de 2 nm pour l'émission et 5 nm pour l'excitation. Chaque pic d'intensité représente la contribution d'une chiralité de s-SWNTs. Pour attribuer un couple (n,m) à chacun d'entre eux, j'ai utilisé le tableau 3.2.1 de valeurs théoriques des énergies d'absorption et d'émission calculées d'après [9]. Par exemple le pic mesuré à  $\lambda_{exc} = 722$  nm et  $\lambda_{em} = 1105$  nm correspond aux valeurs théoriques  $\lambda_{exc} = 720$  nm et  $\lambda_{em} = 1101$  nm du tableau. Cela signifie que ce pic correspond au nanotube (9,4). Les différences de niveau d'intensité d'un pic à l'autre sont liées au nombre de nanotubes différents par chiralité. Le nanotube (9,4) est plus intense que le (9,8) parce qu'il y a peu de nanotubes (9,8) comparativement aux nanotubes (9,4). Une légère différence d'intensité peut aussi être induite par la variation de l'efficacité de luminescence d'une chiralité à l'autre.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

Chiralité (n,m)	$\lambda_{11}$ (nm)	$\lambda_{22}$ (nm)	Chiralité (n,m)	$\lambda_{11}$ (nm)	$\lambda_{22}$ (nm)
(5,4)	833	483	(11,1)	1263	611
(6,4)	873	581	(8,7)	1267	728
(9,1)	912	693	(13,2)	1307	859
(8,3)	952	663	(9,7)	1323	790
(6,5)	975	567	(12,4)	1342	857
(7,5)	1023	644	(11,4)	1372	714
(10,2)	1053	734	(12,2)	1376	685
(9,4)	1101	720	(10,6)	1380	756
(8,4)	1113	587	(11,6)	1397	858
(7,6)	1122	647	(9,8)	1414	809
(9,2)	1139	551	(15,1)	1425	927
(12,1)	1171	797	(10,8)	1474	868
(8,6)	1172	716	(13,5)	1485	928
(11,3)	1197	792	(12,5)	1496	795
(9,5)	1244	671	(13,3)	1497	760
(10,3)	1250	633	(10,9)	1555	892
(10,5)	1250	786			

TAB. 3.2.1.: Valeurs théoriques des longueurs d'onde d'absorption et d'émission en fonction de la chiralité des nanotubes. Ces valeurs ont été calculées d'après Bachilo et al. [9]

### 3.2.3. Étude spectrale des nanotubes dans leur environnement

#### 3.2.3.1. Décalage en longueur d'onde

La section 2.5 a répertorié les différents paramètres physiques affectant les énergies de transition  $E_{22}$  et  $E_{11}$  des CNTs c'est-à-dire leurs longueurs d'onde d'absorption et d'émission. Il est clairement établi que les environnements chimiques et mécaniques des nanotubes peuvent provoquer un décalage de ces longueurs d'onde soit vers des énergies plus grandes (décalage du spectre vers le bleu), soit vers des énergies plus basses (décalage du spectre vers le rouge). Pour montrer un exemple de ces évolutions, la figure 3.2.4 regroupe des données de Chiashi et al. [21] et de notre étude expérimentale. En effet, sur une même carte j'ai reporté la position des pics de PL de SWNTs placés dans quatre environnements différents : des SWNTs suspendus dans le vide (gris), des SWNTs suspendus dans l'air (vert) d'après [21], des nanotubes en suspension dans un milieu liquide (bleu) et des nanotubes dispersés dans une matrice polymère solide (rouge) d'après notre étude. La variation de la position des pics de photoluminescence est globalement décalée vers le rouge pour tous les nanotubes passant du vide à une matrice solide. Ces décalages d'énergie des transitions optiques peuvent aller jusqu'à 100 nm pour  $E_{22}$ .

Il est important de souligner que le décalage observé dans la figure 3.2.4 tient compte de toutes les contributions possibles liées à l'environnement, sans qu'il soit possible de les différencier dans un premier temps. Pour faire cela, il est nécessaire d'aller plus loin dans l'étude de la PL des CNTs en fonction de l'environnement.

Dans le cas de nos systèmes, c'est-à-dire des nanotubes en suspension dans un solvant ou dispersés dans une matrice polymère, j'ai considéré que les décalages pouvaient

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

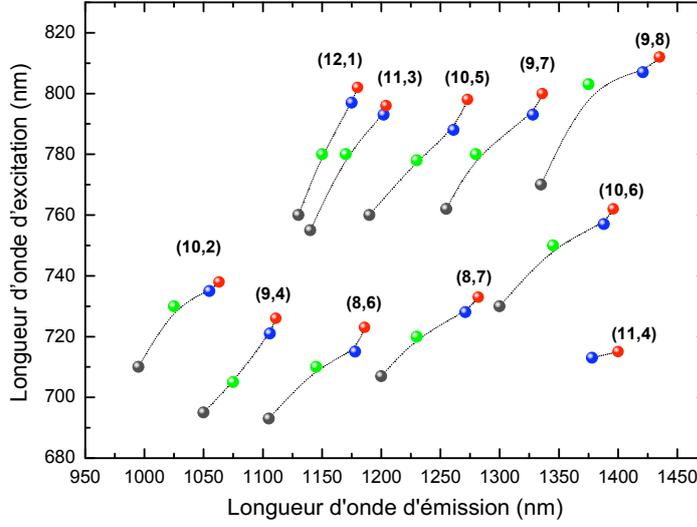


FIG. 3.2.4.: Cartographie de PL pour des nanotubes dispersés dans différents milieux : SWNTs suspendus dans le vide (gris), suspendus dans l'air (vert), en suspension dans une solution aqueuse (bleu), dans une matrice polymère solide (rouge).

être causés soit par des contraintes mécaniques  $\Delta E_{ii}^{contrainte}$ , soit par une variation de l'écrantage diélectrique  $\Delta E_{ii}^{diélectrique}$  (cf 2.5.2). Le décalage global peut donc s'écrire :

$$\Delta E_{ii}^{global} = \Delta E_{ii}^{contrainte} + \Delta E_{ii}^{diélectrique} \quad (3.2.1)$$

avec [132]

$$\Delta E_{ii}^{contrainte} = (-1)^{i+1} (-1)^{k+1} .3t_0 .(1 + \nu) \cos(3\theta) .\varepsilon \quad (3.2.2)$$

et [13]

$$\Delta E_{ii}^{diélectrique} = \frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} (\alpha E_b - \beta E_s) \quad (3.2.3)$$

où  $\varepsilon$  est la constante diélectrique,  $\alpha$  et  $\beta$  deux nombres réels,  $E_s$  l'énergie propre de l'exciton,  $E_b$  l'énergie de liaison de l'exciton.

#### 3.2.3.2. La contribution mécanique

**Décorrélation des contributions mécanique et diélectrique** La problématique a donc été la suivante : Comment différencier les contributions de ces deux effets ? Y a t'il une différence dans l'évolution de chaque contribution en fonction des surfactants (SDS ou ADN), de la matrice polymère (gélatine, PVA) ?

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

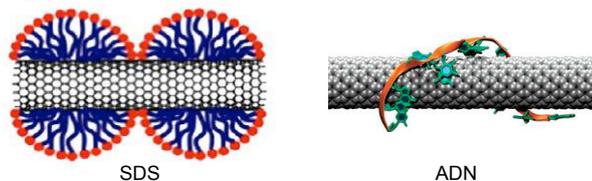


FIG. 3.2.5.: Comparaison de l'adsorption du SDS et de l'ADN dénaturé à la surface du nanotube de carbone.[52] [122]

Pour répondre à ces questions, j'ai réalisé et étudié la photoluminescence des systèmes décrits dans le tableau 3.2.2. Le choix a été porté sur deux surfactants moléculairement très différents, le SDS (Sodium Dodecyl Sulfate) et l'ADN dénaturé. Le premier interagit avec le nanotube en formant une micelle (interaction hydrophile/hydrophobe)[122] tandis que le second, en forme d'hélice, s'enroule autour du nanotube également par une interaction de type hydrophile/hydrophobe mais ne forme pas de micelle [52] (fig 3.2.5).

Ces deux surfactants ont pour solvant l'eau désionisée, de constante diélectrique  $\varepsilon_{H_2O} = 80$  à température ambiante. Une partie de ces suspensions a été mélangée dans deux matrices polymères liquides différentes, gélatine et PVA. Des portions de ces composites liquides ont été déposées sur des lames de verre par spin coating pour former des couches minces solides. Pour ces 10 systèmes (cf. 3.2.2), une cartographie de photoluminescence a été effectuée pour suivre l'évolution spectrale des pics d'émission.

La figure 3.2.6 explique la méthode retenue pour mesurer les décalages spectraux de chaque chiralité. Les deux cartographies de luminescence permettent de comparer la position du pic de photoluminescence d'une chiralité pour deux environnements différents. Elles permettent de définir une longueur d'onde d'excitation pour laquelle les nanotubes luminescent dans les deux environnements (figure 3.2.6a). La superposition des deux spectres de photoluminescence à cette longueur d'onde permet de mesurer précisément le décalage en longueur d'onde pour l'émission (figure 3.2.6b).

On limitera l'étude à  $E_{11}$ <sup>3</sup> puisque la résolution du laser excitant ne permet pas d'avoir une précision suffisante pour mesurer les décalages de  $E_{22}$ .

La première comparaison intersystème concerne les échantillons (A) et (C) (cf tableau 3.2.2), c'est-à-dire l'observation du décalage spectral pour  $E_{11}$  lorsque les nanotubes passent d'un milieu liquide à un milieu solide. Le décalage spectral de chaque chiralité est mesuré et représenté en fonction du paramètre  $(1)^{k+1} \cos(3\theta)$  (cf. 2.5.4) sur la figure 3.2.7. Ce paramètre est choisi puisqu'il intervient dans l'équation 3.2.2 liant la contrainte mécanique  $\varepsilon$  à  $\Delta E_{ii}^{contrainte}$ . Les trois figures 3.2.7a,b,c représentent le décalage des nanotubes dans trois environnements (respectivement gélatine solide, PVA

<sup>3</sup>Cependant la validité de l'observation de décalages liés aux contraintes mécaniques a bien été vérifiée. (pente inversée des  $\Delta_{(n,m)} = f((1)^{k+1} \cos(3\theta))$  pour  $E_{11}$  et  $E_{22}$  (cf 2.5.4))

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

(A) suspension	(B) composite liquide	(C) composite solide
SWNTs SDS - H <sub>2</sub> O Référence	SWNTs - SDS - H <sub>2</sub> O matrice gelatine	SWNTs – SDS matrice gelatine
	SWNTs - SDS - H <sub>2</sub> O matrice PVA	SWNTs – SDS matrice PVA
SWNTs SDS - H <sub>2</sub> O Référence	SWNTs - ADN - H <sub>2</sub> O matrice gelatine	SWNTs - ADN matrice gelatine
	SWNTs - ADN - H <sub>2</sub> O matrice PVA	SWNTs - ADN matrice PVA

TAB. 3.2.2.: Récapitulatif des échantillons fabriqués et analysés en photoluminescence. Les échantillons de référence sont les suspensions de SWNTs notées (A).

solide pour deux surfactants). On observe que quel que soit le surfactant et le polymère utilisés, chaque chiralité répond de façon différente au changement d’environnement. Par exemple, le nanotube de paramètre  $(1)^{k+1} \cos(3\theta) = -0.2$  a un décalage plus important de 10 nm que celui du nanotube pour lequel  $(1)^{k+1} \cos(3\theta) = 0.8$ . Cette pente formée par l’ensemble des chiralités est proportionnelle à la contrainte mécanique exercée sur les nanotubes. La figure 3.2.7 montre que la valeur de cette pente est sensiblement la même pour toutes les couches minces considérées, ce qui signifie que la gélatine et le PVA exercent une contrainte à peu près identique sur les nanotubes de carbone.

D’après le modèle de Yang [132], les nanotubes ayant un paramètre  $(1)^{k+1} \cos(3\theta)$  proche de zéro (“quasi” armchair) ne devraient pas présenter de décalage sous contrainte mécanique uniaxiale<sup>4</sup>. Or on mesure un décalage d’environ 10-20 nm pour ces nanotubes de carbone dans la gélatine. En reprenant l’équation 3.2.1 et en supposant  $\Delta E_{11,\theta \sim 1}^{contrainte} = 0$ , on comprend que cet “off set” pourrait être relié directement à la contribution diélectrique du milieu. Mais de manière rigoureuse, un mélange de contribution diélectrique et de contraintes mécaniques minoritaires peut être considéré, générant un léger décalage pour les chiralités ayant un  $(1)^{k+1} \cos(3\theta)$  quasiment nul. Ces contraintes non uniaxiales seraient par exemple de la torsion ou de la flexion.[132]

Les valeurs de  $\Delta E_{11}^{diélectrique}$  en fonction du polymère et du surfactant sont mesurées et discutées dans la section 3.2.3.3.

La même comparaison réalisée sur les mêmes composites, mais conservés sous forme liquide (échantillons (A) et (B) (cf tableau 3.2.2)) montre cette fois-ci que les décalages spectraux sont constants quelle que soit la chiralité considérée (figure 3.2.8). En rappelant

<sup>4</sup>Les contraintes dans les nanotubes les plus importantes et les plus rapportées dans les études sur le sujet sont les contraintes uniaxiales. Dans notre cas, le signe de la pente et la réponse des chiralités en fonction de  $(1)^{k+1} \cos(3\theta)$  révèlent aussi des contraintes uniaxiales.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

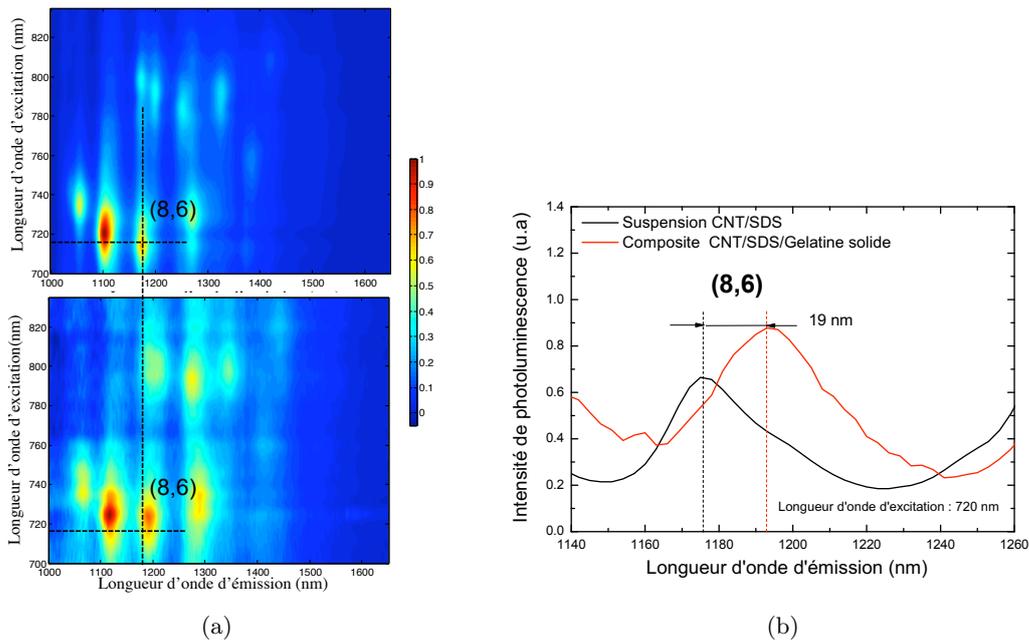


FIG. 3.2.6.: Méthode de mesure des décalages spectraux des pics de photoluminescence des nanotubes de carbone. (a) Superposition des cartes de photoluminescence pour deux environnements. (haut) : SWNTs en suspension dans un liquide. (bas) : SWNTs insérés dans une couche mince de gélatine solide. (b) Spectres de photoluminescence de la suspension et de la gélatine excités à 720nm, longueur d'onde définie en (a). Le décalage spectral de l'émission est alors mesuré précisément avec une résolution de 2 nm.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

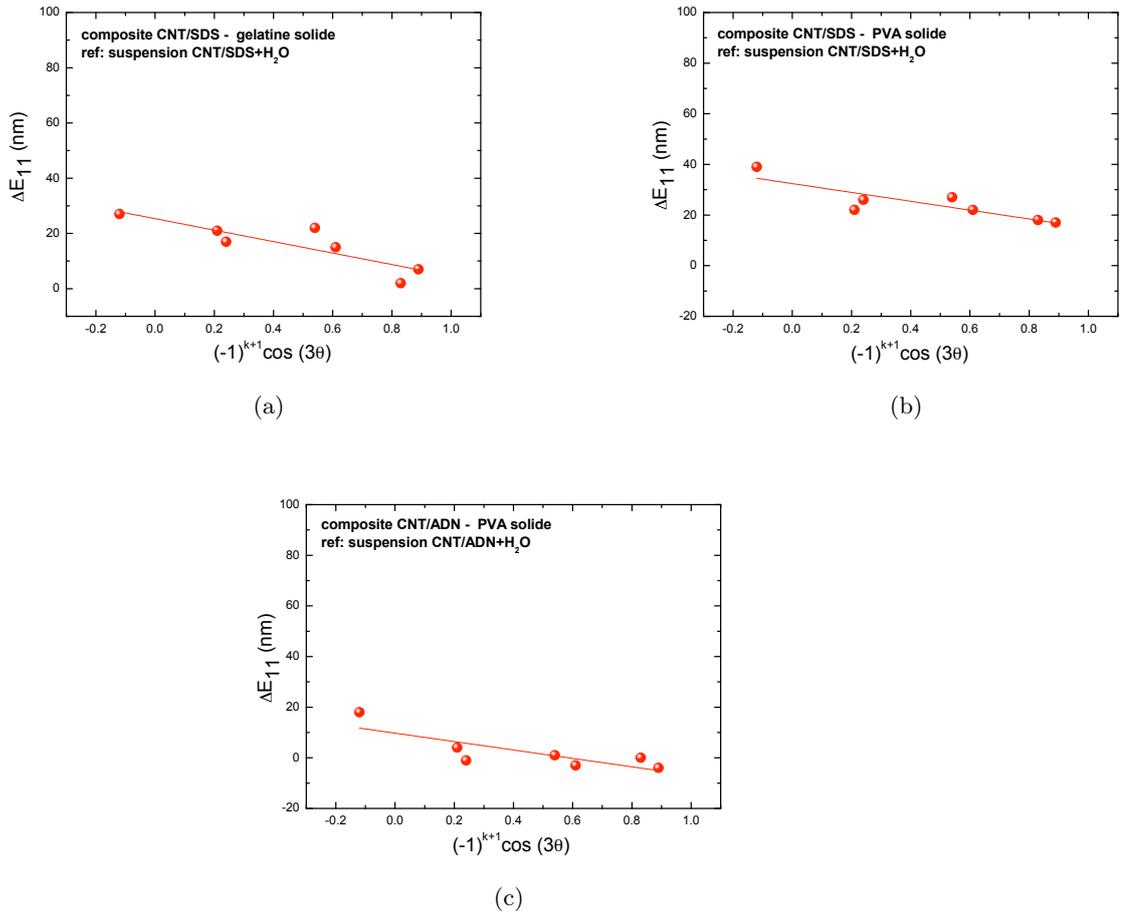


FIG. 3.2.7.: Décalage spectral de la longueur d'émission  $\Delta E_{11}$  pour différentes chiralités de nanotubes en couches minces solides par rapport aux mêmes chiralités en suspension. (a) CNT/SDS dans la gélatine, (b) CNT/SDS dans le PVA, (c) CNT/ADN dans le PVA. Pour chaque environnement, les décalages spectraux sont tracés en fonction du paramètre  $(-1)^{k+1} \cos(3\theta)$ . De cette façon les pentes observées sont proportionnelles à la contrainte mécanique subie par les nanotubes de carbone.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

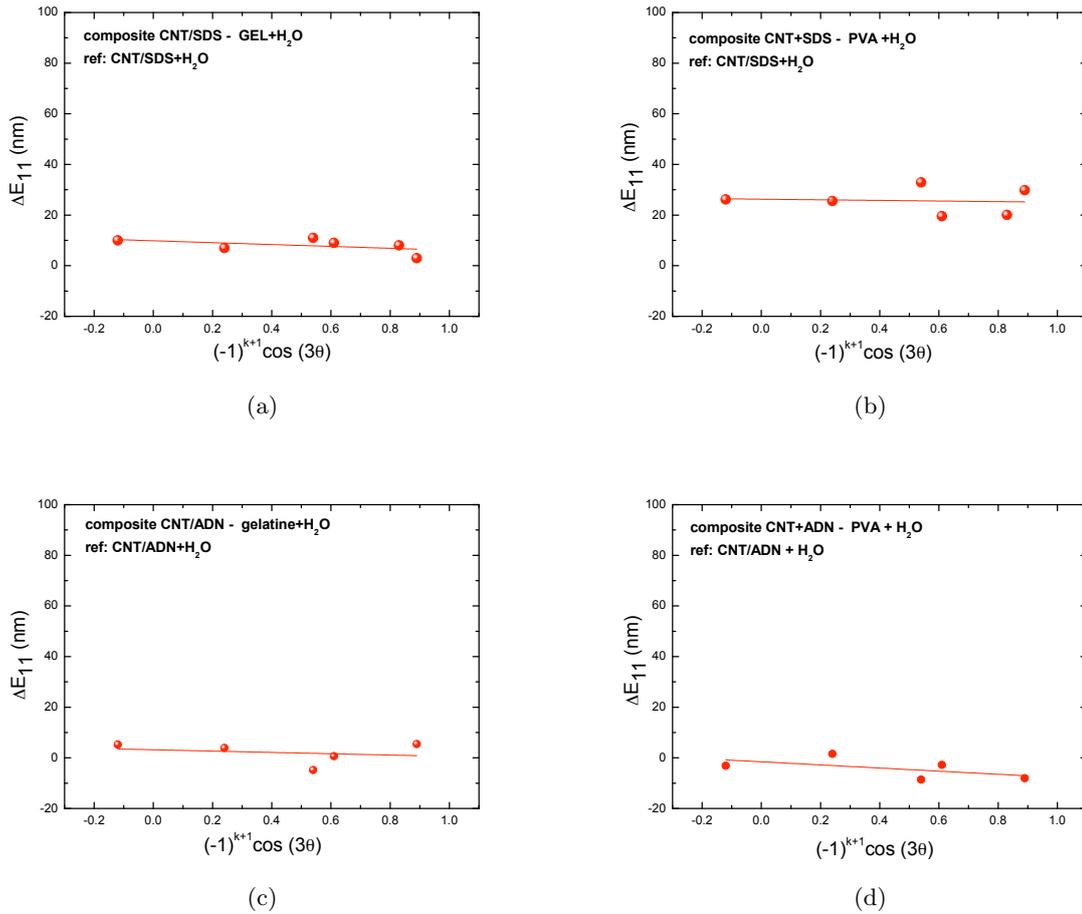


FIG. 3.2.8.: Décalages spectraux de composites humides (B) par rapport aux suspensions (A) en fonction du paramètre structurel  $(-1)^{k+1} \cos(3\theta)$ . (a) composite CNTs/SDS/GEL, (b) composite CNTs/SDS/PVA, (c) composite CNTs/ADN/GEL, (d) CNTs/ADN/PVA. On remarque un décalage vers le rouge pour les deux composites humides avec du SDS et un décalage nul pour les deux composites humides avec de l'ADN.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

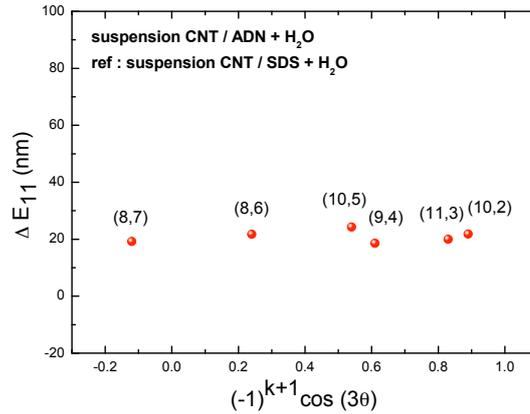


FIG. 3.2.9.: Décalage spectral de  $E_{11}$  entre une suspension de référence CNTs/SDS et une suspension de référence CNTs/ADN pour 6 chiralités en fonction du paramètre structurel  $(-1)^{k+1} \cos(3\theta)$ . Tous les SWNTs présentent un décalage vers le rouge d'environ 20 nm.

que dans ces systèmes liquides le polymère n'exerce pas de contrainte sur les nanotubes, on peut conclure que la valeur du décalage est reliée directement à l'environnement diélectrique.

Le décalage spectral de la luminescence des nanotubes est causé par deux phénomènes, mécanique et diélectrique. Ces deux expériences ont montré qu'en jouant sur l'environnement des CNTs, il était possible de décorréler ces deux contributions et donc de mieux comprendre le rôle de chacun d'entre eux.

**Cas particulier de l'ADN** Il est aussi possible de répondre à une question relative à l'influence mécanique du surfactant sur les nanotubes : La structure hélicoïdale de l'ADN exerce-t-elle une contrainte spécifique sur les nanotubes de carbone ?

La figure 3.2.9 rassemble les décalages spectraux entre les nanotubes de la suspension (A,SDS) et de la suspension (A,ADN), tracés en fonction du paramètre  $(-1)^{k+1} \cos(3\theta)$ . On observe un décalage d'environ 20 nm vers le rouge entre le SDS et l'ADN, quelle que soit la chiralité considérée. Cela indique que l'ADN n'induit pas de contraintes mécaniques supplémentaires par rapport au SDS. L'origine des 20 nm de décalage est donc liée à un phénomène diélectrique présent avec l'ADN et pas avec le SDS, plus précisément une augmentation importante de la constante diélectrique avec l'ADN.

L'analyse et la discussion qui vont suivre proposeront une interprétation englobant cette particularité entre les deux surfactants.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

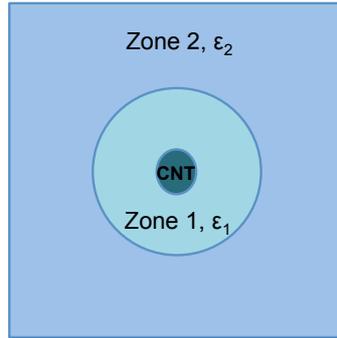


FIG. 3.2.10.: Schématisation du système diélectrique autour du nanotube de carbone. La première couronne (zone 1) comprend majoritairement le surfactant. La seconde (zone 2) est composée soit du solvant ( $\varepsilon_{H_2O} \sim 80$ ) (A), soit d'un mélange de solvant et de polymère ( $\varepsilon_{polymère} \sim 2$ ) (B), soit essentiellement de polymère (C).

#### 3.2.3.3. Contribution diélectrique. Rôle du surfactant et de la matrice polymère dans l'écrantage diélectrique.

Dans les paragraphes précédents, j'ai montré qu'il était possible de décorrélérer les contributions mécaniques et diélectriques. On va donc maintenant approfondir le rôle exact du surfactant et de la matrice polymère dans l'écrantage diélectrique des nanotubes. Pour étudier cette problématique, j'ai décidé de diviser l'environnement diélectrique des nanotubes en deux zones concentriques, comme le montre la figure 3.2.10. La zone 1 définit l'environnement proche du nanotube de carbone, soit une enveloppe de 10 - 15 nanomètres d'épaisseur ce qui correspond à la gaine du surfactant en moyenne. Elle est caractérisée par une constante diélectrique effective  $\varepsilon_1^{eff}$ . Le reste de l'environnement est réuni dans la zone 2, caractérisée par une constante diélectrique effective  $\varepsilon_2^{eff}$  qui est celle de la solution ou de la matrice solide.

Les trois questions qui se posent sont donc les suivantes :

1. Quelle est l'influence diélectrique de la zone 1 sur l'émission des nanotubes de carbone ?
2. Quelle est l'influence diélectrique de la zone 2 sur l'émission des nanotubes de carbone ?
3. Est-ce-que les nanotubes réagissent de la même façon lorsqu'ils sont enrobés de SDS ou d'ADN ?

La figure 3.2.9 rassemble les décalages spectraux entre les nanotubes de la suspension SDS et de la suspension ADN, tracés en fonction du paramètre  $(1)^{k+1} \cos(3\theta)$ . Comme je l'ai montré dans la section précédente, les 20 nm de décalage viennent de l'environnement diélectrique des nanotubes. 20 nm représente une variation importante au regard

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

du simple changement de nature diélectrique du surfactant dans la zone 1<sup>5</sup>. Pour les suspensions SDS et ADN, les valeurs de  $\varepsilon_2^{eff}$  et de  $\varepsilon_1^{eff}$  sont à peu près identiques dans les deux cas, et comme le solvant est le même, la seule différence qui permette d'expliquer ce décalage important vient de la nature de l'interaction entre les nanotubes et le surfactant. L'adsorption du SDS est basée sur une interaction hydrophile/hydrophobe menant à une structure micellaire, le nanotube étant lié aux parties hydrophobes (cf. 2.2.1). D'une certaine manière, l'eau est exclue de la gaine surfactant/nanotube. Avec son enroulement hélicoïdal, on peut supposer par contre que l'ADN, bien que son adsorption soit aussi liée à une interaction hydrophile/hydrophobe, ne forme pas de gaine en s'enroulant autour du nanotube. Il n'empêcherait donc pas l'eau d'être en contact avec le nanotube. La conclusion est que même si les deux surfactants ont une constante diélectrique semblable, la constante diélectrique effective  $\varepsilon_2^{eff}$  est différente pour la zone 1 suivant qu'il y a de l'ADN ou du SDS. Dans le cas de l'ADN, la zone 1 est composée d'eau et d'ADN ce qui donne une constante diélectrique comparable à celle de la zone 2.

$$\varepsilon_{2/ADN}^{eff} = \varepsilon_{1/ADN}^{eff} \sim \varepsilon_{2/SDS}^{eff} \gg \varepsilon_{1/SDS}^{eff}$$

Les 20 nm sont donc directement reliés à la différence  $\varepsilon_{1/ADN}^{eff} - \varepsilon_{1/SDS}^{eff} \sim 40$

Quelle est maintenant l'influence diélectrique de la zone 2 sur l'émission des nanotubes ?

Pour pouvoir y répondre, je décide de comparer les décalages spectraux des composites liquides (B) et solides (C) par rapport aux suspensions liquides (figures 3.2.8 et 3.2.7). Les constantes diélectriques dans la zone 2 pour les échantillons B et C sont différentes. Dans le composite liquide on a un mélange d'eau et de polymère ce qui génère une constante diélectrique estimée à  $\varepsilon_{polymère} \sim 40$  largement supérieure à celle du composite solide où il n'y a que du polymère  $\varepsilon_{polymère} \sim 2^6$ .

Les figures 3.2.8 et 3.2.7 montrent que les décalages spectraux dans une matrice solide et dans les composites liquides (au niveau des  $(1)^{k+1} \cos(3\theta) \sim 0$ ) sont sensiblement les mêmes<sup>7</sup>. Cela signifie que le nanotube est peu affecté par l'environnement de la zone 2 et qu'il ne "voit" que l'environnement diélectrique de son environnement direct (zone 1).

Si on regarde maintenant les décalages spectraux entre une suspension et un composite humide (fig 3.2.8), on note un décalage vers le rouge des longueurs d'onde d'émission pour les systèmes avec le SDS, et pas de décalage pour les systèmes avec l'ADN. Or la constante diélectrique diminuant entre les solutions et le polymère liquide, on devrait

<sup>5</sup>On peut considérer que les constantes diélectriques des deux surfactants sont du même ordre de grandeur devant la constante diélectrique de l'eau.

<sup>6</sup>La valeur des constantes diélectriques de l'eau et du polymère sont légèrement différentes aux longueurs d'onde de luminescence des nanotubes mais l'ordre de grandeur est le même.

<sup>7</sup>Les légères différences seront discutées plus loin

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

avoir plutôt un décalage vers le bleu pour l'émission. Cela peut paraître contradictoire avec les résultats théoriques. En réalité, il est possible d'expliquer ce comportement en s'intéressant une nouvelle fois à l'interaction nanotube/surfactant/solvant. Dans le cas de l'ADN, on a montré que le surfactant n'empêchait pas le contact entre l'eau et le nanotube : le décalage vers le rouge est donc maximal dès la suspension. Dans le cas du SDS, le nanotube est protégé de l'eau par les micelles hydrophobes. Par contre lorsqu'on change le ratio SDS/eau par l'ajout de polymère, on peut penser que cela provoque une diminution de l'interaction hydrophobe d'une part et une concurrence d'adsorption entre le polymère et le surfactant d'autre part. Les équilibres d'adsorption micellaire sont perturbés. La conséquence est que le nanotube de carbone voit augmenter sa probabilité d'être en contact avec de l'eau. Lorsqu'on évolue vers le composite solide, l'interaction hydrophile/hydrophobe devient quasi nulle si bien que la probabilité d'avoir du SDS ou du polymère hydraté à la surface du nanotube est simplement définie par la proportion de SDS et de polymère dans le composite. On observera donc un décalage vers le rouge plutôt qu'un décalage vers le bleu lors du passage composite liquide/solide.

On peut aussi remarquer que ce décalage vers le rouge lié au changement d'équilibre de l'adsorption au niveau des nanotubes est légèrement différent pour la gélatine et le PVA avec du SDS. Cette différence est cohérente avec ce qui vient d'être dit : la composition moléculaire de la gélatine et du PVA est différente. Cela peut provoquer une différence entre concurrence d'adsorption avec le SDS et le polymère et donc une différence dans la variation de  $\varepsilon_1^{eff}$  lors du passage solution vers composite liquide.

**Conclusion intermédiaire** Cette étude de la photoluminescence des nanotubes de carbone dispersés dans différents systèmes surfactant/matrice polymère a permis une meilleure compréhension de l'influence des paramètres susceptibles de modifier les propriétés spectrales de la luminescence. Un ensemble de mesures de luminescence permet de décorréler les contributions mécaniques et diélectriques dans le décalage spectral global. En comparant l'évolution de la longueur d'onde d'émission des CNTs dans des environnements choisis (liquide/solide), il est possible d'avoir un éclairage sur le rôle diélectrique et mécanique de l'environnement sur les nanotubes dont voici le résumé :

Un composite solide génère des contraintes mécaniques sur les nanotubes, contrairement à un composite liquide où le décalage du pic d'émission est généré seulement par l'environnement diélectrique. Dans le cas solide, il n'a pas été remarqué de variations de contraintes entre les deux polymères utilisés (gélatine et PVA).

Il a été montré que l'environnement diélectrique influant sur le nanotube était probablement réduit à une zone de quelques dizaines de nanomètres autour du nanotube. Dans cette zone, une augmentation de la constante diélectrique effective génère un déca-

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

lage vers le rouge de la longueur d'onde d'émission. Il a été constaté que cette constante diélectrique effective est fortement liée à la nature du mécanisme d'adsorption du surfactant à la surface du nanotube ainsi qu'à l'interaction du surfactant avec les autres éléments du composite (solvant, polymère).

Après avoir mieux compris le rôle mécanique et diélectrique de l'environnement des nanotubes, il est nécessaire d'étudier le rôle des impuretés et des nanotubes métalliques sur l'émission des s-SWNTs.

### 3.3. Rôle des impuretés et des m-SWNTs sur l'émission des SWNTs

Dans la section précédente, il a été discuté de la position des pics de photoluminescence des SWNTs en fonction de leur environnement. Il a été souligné l'importance de l'environnement direct des CNTs sur l'évolution spectrale de l'émission. Dans la continuité de cette étude, j'ai étudié l'intensité de la luminescence des nanotubes de carbone en fonction des impuretés et des m-SWNTs.

Seuls les nanotubes de carbone semiconducteurs ont la capacité d'émettre de la lumière. Or dans un échantillon de nanotubes de carbone issus directement de synthèse, on ne recense pas que des nanotubes semiconducteurs (s-SWNTs). En effet, on trouve aussi des particules catalytiques et du carbone amorphe, ainsi que des nanotubes de carbone métalliques (m-SWNT). La question à laquelle cette section va répondre est : quelle est l'influence de ces composés sur les propriétés de photoluminescence des nanotubes de carbone ?

L'objectif est donc d'éliminer progressivement tout ce qui n'est pas "s-SWNTs" dans les échantillons. En collaboration avec Nicolas Izard à l'AIST de Tsukuba au Japon, j'ai réalisé des échantillons où les nanotubes semiconducteurs ont été progressivement extraits. La méthode d'extraction utilisée est basée sur le procédé d'ultracentrifugation sélective d'un mélange de nanotubes et de PFO décrit en 2.3.2.3 [88, 51, 35]. Les différents échantillons ont ensuite été caractérisés optiquement pour étudier l'évolution des propriétés optiques des s-SWNTs et en particulier la photoluminescence.

#### 3.3.1. Purification et extraction des nanotubes semi-conducteurs

L'extraction des nanotubes semiconducteurs est basée sur un polymère aromatique, le poly(9,9-dioctylfluorene, 2,7-dyl), nommé "PFO" (cf 2.3.2.3). Ce polymère a la particularité d'avoir une interaction très forte avec certaines chiralités semiconductrices et très peu d'affinité avec les autres nanotubes, semiconducteurs ou métalliques. La méthode d'extraction comporte deux grandes étapes. La première consiste à disperser les

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

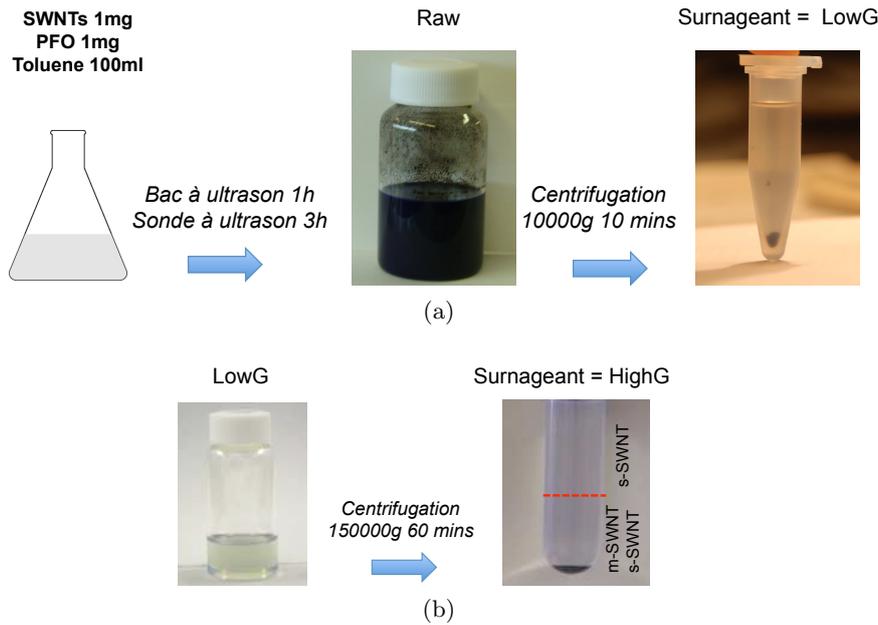


FIG. 3.3.1.: (a) Dispersion des SWNTs dans le toluène et le PFO par ultrasons (1h de bac à ultrason et 3h de sonde à ultrason refroidie). Echantillon nommé “Raw” Ce mélange est ensuite centrifugé à 10000g pour séparer les nanotubes individualisés des faisceaux restant et des impuretés carbonées et métalliques. Le surnageant prélevé est nommé “LowG”. (b) L’échantillon LowG est ensuite ultracentrifugé à 150000g pendant une heure pour séparer les s-SWNTs et les m-SWNTs

nanotubes dans un mélange de PFO et de toluène. Comme le PFO n’est pas capable de casser les faisceaux de nanotubes, il faut utiliser les ultrasons. La seconde étape est l’extraction par différentes vitesses de centrifugation.

Une suspension de nanotubes semiconducteurs hautement purifiés est réalisée de la façon suivante : 1 mg de nanotubes HiPCO bruts est mélangé à 1mg de PFO dans 100 ml de toluène pur à 99.95%. Le mélange est placé dans le bac à ultrason pendant 2h, puis sous la sonde à ultrason intermittente pendant 1h (1s toute les 5s à 60W). Le mélange doit être refroidi avec de l’eau pendant cette dernière étape de façon à limiter l’évaporation du toluène, très volatil. La sonde à ultrason endommage plus la structure des SWNTs que le bac à ultrason ; c’est pour cette raison qu’on limite le temps passé sous sonde en faisant une première dispersion au bac à ultrason. Le mélange stable devient noir et homogène, signe d’une bonne dispersion des nanotubes. Il est également bleuté, caractéristique de la luminescence du PFO pour une excitation dans l’UV-visible (figure 3.3.1). Cet échantillon est appelé “Raw” dans la suite.

Ce mélange est alors centrifugé une première fois à 10000g pendant 10 minutes pour éliminer les impuretés et les faisceaux non désaggrégés ainsi qu’amorcer un premier tri s-SWNT/m-SWNT. 70% du surnageant est récupéré et labélisé échantillon “LowG”

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère



(a)

FIG. 3.3.2.: Culots et rotor utilisés pour l'étape d'ultracentrifugation à 150000g. Les culots doivent être remplis avec précision pour équilibrer le rotor.

(figure 3.3.1a).

L'extraction des nanotubes semiconducteurs est réalisée à l'aide d'une deuxième centrifugation à ultra haute vitesse (Centrifugeuse Hitachi CS100GKL). La solution LowG est placée dans des tubes à essai en verre qui sont eux-mêmes introduits dans les culots du rotor présentés sur la figure 3.3.2a. Chaque tube à essai est rempli sur une microbalance de façon à équilibrer parfaitement le rotor. Pour ce type de centrifugation, les culots ne sont pas fixes dans le rotor mais suspendus, de façon à ce qu'ils puissent se placer progressivement à l'horizontale lorsque la vitesse de rotation augmente. Les nanotubes sont alors centrifugés à 150000g pendant 1h. La figure 3.3.1b montre les photos de la solution avant et après la deuxième centrifugation. 40% du surnageant final est recueilli pour former les échantillons labélisés "HighG".

Les solutions HighG, LowG et Raw sont ensuite utilisées pour fabriquer des couches minces par drop casting ou spin coating. Le ratio entre PFO/nanotubes et le solvant étant très grand, ces solutions ont une viscosité très faible et l'épaisseur de couches minces ne dépasse pas 300 nm. Pour augmenter leur viscosité, ces solutions sont placées dans un évaporateur rotatif qui permet de contrôler la quantité de solvant sans changer la quantité de nanotubes.

#### 3.3.2. Evaluation optique de l'efficacité de l'extraction des s-SWNTs

Les trois échantillons "Raw", "LowG" et "HighG" possèdent chacun un ratio en s-SWNTs différent. L'étude des propriétés optiques de ces trois échantillons nécessite une estimation du degré de pureté en nanotubes semiconducteurs. Deux techniques de caractérisation ont été mises en place pour déterminer l'efficacité de l'extraction des s-SWNTs : l'étude du spectre d'absorption et l'étude du spectre Raman. En effet les énergies des transitions optiques et la position des pics Raman sont différentes chez les m-SWNTs et s-SWNTs (cf 1.2.2 et 1.1.3).

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

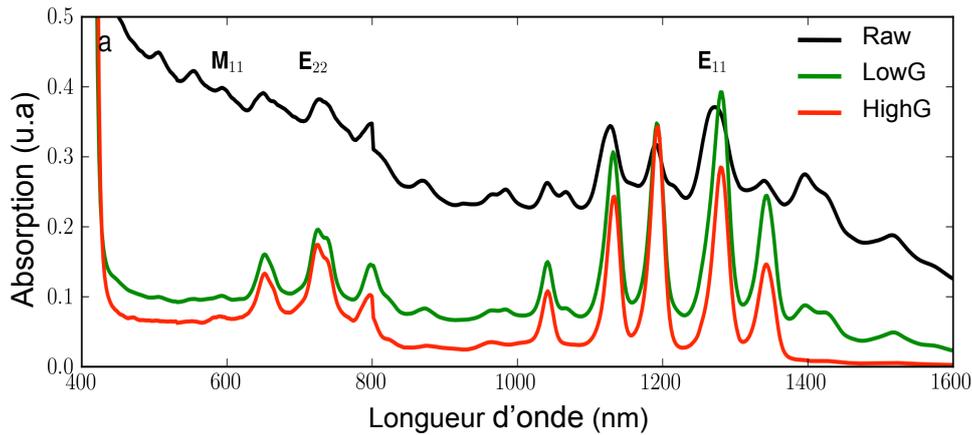


FIG. 3.3.3.: Spectres d'absorption de nanotubes de carbone HiPCO dispersés dans du PFO/toluène pour trois degrés de pureté en s-SWNTs : (noir) échantillon Raw. (vert) échantillon LowG. (rouge) échantillon HighG. Les origines des pics d'absorption sont indiquées :  $M_{11}$  pour les m-SWNTs et  $E_{11}, E_{22}$  pour les s-SWNTs (cf 1.2.2). Mesures réalisées à l'AIST.

Ces caractérisations ont été réalisées à l'AIST par Nicolas Izard.

La figure 3.3.3 montre la superposition des spectres d'absorption des trois échantillons Raw, LowG et HighG en solution. Les mesures ont été réalisées avec un spectrophotomètre Shimadzu UV-3600. Sur le spectre de l'échantillon Raw, on reconnaît les groupes de pics d'absorption des m-SWNTs (500 nm - 600 nm) ainsi que les pics d'absorption associés aux transitions  $E_{11}$  (700 nm - 850 nm) et  $E_{22}$  (1000 nm - 1400 nm) des s-SWNTs. Ce spectre est cohérent avec celui publié par Nish et al. [88] où les nanotubes sont aussi dispersés dans un mélange de PFO et de toluène.

Trois principaux changements sont à noter entre les spectres Raw et LowG :

- On observe une diminution importante du fond d'absorption. Cette évolution s'explique par la réduction importante des impuretés carbonées et métalliques mais aussi probablement par la disparition de faisceaux de nanotubes non individualisés lors de l'étape des ultrasons. (différence de couleur dans les échantillons Raw et LowG, figure 3.3.1a)
- Les pics d'absorption des s-SWNTs sont mieux définis, et plus étroits.
- Les pics d'absorption des m-SWNTs ont diminué d'intensité, ce qui signifie qu'une légère extraction des nanotubes semiconducteurs s'est produite lors de cette centrifugation.

Les évolutions des pics d'absorption sont intensifiées avec l'échantillon HighG. Les pics d'absorption des s-SWNTs sont encore mieux définis et le fond d'absorption diminue de 10% supplémentaire. On peut donc considérer que les nanotubes semiconducteurs ont été conservés dans le surnageant. Les impuretés carbonées ou métalliques ont complè-

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

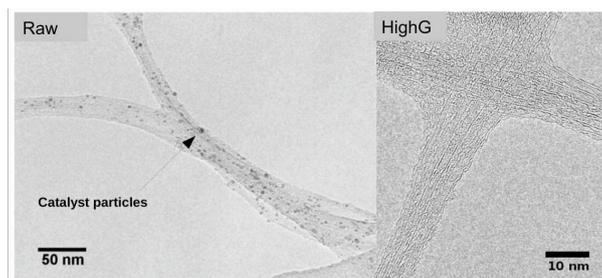


FIG. 3.3.4.: Image TEM des échantillons Raw et HighG

tement disparu. Pour appuyer cette affirmation, les nanotubes des échantillons Raw et HighG ont été imagés en TEM (figure 3.3.4). Pour les nanotubes Raw, on aperçoit une quantité non négligeable de particules accrochées à la surface des nanotubes. Par contre à l'issue de la première centrifugation, ces impuretés ont quasi disparu des échantillons HighG. On observe aussi que les pics d'absorption des nanotubes métalliques ont disparu dans le spectre HighG. Cependant il n'est pas possible d'affirmer qu'il n'y a plus de m-SWNTs dans l'échantillon. En effet les mesures d'absorption n'ont pas la sensibilité nécessaire pour mettre en évidence une faible fraction de nanotubes métalliques ( $< 1\%$ ). Par contre, cette mesure est rendu possible en spectroscopie Raman puisque les nanotubes de carbone sont résonnants en Raman. La sensibilité est alors suffisante pour voir une infime proportion de nanotubes métalliques ( $< 0.1\%$ ).

Les deux échantillons LowG et HighG ont donc été caractérisés en spectroscopie Raman avec avec deux longueurs d'onde d'excitation : 514 nm et 633 nm. Les modes RBM (radial breathing mode) et TM (tangential mode) (cf. 1.1.13) des nanotubes sont présentés dans la figure 3.3.5 pour ces deux couleurs. Les pics RBM centrés à  $180\text{ cm}^{-1}$  et  $260\text{ cm}^{-1}$  et observé dans l'échantillon LowG sont caractéristiques des s-SWNTs et m-SWNTs démontrent la présence de m-SWNTs et s-SWNTs dans cet échantillon. On obtient la même conclusion avec les modes TM de l'échantillon LowG avec l'observation de l'épaule du pic entre  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  qui est une signature habituelle des m-SWNTs (couplage électrons phonons dans les m-SWNTs) (cf. 1.1.3). En revanche les spectres RBM et TM sont très différents dans l'échantillon HighG. Dans le vert, on observe toujours le pic RBM lié au s-SWNT à  $180\text{ cm}^{-1}$ , mais le pic RBM lié aux m-SWNTs a complètement disparu, ainsi que l'épaule du pic en mode TM. Le même phénomène est constaté à 633 nm. Donc, aucune trace mesurable en Raman des nanotubes de carbone métalliques n'est observable. Ce résultat permet d'affirmer que l'échantillon HighG possède une pureté en s-SWNTs supérieure à 99.5%.

Les mesures Raman de ces deux échantillons sont donc cohérentes et complémentaires avec les mesures d'absorption décrites précédemment. L'étude permet donc d'estimer la composition des trois échantillons de la façon suivante :

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

- Raw : 33% de m-SWNT et 70 % de s-SWNTs (ratio d'une poudre commerciale)
- LowG : Environ 10% de m-SWNTs et 80% de s-SWNTs
- HighG : Moins de 1 % de m-SWNTs et plus de 99 % de s-SWNTs

#### 3.3.3. Etude de la sélectivité de l'extraction en (n,m)

Dans l'étude Raman, la centrifugation a révélé que le PFO avait une sélectivité forte entre s-SWNTs et m-SWNTs. Cette sélectivité est également observable en absorption mais plus difficile à quantifier. De plus le PFO n'a pas la même affinité avec tous les s-SWNT et en conséquence, toutes les chiralités semiconductrices ne sont pas extraites. Pour observer et quantifier ce phénomène, les cartographies de photoluminescence des trois échantillons (Raw, LowG et HighG) sont présentées dans la figure 3.3.7. La fenêtre d'observation est (710 nm - 840 nm) pour l'excitation et (1000 nm - 1600 nm) pour l'émission. Chaque pic de photoluminescence peut être attribué à une chiralité de nanotubes semiconducteurs comme nous l'avons vu au chapitre 1 et 2. Les chiralités présentes dans l'échantillon ne sont pas toutes comprises dans la fenêtre permise par le banc de mesure, comme le montre la figure 3.3.6 où sont superposés le spectre d'absorption des nanotubes avec les domaines de longueurs d'onde d'excitation possibles sur notre banc de caractérisation optique.

Dans l'échantillon Raw, 8 chiralités de nanotubes semiconducteurs sont détectées dans la fenêtre de mesure considérée. Ces nanotubes sont représentés sur le plan de graphène en figure 3.3.8. La distribution classique pour des nanotubes de type HiPCO est logiquement retrouvée. A chaque étape de centrifugation (figure 3.3.7b et 3.3.7c ), le nombre de chiralité diminue progressivement pour n'avoir finalement plus que deux types de nanotubes visibles dans l'échantillon HighG. La conservation des espèces de nanotubes n'est cependant pas aléatoire. Lors de la première centrifugation, on note la disparition des nanotubes (12,1), (11,3), (9,8) et (10,6). La particularité de ces nanotubes est d'avoir un angle chiral petit ( $\theta < 15^\circ$ ) ou d'avoir un grand diamètre supérieur à 1 nm. On note aussi que la chiralité (9,7) présente dans l'échantillon LowG, (angle chiral ( $\theta \sim 25.4^\circ$ ), diamètre ( $d \sim 1.03nm$ )), est éliminée lors de la seconde centrifugation.

Cette sélectivité est cohérente avec celle observée lors de la dispersion des SWNTs dans le PFO (sans ultracentrifugation) par Nish [88].

#### 3.3.4. Amélioration de la luminescence des nanotubes purifiés

Pour compléter l'étude des propriétés optiques des nanotubes avant et après extraction de s-SWNT, l'évolution de l'intensité de photoluminescence a été quantifiée. Pour pouvoir comparer l'intensité de la photoluminescence de chaque échantillon, il est nécessaire d'avoir la même quantité de nanotubes de même chiralité. Pour s'approcher au mieux

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

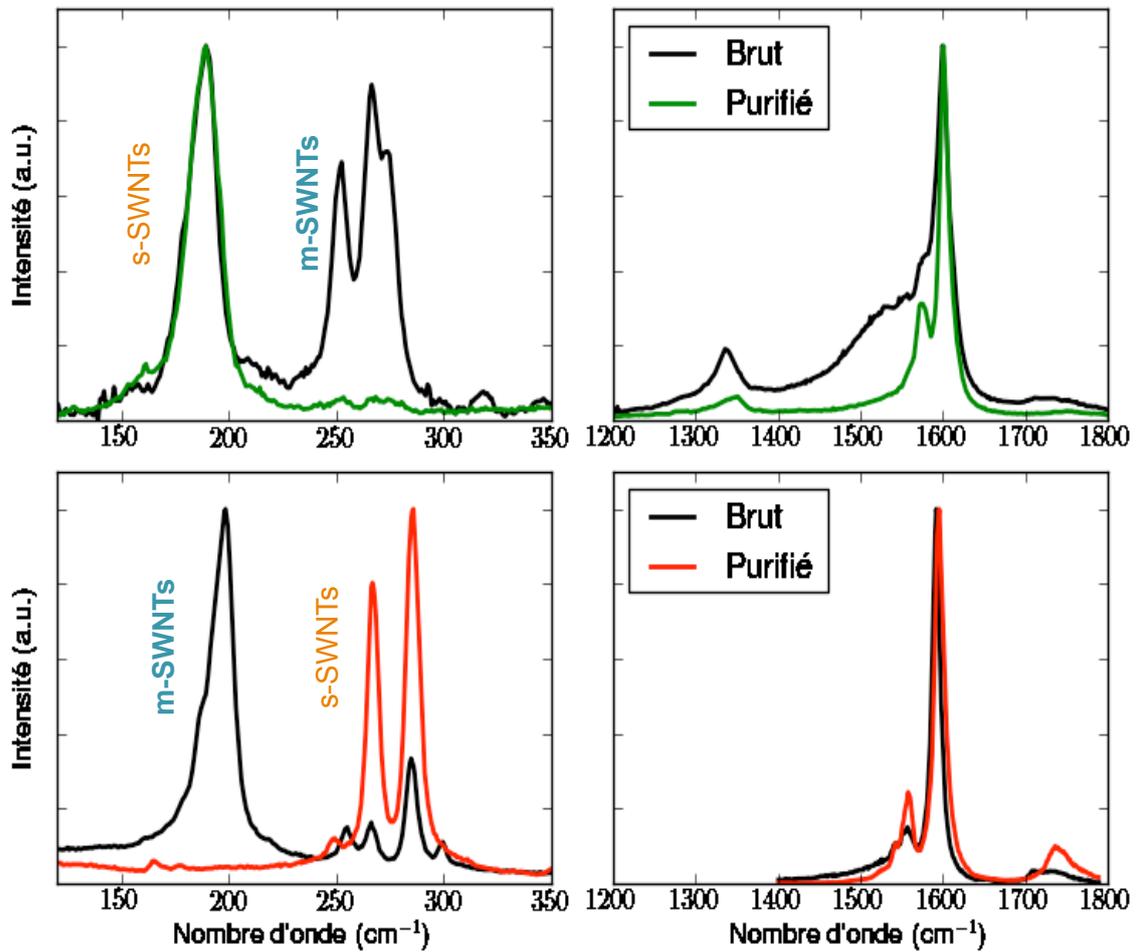


FIG. 3.3.5.: Spectres Raman pour deux longueurs d'onde d'excitation, 514 nm (A) et 633 nm (B) des échantillons LowG et HighG. Les modes RBM sont représentés à gauche avec les pics des s-SWNT centrés à  $180\text{ cm}^{-1}$  et des métalliques centrés à  $270\text{ cm}^{-1}$  dans le vert et inversement dans le rouge. Les modes TM sont représentés à droite avec le pic à  $1550\text{ cm}^{-1}$  associés aux s-SWNT et m-SWNTs. L'épaule du pic TM pour l'échantillon LowG est révélateur de la présence de m-SWNT. Mesures réalisées à l'AIST.

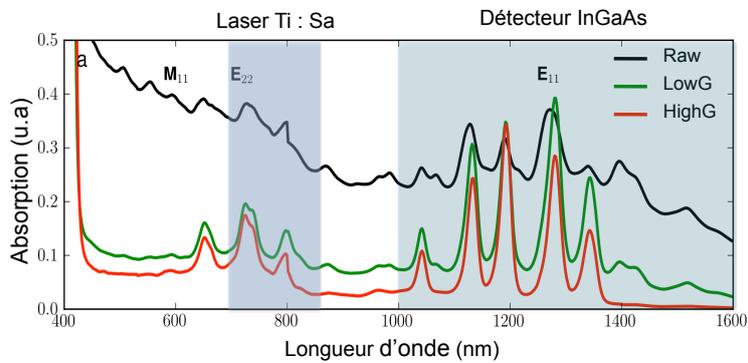


FIG. 3.3.6.: Superposition des domaines de longueur d'onde d'excitation et de détection avec les longueurs d'onde de transitions optiques des nanotubes de carbone.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

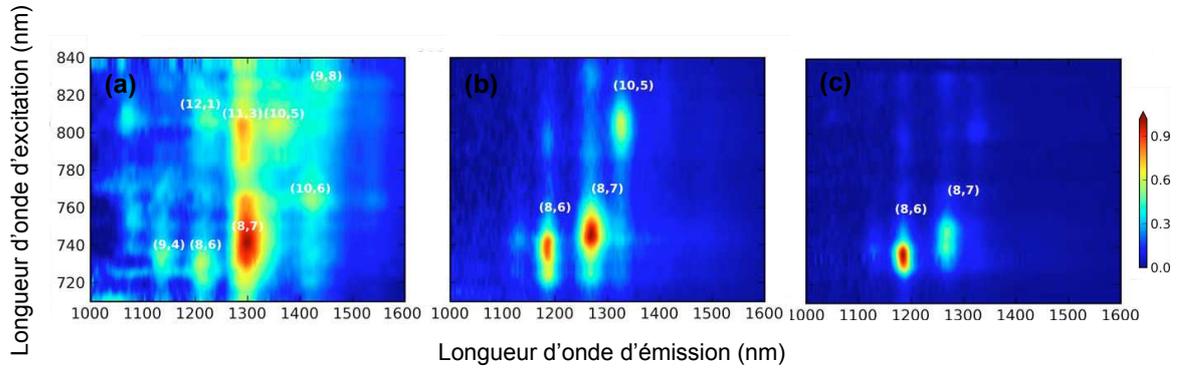


FIG. 3.3.7.: Cartographie de photoluminescence des échantillons Raw (a), LowG (b) et HighG (c). Chaque pic d'intensité représente l'émission des s-SWNTs de chiralités bien définies. Chaque cartographie a été normalisée par son propre maximum et effectuée dans les mêmes conditions expérimentales. L'évolution de la population en fonction de l'intensité d'extraction montre une affinité particulière du PFO avec les nanotubes (8,6) et (8,7) dans la fenêtre de mesure, c'est-à-dire avec les nanotubes de petit diamètre et d'angle chirale supérieur à  $27^\circ$ .

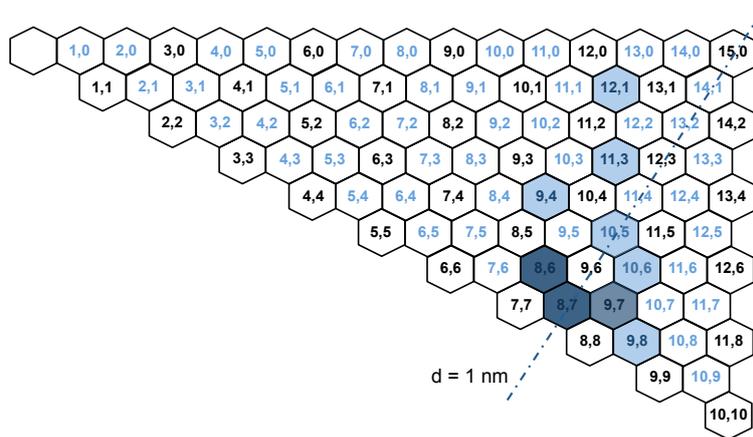


FIG. 3.3.8.: Carte de chiralité des nanotubes de carbone. Les s-SWNTs sont en bleu et les m-SWNTs en noir. Les nanotubes colorés sont présents dans les échantillons Raw (tous les colorés), LowG (bleu foncé et bleu intermédiaire) et HighG (bleu foncé). Le PFO sélectionne donc préférentiellement les nanotubes à fort angle chirale et de petit diamètre.

### 3. Les nanotubes insérés dans une matrice polymère

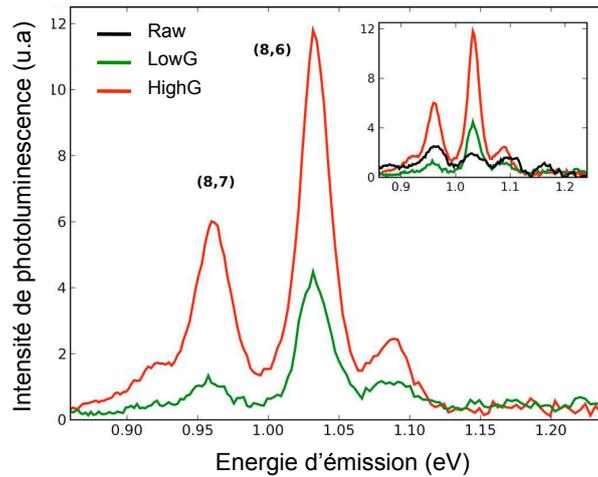


FIG. 3.3.9.: Comparaison des spectres de photoluminescence des échantillons Raw (noir) LowG (vert) et HighG (rouge). La concentration en nanotubes (8,6) est quasiment identique entre LowG et HighG et sensiblement la même entre Raw et LowG.

de cela, l'absorption des solutions a été ajustée de façon à avoir un pic d'absorption d'intensité équivalente (fig 3.3.3) pour le nanotube (8,6). Les mêmes paramètres de dépôt par spin coating ont été utilisés dans la fabrication des couches minces pour obtenir les mêmes épaisseurs (contrôlée par ellipsométrie spectroscopique). Les spectres de photoluminescence des échantillons Raw, LowG et HighG obtenus dans les mêmes conditions expérimentales sont superposés sur la figure 3.3.9.

On remarque que l'intensité de photoluminescence est augmentée d'un facteur 2 entre les échantillons Raw et LowG et d'un facteur 3 entre les échantillons LowG et HighG, soit en tout un facteur 6 pour le passage de l'échantillon Raw à l'échantillon HighG. Cette amélioration de photoluminescence est due principalement à deux facteurs directement liés à l'environnement des s-SWNTs. La première augmentation (Raw→LowG) est due à la baisse du fond d'absorption lors de la première centrifugation c'est-à-dire à la disparition du carbone amorphe et des nanoparticules métalliques ainsi que des gros faisceaux de nanotubes non dispersés. En effet toutes ces nanoparticules ne contribuent pas à la luminescence mais absorbe celle générée par les s-SWNTs. La seconde augmentation observée après la seconde centrifugation est liée à la disparition des nanotubes de carbone métalliques, en contact avec les nanotubes semiconducteurs dans de très petits faisceaux composés de deux ou trois nanotubes, et/ou en quasi contact localisés ou encore isolés mais contribuant au fond d'absorption. La diminution de ces centres non radiatifs pour les excitons à la surface des nanotubes de carbone semiconducteurs a conduit à une augmentation significative de la photoluminescence.

L'intensité de PL des autres chiralités ne peut pas être comparée parce que les concen-

trations en Raw, LowG et HighG sont différentes contrairement au nanotube (8,6).

### **Conclusion du chapitre 3**

Le chapitre 3 avait pour objectif d'étudier l'influence de l'environnement sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone semiconducteurs dispersés dans une matrice solide. Deux grandes familles de composés en contact avec les s-SWNTs luminescents ont été analysées. La première regroupe le polymère, le surfactant ainsi que le solvant. Les méthodes expérimentales mises en oeuvre dans cette étude sont basées sur l'analyse de la photoluminescence d'échantillons de nanotubes dont on fait varier la composition en polymère, solvant et surfactant. Les résultats ont souligné l'importance de l'environnement diélectrique directement en contact du nanotube sur son énergie d'émission. La constante diélectrique de cet environnement immédiat dépend de la nature des espèces chimiques qui le composent et notamment du type de surfactant enrobant le nanotube. Il a été montré qu'une simple modification de la quantité de solvant dans le composite pouvait affecter le mécanisme d'adsorption au niveau du nanotube par le surfactant et modifier la composition de l'environnement direct du nanotube.

La deuxième grande famille de composés en contact avec les nanotubes regroupe tout ce qui, en dehors des s-SWNT, compose un échantillon issu directement de la synthèse ; c'est-à-dire les nanoparticules métalliques et carbonées et les nanotubes métalliques. La méthode d'extraction basée sur l'ultracentrifugation des s-SWNTs a permis de montrer l'évolution de la photoluminescence avec la disparition progressive de ces impuretés. Il a été observé une nette amélioration des propriétés d'absorption et d'émission des nanotubes semiconducteurs, soulignant encore une fois l'importance de l'environnement sur les propriétés des CNTs. L'intensité de photoluminescence en particulier a été augmentée d'un facteur 6 entre un échantillon hautement purifié en nanotubes semiconducteurs et un échantillon brut.

Le composite s-SWNTs / PFO est donc maintenant un matériau fonctionnel fortement luminescent. La caractérisation plus avancée de la luminescence en excitation non linéaire présentée dans le chapitre suivant mènera à l'observation de gain optique. Cette observation ouvre la voie vers des applications en photonique et optoélectronique.

## 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

Le contrôle de l'environnement des nanotubes par la méthode d'extraction sélective des nanotubes semiconducteurs (cf chapitre 3) a permis l'amélioration des propriétés optiques de s-SWNTs dispersés dans une matrice polymère. En effet, la diminution des pertes optiques par absorption d'une part et l'augmentation de la photoluminescence d'autre part ont été observées.

Ces évolutions encourageantes du signal de PL ne sont pas suffisantes pour l'objectif de notre étude. En effet, le milieu doit pouvoir amplifier une onde lumineuse incidente, autrement dit, être un milieu à gain optique. L'analyse des échantillons de nanotubes de carbone en optique non linéaire a donc été choisie dans ce contexte pour évaluer la possibilité de gain optique.

Dans ce chapitre le lecteur trouvera d'abord un bref rappel de la notion de gain optique dans un semiconducteur ainsi qu'une description des méthodes de mesures existantes. Parmi ces techniques, les méthodes VSL (Variable Strip Length method) et SES (Shifting Excitation Spot method) seront particulièrement étudiées. Les nombreuses précautions à prendre pour s'assurer de la validité des mesures seront également présentées. Le chapitre présentera ensuite le banc optique de mesures utilisé pour déterminer le signal de PL en optique non linéaire. La dernière partie du chapitre décrira les résultats obtenus pour démontrer l'existence de gain optique dans les nanotubes de carbone.

### 4.1. Gain optique dans un semi-conducteur inhomogène

#### 4.1.1. Milieu à gain optique et nanotubes de carbone ?

##### 4.1.1.1. Le gain optique

De nombreux ouvrages discutent du gain optique [113] [71]. Je présenterai ici uniquement un résumé succinct.

Il existe trois mécanismes possibles dans le processus de photoluminescence d'un semiconducteur. Le phénomène d'absorption, qui implique un photon incident d'énergie égale à l'énergie de transition considérée qui vient interagir avec un électron de la bande

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

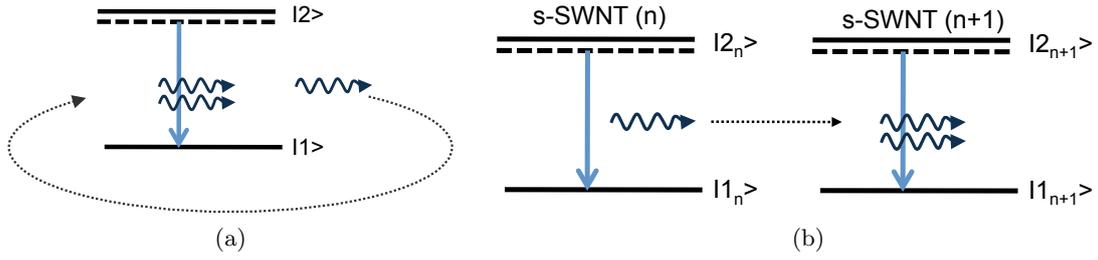


FIG. 4.1.1.: Emission stimulée à partir d’un nanotube unique (a) ou d’un ensemble de nanotubes individuels de même chiralité (b) caractérisés ici par les niveaux d’énergie  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ .

de valence pour le promouvoir dans la bande de conduction. Il y a ensuite le mécanisme d’émission spontanée, où un électron de la bande de conduction se désexcite spontanément pour retourner dans la bande de valence en émettant un photon d’énergie équivalente à la bande interdite. Enfin l’émission stimulée, qui est un processus au cours duquel un photon incident stimule un électron déjà présent dans la bande de conduction et lui permet de revenir dans la bande de valence en émettant un photon. La particularité d’un photon créé par émission stimulée est d’avoir les mêmes longueur d’onde, phase et polarisation que le photon incident. L’émission stimulée est donc à la base de l’amplification d’un signal optique.

##### 4.1.1.2. Cas des nanotubes de carbone semiconducteurs

**Un matériau inhomogène. Du nanoscopique au macroscopique.** Lorsqu’on associe la notion de gain optique aux nanotubes, il est extrêmement important de faire la différence entre un nanotube unique et un ensemble de nanotubes individualisés. Prenons le cas d’un nanotube unique caractérisé par deux de ses niveaux  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$ , présentés sur la figure 4.1.1a. Pour qu’il y ait amplification ou gain, il faut qu’il se produise de l’émission stimulée. En simplifiant l’approche, il faut qu’un photon issu de la transition  $|1\rangle$  et  $|2\rangle$  continue d’évoluer dans le système ou en quelque sorte “re passe” dans le système pour produire un photon semblable par émission stimulée. Or dans le cas d’un nanotube unique émettant un photon, une telle probabilité reste très faible. Il faudrait pour cela réaliser une nano cavité et piéger le photon à l’échelle du CNT unique. Par contre, si l’on considère maintenant un large ensemble de nanotubes possédant la même structure électronique (même chiralité), la probabilité qu’un photon émis par le nanotube (n) produise un autre photon identique dans le nanotube (n+1) est plus élevée, ce qui peut permettre l’amplification optique.

Dans un échantillon de nanotubes de carbone dispersés dans une matrice polymère, l’émission stimulée ne peut donc être réalisée qu’au sein d’une même chiralité, avec

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

ses énergies d'excitation et d'émission propres. Même dans le cas d'un ensemble de nanotubes possédant la même chiralité, un tel matériau ne peut pas être vu comme une matrice homogène composée de nanotubes identiques. Il ne suffit pas de sommer  $N$  fois la contribution d'un seul nanotube considéré comme entité microscopique pour comprendre le comportement macroscopique d'une dispersion de nanotubes. En effet, on observe dans une couche mince toute une collection de microsystèmes aux structures identiques (même chiralité), chacun étant à la fois dans des états proches mais différents. Ces variations ont plusieurs causes : voici celles qui sont prépondérantes.

- Contraintes localisées : Dans une couche mince, la longueur des nanotubes ainsi que leur forme au moment où la matrice s'est figée provoque des contraintes mécaniques spécifiques (cf 2.5.5). Ces dernières génèrent de légers décalages spectraux entre les nanotubes de carbone d'une même chiralité. Hartschuh et al. [38]
- Les défauts structuraux : Lors de la synthèse et principalement lors de la dispersion des CNTs dans le polymère par ultrasons, les nanotubes ont subi un traitement induisant des défauts sur la structure. Ces défauts sont aléatoires d'un tube à l'autre.
- Le champ interne. En physique statistique, le champ interne désigne le champ réel perçu par un système microscopique depuis une excitation électromagnétique extérieure. Les nanotubes sont des systèmes nanoscopiques anisotropes orientés de façon aléatoire dans la couche mince. L'intensité du faisceau laser excitant perçue par chacun d'eux est différente. Leur émission le sera donc aussi.

Le sujet n'est pas ici de calculer la fonction de passage microscopique-macroscopique, mais lors de l'analyse des signatures de gain optique dans les s-SWNTs, il sera important de garder à l'esprit que le système étudié est composé de plusieurs nanotubes formant une distribution d'états nanoscopiques centrée sur une moyenne statistique.

##### 4.1.2. Méthodes de mesure du gain optique

Il n'existe à ce jour aucune méthode de mesure directe du gain optique dans un matériau. En revanche plusieurs expérimentations permettent de montrer des signatures de gain optique. Chaque méthode est délicate et possède son lot d'artefacts. C'est pour cette raison qu'il n'existe pas de méthode qui soit meilleure que d'autres, mais la convergence et la cohérence des résultats de toutes les méthodes expérimentées permettent d'affirmer l'existence ou non de gain optique. Nous allons donner une brève liste de quelques méthodes existantes :

La méthode d'Hakki et Paoli consiste à mesurer la profondeur de modulation des interférences d'un résonateur de type Fabry-Pérot au sein de l'échantillon. La configuration la plus commune est lorsque l'échantillon forme totalement le résonateur, ses deux facettes opposées faisant office de miroirs. [42] [112]

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

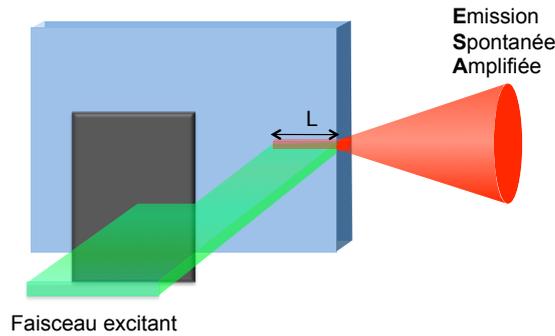


FIG. 4.1.2.: Schéma de l'excitation d'un matériau par la méthode VSL. Le faisceau de pompe est mis en forme de façon à éclairer la surface de l'échantillon à la perpendiculaire en forme de guide d'onde. L'Emission Spontanée Amplifiée (ESA) est collectée au niveau de la tranche de l'échantillon, en fonction de la longueur d'excitation  $L$ .

La méthode dite pompe-sonde est basée sur la mesure du spectre de transmission et d'absorption. En cas de gain, la soustraction des deux spectres donne un bilan positif, négatif dans l'autre cas. Cette méthode a été utilisée sur des semiconducteurs massifs ou des nanocristaux. [109] [91].

La diminution de la largeur à mi-hauteur du spectre de photoluminescence en fonction de l'intensité d'excitation du système est une signature classique du gain optique dans les semiconducteurs. [99] [23]

La détermination du seuil énergétique de pompe séparant le régime de perte et de gain est aussi une caractéristique forte de l'observation de gain optique.

Les méthodes VSL (Variable Strip Length) et SES (Shifting Excitation Spot) sont aussi souvent utilisées pour la démonstration de gain. Ce sont les premières que nous avons expérimentées dans ce travail. On montrera par la suite les résultats obtenus sur le rétrécissement spectral et la détermination du seuil énergétique.

##### 4.1.2.1. Méthode VSL (Variable Strip Length)

**Principe** Cette méthode développée par Shaklee [110] est basée sur la géométrie particulière du faisceau excitant en forme de guide d'onde (figure 4.1.2). L'émission spontanée amplifiée est mesurée au niveau de la facette de l'échantillon en fonction de la longueur de la zone d'excitation. L'analyse de l'évolution de cette émission permet de départager les milieux à gain et les milieux à pertes. Pour analyser les données recueillies, il est habituel d'appliquer le modèle 1D résumé dans l'équation 4.1.2. Cependant, pour pouvoir ramener le système au cas 1D, il est indispensable de prendre un certain nombre de précautions expérimentales [86].

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

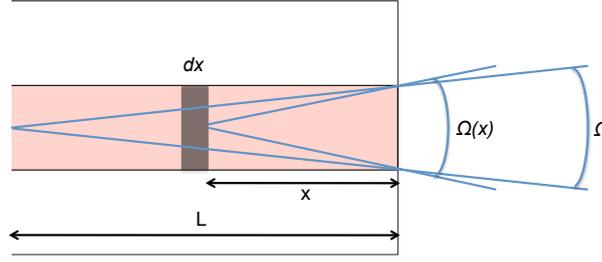


FIG. 4.1.3.: Description géométrique du guide formé par le faisceau pompe incident. L'angle solide d'émission  $\Omega(x)$  dépend fortement de la position de l'élément  $dx$  dans le guide.

**Validité du modèle 1D de la méthode VSL dans le cas d'une couche mince** Pour pouvoir appliquer le modèle 1D présenté dans le paragraphe précédent, il faut respecter des conditions géométriques drastiques dans la mise en forme du faisceau de pompe. Sa géométrie dans l'échantillon est schématisée en vue de dessus dans la figure 4.1.3.

On s'aperçoit que l'angle solide d'émission  $\Omega(x)$  dépend de la position le long de la zone d'excitation et que donc l'intensité collectée est aussi fonction de cet angle. Dans cette configuration, l'expression de la variation de l'intensité pour un élément  $dx$  devient :

$$\frac{dI}{dx} = (\Gamma g_{net} - \alpha)I + (A_{sp}N^* \times hv) \left[ \frac{\Omega(x)}{4\pi} \right] \quad (4.1.1)$$

où  $g_{net}$  est le gain net dans le milieu,  $I$  est l'émission spontanée, le facteur  $\frac{\Omega(x)}{4\pi}$  est la fraction d'émission spontanée propagée le long de l'axe d'amplification depuis l'élément  $dx$ ,  $A_{sp}$  est le taux d'émission spontanée,  $\Gamma$  le facteur de confinement,  $\alpha$  les pertes de propagation et  $N^*$  la population d'états excités.

Pour que l'expression 4.1.1 puisse être intégrée de façon simple, il est donc impératif de respecter les conditions suivantes :

- $\Omega(x) \approx \Omega \sim cste$ , c'est-à-dire que la largeur du guide doit être très largement inférieure à sa longueur ( $l \ll L$ ).
- La couche mince a une épaisseur non nulle et cette dernière doit être constante.
- La dispersion des nanotubes de carbone dans la couche mince doit être homogène.

Le premier point est vérifié en mettant en forme un faisceau pour respecter la condition :  $L/l \sim 100$ . Les deux autres points sont vérifiés expérimentalement par la méthode SES (Shifting Excitation Spot) et par des mesures au profilomètre mécanique de l'état de surface de la couche.

Lorsque toutes ces conditions sont vérifiées, il est alors possible de simplifier l'expression de l'intensité mesurée au niveau de la facette de l'échantillon par l'équation 4.1.2 :

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

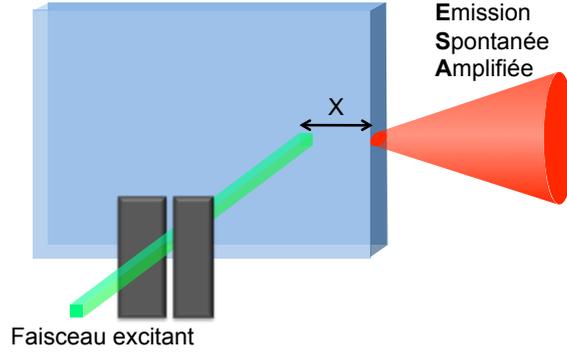


FIG. 4.1.4.: Schéma de principe de la méthode SES (Shifting Excitation Spot). Le seul changement par rapport à la méthode VSL est le remplacement du faisceau incident par un point excitant de dimension micrométrique se déplaçant le long de l'axe x.

$$I_{ESA} = \frac{I_{sp}}{g_{net}} (e^{g_{net}x} - 1) \quad (4.1.2)$$

avec  $g_{net}$ , le gain net et  $I_{sp}$  l'intensité de photoluminescence spontanée.

Il est donc possible de déterminer  $g_{net}$  en mesurant l'évolution du signal émis à la facette de l'échantillon en fonction de la longueur de pompe.

##### 4.1.2.2. Méthode SES (Shifting Excitation Spot)

La méthode SES permet de mesurer les pertes optiques d'un milieu, de vérifier l'homogénéité du milieu, ainsi que le bon couplage entre émission et collection. La figure 4.1.4 montre le principe de la mesure. La configuration ressemble à celle de la VSL mis à part le fait que le faisceau de pompe en forme de ruban est remplacé par un point de dimension micrométrique qui se déplace le long de l'axe x. Le signal de photoluminescence est collecté par la tranche de l'échantillon en fonction de la position du point d'excitation sur l'axe x.

Si la tâche est suffisamment petite devant x, la variation d'intensité due à un déplacement  $dx$  est donnée par la relation :

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha I(1 + \rho) \quad (4.1.3)$$

soit en intégrant :

$$I_{ESA} \sim I_{sp} e^{-\alpha x} \quad (4.1.4)$$

où  $\rho \sim \frac{\varphi}{2\pi}$  est la fonction de couplage,  $\alpha$  les pertes optiques du système et  $\varphi$  le demi angle de collection.

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

Une décroissance régulière de  $I_{ESA}$  en fonction de la position  $x$  est une preuve de la bonne homogénéité de la couche mince.

### 4.2. Banc de mesure pour la détermination du gain optique

Les nanotubes de carbone dispersés dans une couche mince de polymère (PFO) sont excités par un laser pulsé Spectra-Physics Nd :Yag OPO ns accordable de 400 à 1800 nm et cadencé à 10 Hz. L'énergie du laser est d'environ 10 mJ à 740 nm, ce qui génère un signal de PL faible. Il est important de noter que ce type de laser n'a pas une grande stabilité de faisceau sur de longues durées d'émission : la géométrie du faisceau de l'idler (720 - 1900nm), ainsi que son intensité et sa position dans la fenêtre de sortie ne peuvent être considérées stables plus de 5 heures après une période de stabilisation de 3h. Les temps d'acquisition et d'intégration ont dû être choisis en conséquence afin de s'affranchir de cette instabilité.

La figure 4.2.1 présente le schéma de montage des différents éléments optiques utilisés pour les mesures de gain optique. Le faisceau en sortie de l'OPO est d'abord élargi par un système afocal, puis mis en pinceau long et fin par deux lentilles cylindriques et un diaphragme. Ce faisceau est ensuite focalisé dans la direction perpendiculaire de l'échantillon. Le système de collection, composé de deux lentilles convergentes, est ajusté pour collecter la luminescence émise par la tranche de l'échantillon. Le faisceau de pompe a les dimensions suivantes lorsqu'il est focalisé sur l'échantillon :  $L = 1 \text{ mm}$  et  $l = 10 \mu\text{m}$ .

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

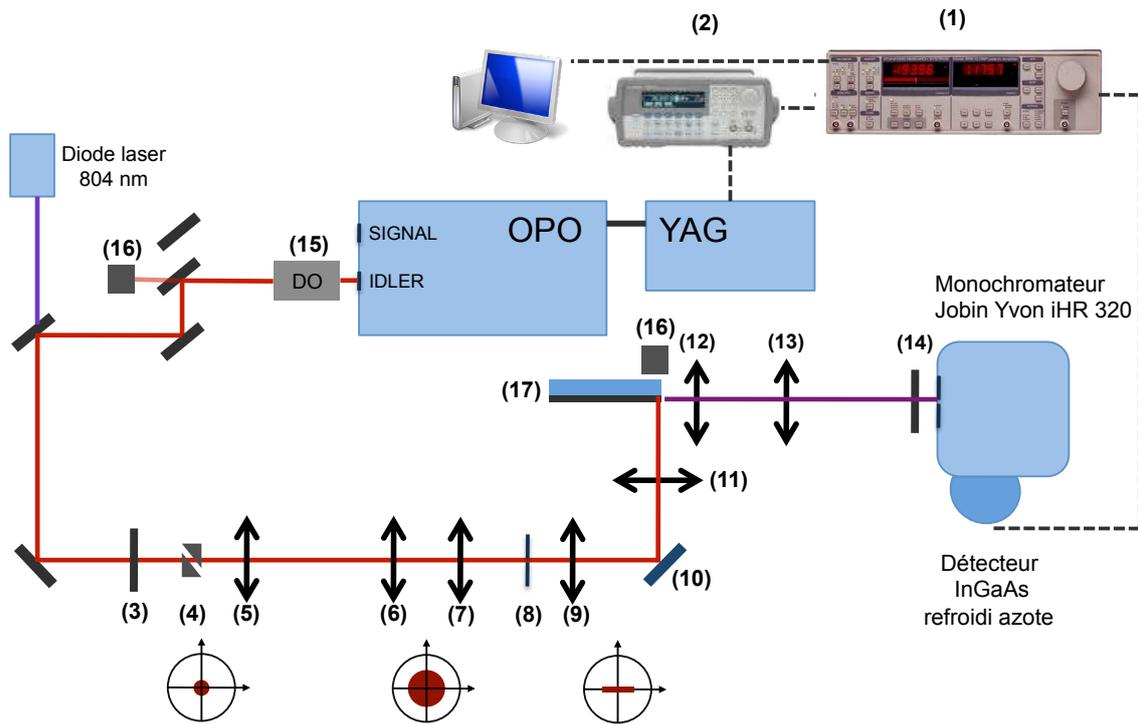


FIG. 4.2.1.: Montage expérimental de la méthode VSL.

Voici une description des différents éléments optiques numérotés sur le schéma 4.2.1 :

(1) Détection synchrone, (Stanford SR810)

(2) Générateur Basse Fréquence (Agilent 3322a). Adapte le signal de synchronisation du laser YAG pour la détection synchrone.

Filtres optiques pour le faisceau pompe : (3) et (10)

(3) Filtre passe-bas ( $\lambda_c = 950nm$ ). Permet d'éliminer le signal pompe des longueurs d'onde IR.

(4) "Ascenseur" pour faisceau laser. Permet d'avoir le faisceau pompe au même niveau que les fentes du monochromateur.

Système expandeur de faisceau : (5) et (6)

(5) Lentille convergente  $f = 27 mm, d = 20 mm$

(6) Lentille convergente  $f = 150 mm, d = 50 mm$

Système de mise en forme du faisceau (7-9)

(7) Lentille cylindrique convergente fixe  $f = 150 mm, 50 \times 100 mm$

(8) Diaphragme

(9) Lentille cylindrique convergente fixe  $f = 150 mm, 50 \times 100 mm$

(10) Lame dichroïque ( $\theta, \varphi$ ). domaine de réflexion  $500 - 1000 nm$ . Sert également de filtre spectral.

(11) Lentille convergente ( $x, y, z$ )  $f = 100 mm, d = 50 mm$ . focalise le faisceau pompe

## 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

sur l'échantillon.

système de collection du signal : (12-14)

(12) Lentille convergente  $(x, y, z) f = 50 \text{ mm}, d = 50 \text{ mm}$

(13) Lentille convergente  $(x, y, z) f = 300 \text{ mm}, d = 50 \text{ mm}$

(14) Filtre passe-haut  $\lambda_c = 1000 \text{ nm}$ . Permet de bloquer la longueur d'onde de pompe.

Autres éléments du bancs

(15) jeux de densités optiques. Permet d'ajuster l'intensité du faisceau excitant.

(16) Puissance-mètres

(17) Porte-échantillon.  $(x, y, z, \theta, \varphi)$

Comme la puissance moyenne délivrée par le laser pompe est faible, la luminescence des nanotubes est faible. Il est alors difficile de faire l'alignement du banc avec un tel laser. C'est pour cette raison qu'une diode laser continue a été mise en place sur le même chemin optique que la pompe. Dès lors que le signal de photoluminescence continue est observé, il est possible de basculer sur le laser YAG OPO et d'optimiser l'alignement pour mesurer le maximum d'émission.

### 4.3. Signature de gain dans les nanotubes semi-conducteurs

#### 4.3.1. Systèmes étudiés

Les mesures de gain optique ont été réalisées sur deux échantillons : l'échantillon HighG composé essentiellement de s-SWNTs insérés dans une matrice polymère en PFO et l'échantillon LowG composé d'un mélange de s-SWNTs et de m-SWNTs, dispersés de la même façon dans une matrice polymère en PFO. (cf. 3.3.1). Les deux couches sont déposée sur substrat de verre.

Il a été vérifié que ce polymère était inactif optiquement dans les plages de longueur d'onde d'absorption et d'émission des nanotubes de carbone. Pour cette raison, il ne peut pas provoquer de variation inopportune du signal pendant les mesures. [17]

#### 4.3.2. Homogénéité des couches minces

##### 4.3.2.1. Mesure par profilomètre mécanique

Les deux couches minces ont été caractérisées par un profilomètre mécanique de la marque Dektac. La sensibilité de l'appareil est de l'ordre du nanomètre. Les mesures ont été faites à plusieurs endroits sur les couches, sur des longueurs supérieures au millimètre. La figure 4.3.1 montre la rugosité typique de la surface d'une couche mince. La variation maximale mesurée de la surface est de  $60 \pm 2 \text{ nm}$  et la rugosité est d'environ  $16 \text{ nm}$ . Ces valeurs sont négligeables devant l'épaisseur de la couche mince ( $1 \mu\text{m}$ ). Les couches

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

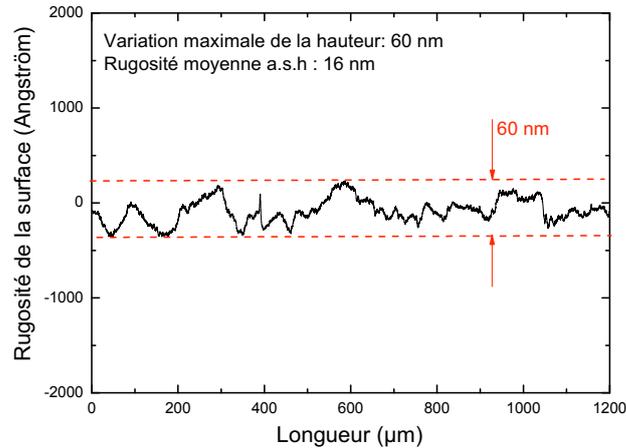


FIG. 4.3.1.: Mesure de rugosité par profilométrie mécanique avec une résolution sur la hauteur au nanomètre. La rugosité moyenne mesurée (16 nm) est négligeable devant l'épaisseur de la couche mince (1µm). La morphologie des couches minces est donc appropriée aux mesures de gain par la méthode VSL.

minces ont donc une bonne planéarité, caractéristique indispensable pour les mesures de gain par la méthode VSL.

##### 4.3.2.2. Mesure de l'homogénéité et des pertes optiques des couches par SES

Les deux couches minces ont été mesurées suivant le principe décrit en section 4.1.2.2. L'évolution de l'Emission Spontanée Amplifiée en fonction de la position  $x$  de la tâche d'excitation est présentée sur la même figure 4.3.2 pour les échantillons LowG et HighG. Après une augmentation caractéristique de l'entrée progressive de la tâche d'excitation dans la couche mince, le signal décroît ensuite de façon monotone pour les deux couches minces. On peut donc affirmer que la dispersion des nanotubes de carbone est homogène.

Cette méthode permet également d'évaluer les pertes optiques du milieu. En effet, l'équation 4.1.4 relie directement le coefficient de décroissance aux pertes  $\alpha$  de la couche. De cette façon les pertes sont évaluées à environ  $50 \text{ cm}^{-1}$  pour l'échantillons LowG et à environ  $37 \text{ cm}^{-1}$  pour le HighG. La différence entre les deux échantillons peut s'expliquer par la présence de nanotubes métalliques et d'une petite quantité d'impuretés dans l'échantillon LowG qui provoquent une absorption plus importante que dans l'échantillon HighG.

Les mesures par profilométrie mécanique et par la méthode SES ont montré que les couches minces étaient de bonne qualité pour pouvoir utiliser la méthode VSL dans de bonnes conditions.

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

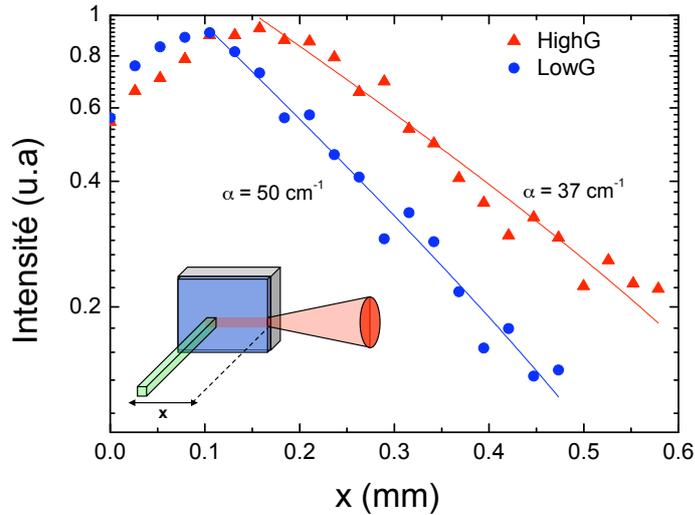


FIG. 4.3.2.: Méthode SES appliquée aux échantillons HighG et LowG sur une distance de 0.5 mm. La décroissance régulière de l'intensité en fonction de x est le signe d'une bonne homogénéité des couches minces.

#### 4.3.3. Mesure de gain optique par méthode VSL dans les s-SWNTs

Avant d'appliquer la méthode VSL sur l'échantillon HighG en suivant le principe expérimental rappelé en 4.3.3a, la répartition de l'énergie lumineuse dans le pinceau optique incident a été contrôlée. Pour cela, l'énergie laser focalisée sur l'échantillon a été mesurée pour différentes longueurs d'excitation L (figure 4.3.3b). On vérifie bien que le faisceau pompe a une répartition énergétique homogène dans sa longueur.

La figure 4.3.4 montre l'évolution de l'Emission Spontanée Amplifiée (ESA) de l'échantillon HighG sur une longueur d'excitation L maximum de 0.35 mm. La longueur d'onde de pompe est 740 nm. Deux densités surfaciques d'énergie (DSE) ont été étudiées :  $35 \text{ mJ.cm}^{-2}$  et  $500 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . Chaque point formant les deux courbes a été obtenu de la façon suivante :

Pour chaque longueur d'excitation, le spectre entier du pic de photoluminescence du nanotube (8,6) a été enregistré de façon à obtenir le maximum d'intensité de luminescence. Cela a évité toute fausse variation due à un décalage du pic d'émission. Ce spectre de PL est obtenu après un moyennage de 10 spectres de 40 points avec un temps d'intégration de 3 secondes par point. Les mesures par VSL étant très longues, l'étude est limitée au nanotube (8,6).

A basse DSE ( $35 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ), le signal ESA augmente en fonction de la longueur d'excitation et sature rapidement en n'évoluant pratiquement plus après une distance de 0.3 mm. L'ajustement de la courbe expérimentale à l'aide du modèle 1D de la VSL (cf 4.1.2)

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

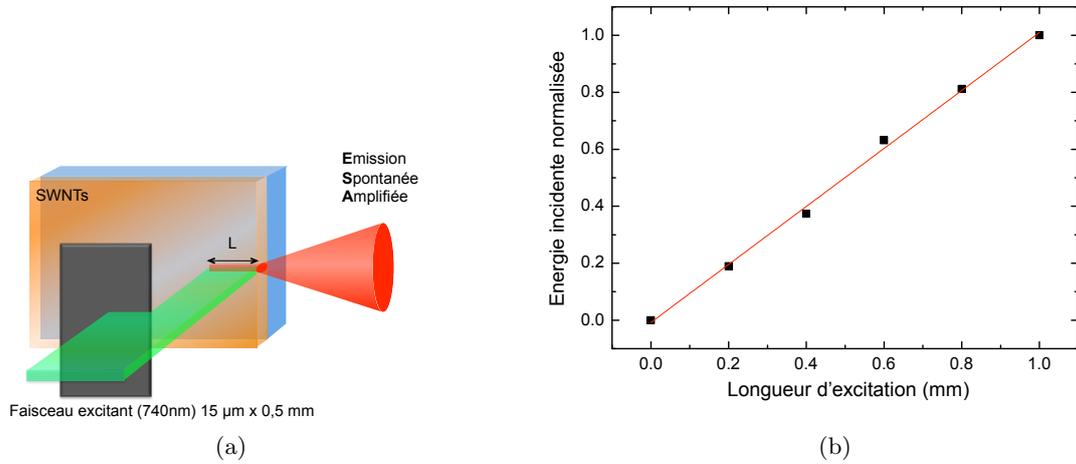


FIG. 4.3.3.: (a) Principe expérimental de la méthode VSL au niveau du porte-échantillon (17) dans la figure 4.2.1. Le profil du faisceau a été caractérisé par une caméra CCD : la largeur du faisceau ( $l$ ) est d'environ  $15 \mu\text{m}$  à  $\frac{1}{e^2}$ . (b) Energie d'excitation perçue par l'échantillon en fonction de la longueur d'excitation.

indique une valeur de gain net négative : ( $g_{net} = -32 \text{ cm}^{-1}$ ). Les nanotubes de carbone ne sont pas assez excités pour compenser l'absorption du milieu. Le système reste donc dans un régime de perte.

A haute DSE, l'ESA présente un comportement radicalement différent : on observe une croissance exponentielle en fonction de la longueur d'excitation. En utilisant le même modèle, la valeur de  $g_{net}$  devient positive ( $g_{net} = 160 \text{ cm}^{-1}$ ), indiquant cette fois que le milieu est capable de compenser les pertes et de produire plus de photons qu'il n'en a perçus. Le système est donc en régime de gain. Après 0.25 mm le signal finit par saturer à nouveau, comme dans le cas à basse DSE. Cette saturation est due à la présence des pertes optiques déterminées par la méthode SES dans le paragraphe précédent.

Le changement de comportement de l'ESA entre les mesures basse et haute DSE est une première signature forte de gain optique dans les nanotubes de carbone.

A titre de comparaison, les mêmes mesures ont été réalisées sur l'échantillon LowG pour trois DSE. Les résultats sont présentés sur la figure 4.3.5.

A basse énergie, le signal d'ESA a le même comportement de saturation que l'échantillon HighG avec un gain net négatif ( $-41 \text{ cm}^{-1}$ ). Le système est donc aussi en régime de pertes. En augmentant l'intensité de pompe, on ne remarque aucun changement de comportement pour l'ESA et les valeurs de gain augmentent mais n'atteignent jamais un gain net positif. Cela signifie que les pertes dominent toujours dans l'échantillon LowG.

Les seules différences notables entre les deux échantillons sont :

- La présence de nanotubes métalliques et probablement la présence de petits fais-

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

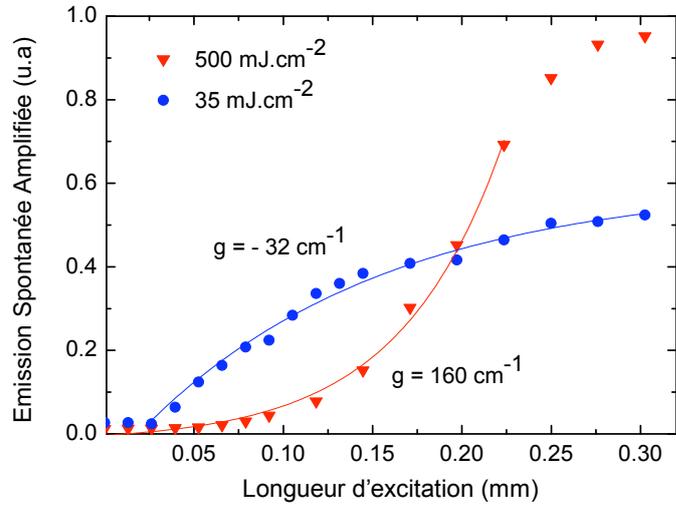


FIG. 4.3.4.: Evolutions de l'Emission Spontanée Amplifiée (ESA) de l'échantillon HighG, en fonction de la longueur d'excitation (L) et pour deux densité surfacique d'énergie :  $35 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (bleu) et  $500 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (rouge). La longueur d'onde d'excitation du YAG OPO est 740 nm et le signal est mesuré à 1300 nm.

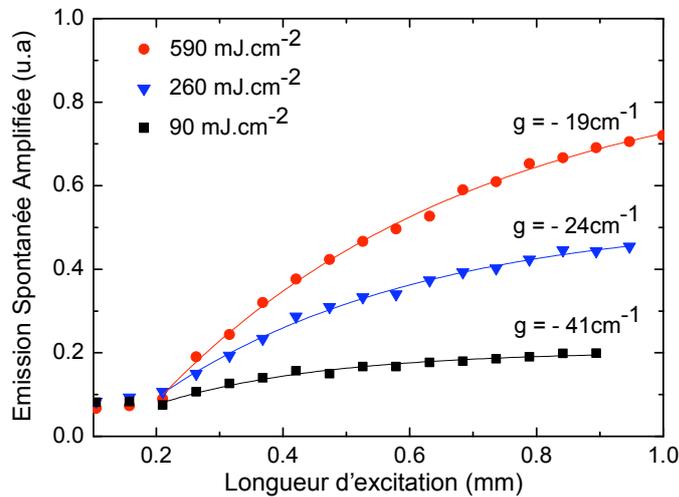


FIG. 4.3.5.: Evolutions de l'Emission Spontanée Amplifiée (ESA) de l'échantillon LowG, en fonction de la longueur d'excitation (L) pour trois densité d'énergie surfaciques :  $90 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (noir),  $260 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (rouge) et  $590 \text{ mJ.cm}^{-2}$  (rouge). Le comportement de l'ASE reste le même quelle que soit la DSE appliquée au système. La longueur d'onde d'excitation du YAG OPO est 740 nm et le signal est mesuré à 1300 nm.

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

ceaux composés de deux ou trois nanotubes dans l'échantillon LowG. Or un nanotube métallique en contact avec un nanotube semiconducteur "court-circuite" la photoluminescence de ce dernier. Il y a donc moins de photons émis dans le système LowG à énergie de pompe équivalente.

- Le fond d'absorption du LowG est supérieur de 10% à celui de l'échantillon HighG (cf 3.3.3). La conséquence est que le nombre de photons absorbés lors de la propagation de la photoluminescence dans le composite est plus important. Cette dernière différence est importante puisque la condition pour obtenir l'amplification du signal est qu'un photon émis par le nanotube ait une probabilité maximale d'aller exciter un électron de la bande de conduction d'un autre nanotube de même chiralité (cf 4.1.1b).

Pour que l'amplification puisse avoir lieu, il faut donc que la pureté de l'échantillon soit optimale. La méthode de mesure par VSL a donc permis d'observer pour la première fois du gain optique dans les nanotubes de carbone semiconducteurs. La valeur du gain net optique dans l'échantillon HighG est égal à  $160 \text{ cm}^{-1}$ .

D'autres signatures de gain dans les nanotubes vont être présentées dans la suite. L'accent sera mis sur la cohérence des résultats donnés par chaque méthode.

#### 4.3.4. Observation de l'énergie de seuil pour le régime de gain

L'expérience suivante retenue pour montrer à nouveau le gain optique dans les nanotubes de carbone est la mise en évidence du seuil énergétique du régime de gain, c'est à dire mesurer la valeur pour laquelle on passe d'un régime de pertes à celui de gain optique. Pour cela, on a placé l'échantillon en configuration VSL mais la longueur d'excitation a été fixée à 0.2 mm (avant saturation). L'ESA du nanotube (8,6) a été enregistrée en fonction de l'intensité de la pompe à 740 nm pour les deux échantillons LowG et HighG (figure 4.3.6). L'intensité du laser de pompe a été ajustée en utilisant des filtres ayant des densités optiques différentes.

Les deux échantillons ont encore des comportements très différents. L'échantillon pur en s-SWNTs (HighG) montre une rupture de pente dans son évolution avec l'intensité de pompe. Le seuil de cette rupture est d'environ  $55 \text{ mJ.cm}^{-2}$ . A partir de cette valeur seuil, l'ESA croit beaucoup plus vite, ce qui indique un passage d'un régime de pertes à un régime de gain. Cette observation de seuil est en adéquation avec les résultats obtenus avec la méthode VSL. Cette condition n'est pas réalisée dans l'échantillon LowG où aucun seuil en énergie n'a été mis en évidence. Ce résultat est encore cohérent avec la méthode VSL où le gain net est toujours négatif dans l'échantillon LowG.

La détermination de ce seuil énergétique pour l'échantillon hautement purifié est une deuxième signature de gain optique dans les nanotubes de carbone semiconducteurs.

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

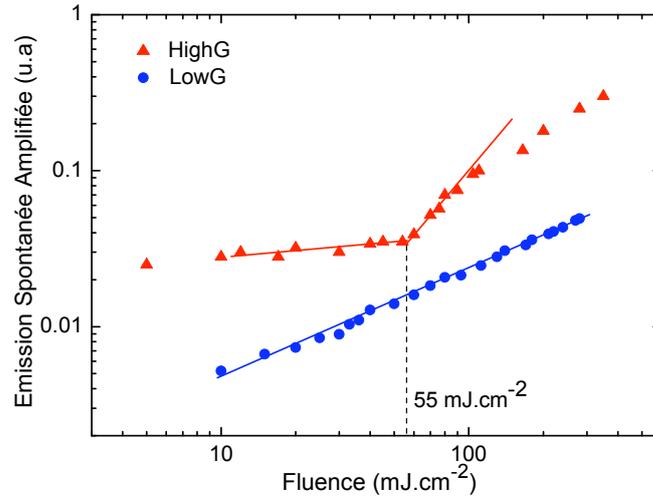


FIG. 4.3.6.: Evolution de l'ESA des échantillons HighG (rouge) et LowG (bleu) en fonction de l'intensité de la pompe ( $\lambda_{pompe} = 740nm$ ) pour une longueur d'excitation  $L=0.2$  mm. ( $\lambda_{émission} = 1300nm$ )

#### 4.3.5. Rétrécissement spectral

La dernière expérience réalisée sur la couche mince HighG est l'étude du spectre d'émission en fonction de l'énergie de pompe. En considérant la figure 4.3.6, deux densités d'énergie surfaciques ont été choisies : la première dans le régime de pertes, à  $30 mJ.cm^{-2}$  et l'autre dans le régime de gain, à  $720 mJ.cm^{-2}$  (figure 4.3.7). Chaque point des spectres a été intégré 9s avec une dynamique de 3s à la détection synchrone. Les spectres présentés sur la figure 4.3.7 sont la moyenne de 30 spectres pour la basse énergie et la moyenne de 10 spectres pour la haute énergie.

La gamme de longueurs d'onde sondées par le banc de mesure décrit dans la figure 4.2.1 (1000 nm - 1500 nm) permet de mesurer la luminescence de trois nanotubes ayant des chiralités différentes : (8,6), (8,7) et (9,7).

La superposition des spectres à basse et haute énergie met en évidence un rétrécissement de 30 % de la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission de tous les nanotubes considérés. C'est donc la preuve que le gain optique n'est pas réservé au nanotube (8,6). Ce détail est intéressant pour la réalisation d'un laser large bande basé sur l'émission des nanotubes semiconducteurs. Cette réduction est également une autre signature forte de gain optique dans les nanotubes de carbone. Il est important de noter que ce type de mesure ne dépend pas d'arguments géométriques ou de la qualité de la couche mince. Il est directement lié aux propriétés intrinsèques des s-SWNTs sous pompage optique. Les mêmes mesures ont été faites sur l'échantillon LowG. Aucun rétrécissement n'a été

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

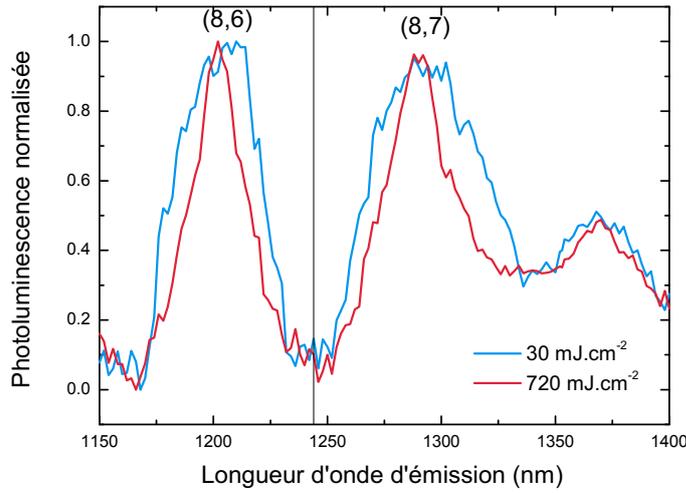


FIG. 4.3.7.: Superposition des spectres d'émission des nanotubes de carbone à basse et haute fluence. La largeur à mi-hauteur se rétrécit d'environ 30% lors du passage en régime de gain.

observé même à haute énergie.

La figure 4.3.8 montre l'évolution de la largeur à mi-hauteur du pic d'émission en fonction de la densité surfacique d'énergie pour les deux chiralités (8,6) et (8,7). L'évolution de cette largeur est à peu près constante dans le domaine de basse énergie 0 - 10  $mJ.cm^{-2}$ , ce qui correspond bien au domaine de pertes (figures 4.3.6 et 4.3.4). La majeure partie du rétrécissement intervient pour des DES entre 40 et 300  $mJ.cm^{-2}$  avant de se stabiliser pour des énergies plus grandes.

L'observation de ces deux résultats pose plusieurs questions :

La valeur du rétrécissement spectral est-elle cohérente avec la valeur de gain optique mesurée par la méthode VSL ?

Effectivement, le rétrécissement spectral peut paraître faible par rapport à la valeur importante du gain optique ( $160cm^{-1}$ ). Mais cela peut s'expliquer en considérant encore une fois les nanotubes dans leur environnement et en rappelant que le système est une collection de systèmes microscopiques possédant leur état propre (cf section 4.1.1.2). De ce fait, la longueur d'onde d'émission n'est pas centrée sur une valeur unique. Dans l'hypothèse d'un rétrécissement ultime transformant le pic d'émission d'un nanotube en une fonction Dirac, le spectre d'émission d'un ensemble de ces nanotubes ne formerait donc pas un autre Dirac mais probablement une somme de pics dont l'enveloppe serait plus large. La largeur à mi-hauteur de cette enveloppe est incompressible et dépend finalement de l'environnement et des traitements effectués sur les nanotubes pendant leur mise en forme. On peut donc relier la valeur modérée du rétrécissement spectral à

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

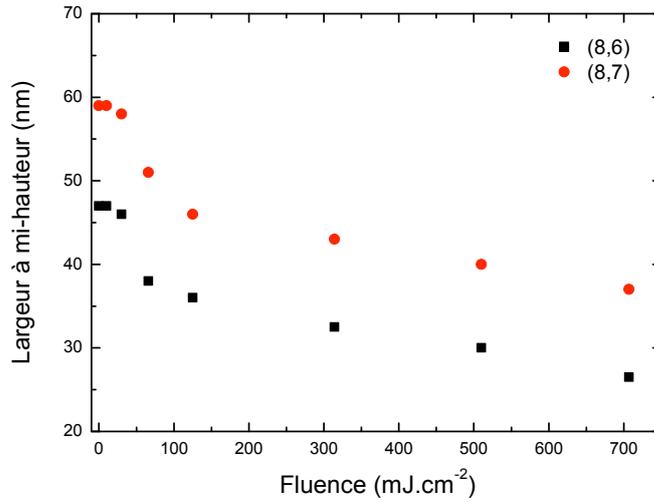


FIG. 4.3.8.: Largeur à mi-hauteur du pic d'émission des nanotubes de carbone (8,6) et (8,7) en fonction de la puissance incidente. Le rétrécissement spectral lié au gain intervient entre 50 et 200  $mJ.cm^{-2}$ . La longueur d'onde d'excitation est de 740 nm.

l'environnement des nanotubes.

#### 4.3.6. Origine du gain

Le gain optique dans les nanotubes de carbone a pu être observé à l'aide de plusieurs techniques uniquement dans l'échantillon HighG (composé essentiellement de nanotubes de carbone semiconducteurs et de PFO).

Il est certain que l'environnement joue un rôle prépondérant, et ce à deux niveaux. Il détermine les pertes optiques de la matrice aux longueurs d'onde d'émission des nanotubes. Or, l'émission stimulée ne peut être obtenue que si les photons peuvent traverser le milieu pour exciter d'autres nanotubes. Il faut donc que le milieu soit le plus transparent possible. Cela a été possible en se débarrassant de toutes les impuretés carbonées et métalliques mais aussi des nanotubes individuels qui absorbent la lumière. L'environnement détermine aussi les espèces chimiques en contact avec les nanotubes. Lors de l'extraction totale par ultracentrifugation, on peut penser que seuls les nanotubes individualisés semiconducteurs restent dans le surnageant. Les très petits faisceaux contenant des s-SWNTs et des m-SWNTs ne sont plus présents dans l'échantillon avec leur lot de centres de recombinaison non radiatifs des excitons et d'absorption optique. Ces paramètres environnementaux jouent un rôle certain dans l'origine du gain. Mais il faut se poser la question de savoir si ce sont les seuls paramètres importants pour obtenir du gain.

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

Est-ce que le PFO peut jouer un rôle ? Le PFO est optiquement inactif aux longueurs d'onde des nanotubes donc il ne contribue pas au signal de photoluminescence. Mais la question reste ouverte sur l'influence du PFO sur les propriétés optiques des nanotubes semiconducteurs. Comme il n'y a pas de surfactant entre le nanotube et le PFO, il peut y avoir une interaction particulière entre les deux composés, des transferts de charges par exemple.

Quelques observations qualitatives laissent à penser que le PFO joue un rôle particulier sur la photoluminescence des nanotubes. Par exemple, des nanotubes non purifiés (Raw) simplement dispersés dans une couche de PFO de 200nm d'épaisseur en très faible quantité luminescent beaucoup plus que lorsqu'ils sont en très grande quantité dans une couche épaisse de gélatine ou PVA. Est-ce que le PFO améliore l'efficacité de luminescence des nanotubes ? Est ce qu'il individualise mieux les nanotubes ?

Des mesures pompe sonde sur des échantillons PFO/NT et Gélatine/NT, puis sur PFO/NT en fonction du degré d'extraction donneront sûrement un certain nombre de réponses à ces questions importantes. Des mesures de gain sur des échantillons de nanotubes purifiés mais dispersés dans un autre polymère apporteront aussi de précieuses informations sur l'origine du gain optique dans les nanotubes de carbone.

#### Conclusion du chapitre 4

La démonstration expérimentale de l'existence de gain optique dans les nanotubes de carbone semiconducteurs a été présentée. Le gain a été observé dans un échantillon hautement purifié en s-SWNT soulignant le caractère central de l'environnement des nanotubes de carbone.

Plusieurs méthodes expérimentales ont été mises en oeuvre pour cette mesure de gain du nanotube (8,6). Les méthodes VSL (Variable Strip Length) et SES (Shifting Excitation Spot) ont montré un comportement opposé de la luminescence en fonction de la longueur d'excitation pour les basses et hautes énergies. Elles ont aussi permis la mesure de la valeur du gain net des nanotubes de carbone :  $g_{net}^{s-SWNT} = 160cm^{-1}$ . La mesure de l'ESA en fonction de l'intensité de pompe a permis de déterminer la valeur du seuil énergétique ( $55mJ.cm^{-2}$ ) séparant le régime de pertes et le régime de gain pour une concentration donnée en s-SWNTs dans nos échantillons. Enfin l'observation d'un rétrécissement spectral de 30% et 25% des pics d'émission des nanotubes (8,6) et (8,7) respectivement a renforcé cette démonstration. Il a été également montré que le gain pouvait être obtenu pour plusieurs chiralités de nanotubes de carbone.

L'observation de gain optique ouvre la voie vers la réalisation d'une source laser basée sur les nanotubes de carbone. Pour réaliser cette source aux longueurs d'onde Télécom ( $\lambda = 1.55\mu m$ ), un travail important est encore nécessaire pour extraire et purifier des

#### 4. *Gain optique dans les nanotubes de carbone*

nanotubes émettant à cette longueur d'onde et établir la valeur du gain optique dans ces nanotubes.

Il est également nécessaire de continuer l'étude fondamentale de l'interaction du PFO avec les nanotubes pour bien appréhender les mécanismes mis en jeu.

#### 4. *Gain optique dans les nanotubes de carbone*

**Troisième partie .**

**Vers la source LASER**  

#### 4. Gain optique dans les nanotubes de carbone

# 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

## Introduction

Dans les chapitres précédents, les propriétés optiques des nanotubes de carbone et en particulier leurs propriétés de luminescence ont été décrites. Un fort gain optique pour le nanotube (8,6) a été démontré, résultat qui peut être généralisé pour les autres nanotubes (8,7) et (9,4) à partir de la réduction du spectre d'émission à forte énergie (figure 4.3.7). Cette partie se consacre à l'intégration de ces nanotubes de carbone sur la plateforme silicium pour faciliter la réalisation d'une source laser.

L'élément de base dans cette intégration hybride est le guide d'onde. C'est pourquoi, dans les premiers paragraphes, on décrira le substrat silicium sur isolant (SOI) communément utilisé en photonique silicium et le principe de fonctionnement des guides d'onde. L'adaptation de la géométrie d'un guide d'onde ruban pour optimiser l'interaction d'un mode optique avec les nanotubes de carbone sera étudiée.

La seconde partie du chapitre concerne la fabrication des guides d'onde silicium en salle blanche. Les différentes étapes technologiques seront décrites, en particulier l'optimisation du procédé de fabrication des guides d'onde par lithographie électronique afin de limiter les pertes de propagation des structures Si. Le dépôt localisé des nanotubes sur les zones d'interaction guide/CNT sera étudié. Pour juger de la qualité des structures obtenues, une méthode de caractérisation des pertes optiques de propagation dans les guides d'onde a été développée sur un banc d'optique intégrée adapté pour les nanotubes de carbone.

Le couplage des propriétés optiques des nanotubes de carbone sera finalement démontré et les spectres d'absorption et de luminescence mesurés en fonction de la géométrie du guide d'onde seront présentés et discutés.

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

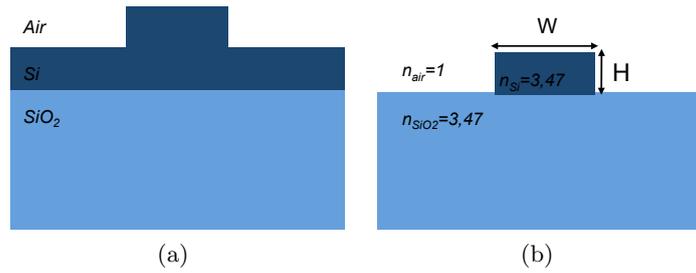


FIG. 5.1.1.: Schéma de deux configurations les plus courantes de guides d'onde réfractifs. (a) Guide d'onde en arête. Seule une partie du silicium est gravée. (b) Guide d'onde ruban, où le silicium est gravé sur toute son épaisseur.

### 5.1. Guide d'onde silicium

#### 5.1.1. Présentation générale des guides d'onde SOI

La plateforme SOI (Silicon On Insulator, silicium sur isolant en français) est apparue dans les années 1989. Ces substrats SOI sont formés d'un substrat de silicium sur lequel une couche de silice enterrée isole du substrat un film mince de silicium mono-cristallin dont l'épaisseur est typiquement de 200 à 500 nm pour les applications photoniques. Ces substrats, initialement utilisés en microélectronique, sont adaptés pour la réalisation de structures guidantes pour la lumière si l'épaisseur de la couche de silice enterrée est supérieure à 1  $\mu\text{m}$ . En effet, le silicium est transparent dans la plage de longueurs d'onde des télécommunications optiques, c'est-à-dire entre 1.3 et 1.55  $\mu\text{m}$ . De plus l'indice de réfraction du silicium est d'environ 3.5 tandis que celui de la silice est de 1.45. Ce fort contraste d'indice de réfraction entre le silicium et la silice ( $\Delta n \sim 2$ ) génère un fort confinement du champ électromagnétique dans la couche de silicium. Pour confiner latéralement la lumière, la couche de silicium est gravée partiellement pour former un guide d'onde en arête (figure 5.1.1a) ou totalement pour former un guide ruban (figure 5.1.1b).

Les pertes optiques de propagation de ces guides sont liées à la qualité de la couche de silicium et à la rugosité des flancs du guide. Les défauts cristallins sont maintenant négligeables si bien que les pertes sont essentiellement liées à la qualité de fabrication du guide d'onde SOI. Plus la rugosité est importante, plus les pertes sont importantes. La profondeur de gravure et le confinement du mode dans les guides d'onde rubans étant plus importants que pour les guides en arêtes, les pertes de propagation des guides rubans sont en général plus élevées. Pour ce travail de thèse, il a cependant été choisi d'utiliser les guides d'onde rubans pour leur fort confinement de la lumière et aussi pour leur flexibilité pour modifier le confinement du champ électro-magnétique par la variation de la géométrie du guide d'onde.

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

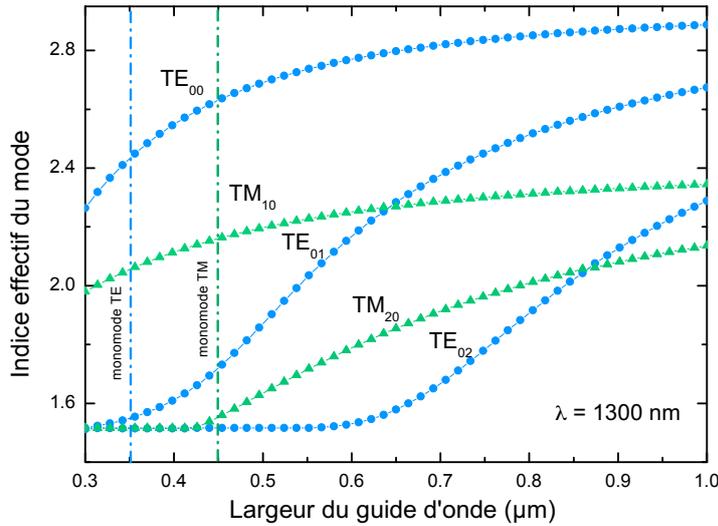


FIG. 5.1.2.: Indice effectif des premiers modes TE et TM en fonction de la largeur du guide d'onde  $W$  à la longueur d'onde de 1300nm. Les lignes bleue et verte indiquent respectivement la limite pour  $W$  au-delà de laquelle le guide est multimode TE ( $W < 0.35\mu\text{m}$ ) puis TM ( $W < 0.45\mu\text{m}$ )

### 5.1.2. Evaluation des caractéristiques des guides d'onde rubans

La hauteur du silicium a été étudiée et optimisée dans plusieurs études antérieures et fixée à 220 nm [14]. Cette hauteur est maintenant communément utilisée en photonique Si pour les guides passifs : c'est donc la hauteur qui a été choisie pour ce travail.

#### 5.1.2.1. Guide d'onde monomode

Deux polarisations pour la lumière peuvent se propager dans un guide d'onde : la polarisation transverse électrique (TE) et la polarisation transverse magnétique (TM).

Pour une longueur d'onde et une polarisation donnée (TE ou TM), le guide d'onde peut être soit monomode soit multimode suivant sa géométrie. Les modes optiques sont caractérisés par leur indice effectif (caractérise la vitesse de propagation de l'onde) et par leur coefficient d'absorption. Pour évaluer le caractère monomode d'un guide de 220nm de hauteur à la longueur d'onde de 1300 nm, l'indice effectif  $n_{eff}$  du guide a été calculé en fonction de la largeur du guide ( $W$ ) à l'aide du solveur de mode Fimmwave développé par Photon design (figure 5.1.2). Les courbes présentent les valeurs de l'indice effectif pour les modes  $TE_{00}$ ,  $TE_{01}$ ,  $TE_{02}$ ,  $TM_{10}$  et  $TM_{20}$ . Pour des largeurs supérieures à  $0,7\mu\text{m}$ , tous ces modes peuvent coexister dans le guide d'onde qui est donc multimode. Par contre lorsque la largeur du guide diminue, les modes d'ordre supérieur sont progressivement

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

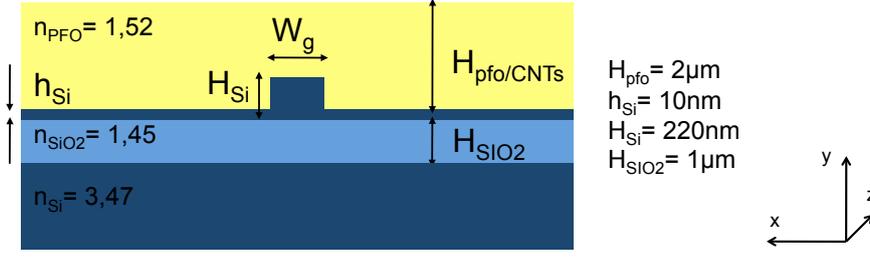


FIG. 5.1.3.: Définition de la structure pour étudier le recouvrement du mode optique du guide avec le film PFO/CNT.  $n_{PFO}$ ,  $n_{SiO_2}$ ,  $n_{Si}$  sont respectivement les indices de réfraction du PFO, de la silice et du silicium.  $H_{Si}$  et  $h_{Si}$  sont respectivement la hauteur totale du silicium et l'épaisseur de silicium non gravé,  $W_g$  est la largeur du guide d'onde silicium.  $H_{PFO/CNTs}$  et  $H_{SiO_2}$  sont respectivement la hauteur du film PFO/CNTs déposé sur la puce et la couche de silice enterrée SOI.

éliminés.

La condition de propagation pour avoir un seul mode TE sera remplie pour une largeur de guide égale à :  $W = 0,35 \mu m$  tandis que pour le mode TM, une largeur de  $0.45 \mu m$  est suffisante. On remarque également que l'indice effectif du mode TE est plus fort que celui du mode TM. Ceci indique que le mode TE est plus confiné dans le guide d'onde que le mode TM. Dans la suite de l'étude, on réalisera seulement des guides monomodes de largeurs inférieures à  $0.35 \mu m$ .

### 5.1.2.2. Interaction entre un mode optique dans le Si et les CNTs

Le couplage des propriétés optiques des nanotubes de carbone dans un guide d'onde ne peut être réalisé que s'il y a un recouvrement entre le milieu contenant les nanotubes et le mode optique du guide d'onde.

Les nanotubes de carbone sont insérés dans un polymère transparent, le PFO (cf chapitre 3). D'un autre côté le mode optique est fortement confiné à l'intérieur du guide d'onde Si. C'est pourquoi dans un guide de largeur comprise entre  $0.4$  et  $2 \mu m$ , l'interaction entre les nanotubes et le mode optique est faible.

A l'aide du solver de mode, l'indice effectif et la fraction du mode optique dans le milieu contenant les nanotubes ont été simulés pour le guide d'onde représenté sur la figure 5.1.3. Ce guide SOI est recouvert du composite PFO/nanotube dont l'indice réfractif est d'environ 1.52. Les longueurs d'onde choisies sont  $1200 \text{ nm}$  et  $1300 \text{ nm}$ , en rapport avec les longueurs d'onde d'émission des nanotubes (8,6) et (8,7). La figure 5.1.4a présente l'évolution de l'indice effectif du mode pour différentes largeurs du guide. Cet indice a été calculé à  $1200 \text{ nm}$  et  $1300 \text{ nm}$ . Pour les deux longueurs d'onde, on remarque une valeur de  $W$  en-deçà de laquelle l'indice effectif diminue fortement ( $W \sim 0.45 \mu m$ ).

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

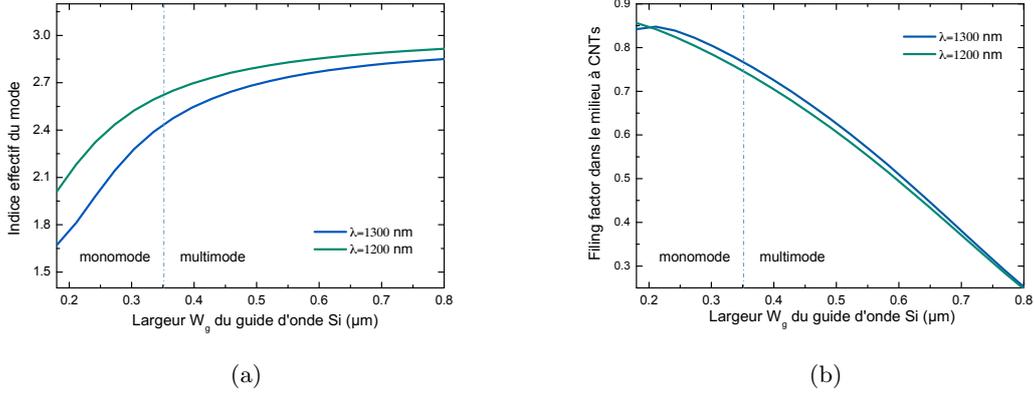


FIG. 5.1.4.: Indice effectif (a) et filling factor (b) du mode optique TE pour le guide défini dans la figure 5.1.3. Deux longueurs d'onde ont été étudiées : 1200 nm (vert) et 1300 nm (bleu). Le filling factor a été défini dans cette simulation comme étant la fraction d'énergie du mode optique présente dans la couche de composite PFO/NTs.

Cela signifie qu'à partir de cette valeur le mode optique se déconfinement progressivement et interagit de plus en plus avec le composite PFO/CNTs dans notre cas. Le mode optique étant moins confiné à 1300nm qu'à 1200nm, on observe bien une différence des valeurs d'indice effectif lorsque la largeur du guide décroît. Le confinement du mode optique en fonction de  $W$  est aussi donné indirectement par le filling factor (figure 5.1.4b). On constate une augmentation de la fraction d'énergie dans la couche PFO/CNTs lorsque  $W$  décroît. Pour des valeurs très petites de  $W$  ( $W < 0.225 \mu\text{m}$ ), on remarque une saturation du déconfinement, ce qui signifie que le guide le plus étroit n'est pas forcément optimal.

Les profils des champs électriques des modes optiques fondamentaux TE et TM pour deux valeurs de  $W$ , 180 nm et 500 nm, ont été calculés à la longueur d'onde de 1300 nm. Ils sont représentés sur la figure 5.1.5. Pour  $W = 500 \text{ nm}$ , les champs  $E_x$  et  $E_y$  pour les deux polarisations TE et TM respectivement sont bien confinés dans le guide Si. Dans ce cas, l'interaction entre le mode optique et les nanotubes dispersés dans le milieu environnant est faible. En revanche, lorsque  $W = 0,180 \mu\text{m}$ , on constate que les champs  $E_x(TE)$  et  $E_y(TM)$  dépassent largement les limites du guide d'onde. Les modes sont déconfinés et se propagent à la fois à l'intérieur et à l'extérieur du guide. Dans cette configuration, le mode interagit fortement avec les nanotubes de carbone insérés dans le PFO.

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

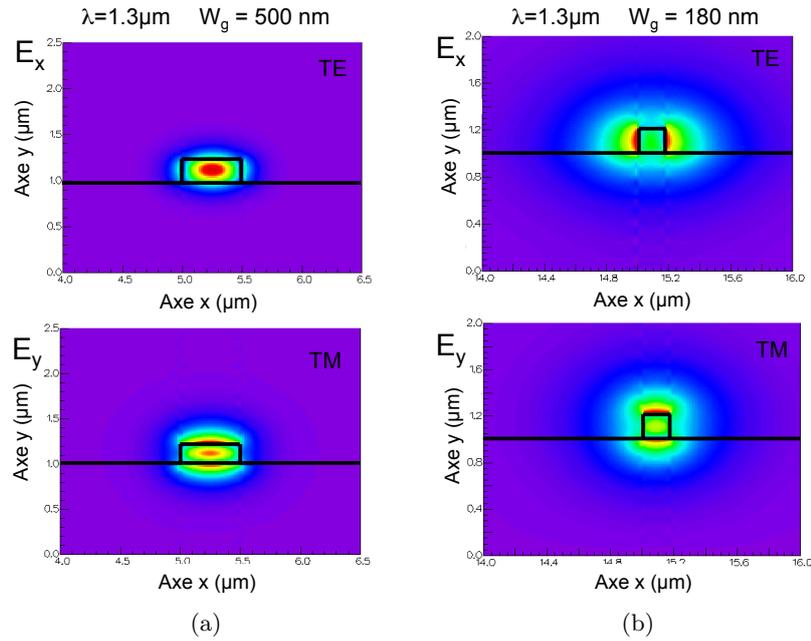


FIG. 5.1.5.: Champs électriques  $E_x(TE)$  et  $E_y(TM)$  pour deux largeurs de guide d'onde à la longueur d'onde  $\lambda = 1300nm$ . (a)  $W_g = 500nm$  (b)  $W_g = 180nm$

### 5.1.3. Structures photoniques de base

Ce paragraphe décrit les éléments de base constituant la structure générique utilisée pour démontrer le couplage des nanotubes de carbone avec un guide d'onde silicium. Le paragraphe précédent a montré que l'interaction entre le mode optique et le milieu contenant les nanotubes est meilleure pour des largeurs de guide inférieures à 300 nm et que l'interaction augmentait en réduisant cette largeur. Cependant, les simulations n'ont pas tenu compte de trois critères : le premier est que dans ces guides étroits, les modes optiques interagissent aussi de manière forte avec la rugosité des flancs du guide. Ceci change donc les pertes de propagation de l'onde guidée. Un guide de 300 nm de large sur plusieurs millimètres de long donnerait des pertes optiques de propagation très élevées. Le second critère concerne les fuites du mode optique déconfiné vers le substrat Si situé en-dessous de la silice isolante de  $1 \mu m$  d'épaisseur. Ces fuites deviennent très importantes lorsque le guide est très étroit. Le troisième critère est le problème du couplage de la lumière de la source laser externe dans le guide d'onde. En effet, la section du guide doit être suffisamment grande pour que le couplage puisse être réalisé. En général, des guides avec  $W = 2 \mu m$  sont utilisés pour cela.

La figure 5.1.6 présente donc les différentes parties d'un guide d'onde simple en vue de l'étude du couplage des propriétés optiques des nanotubes de carbone. Les différentes portions du guide sont :

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

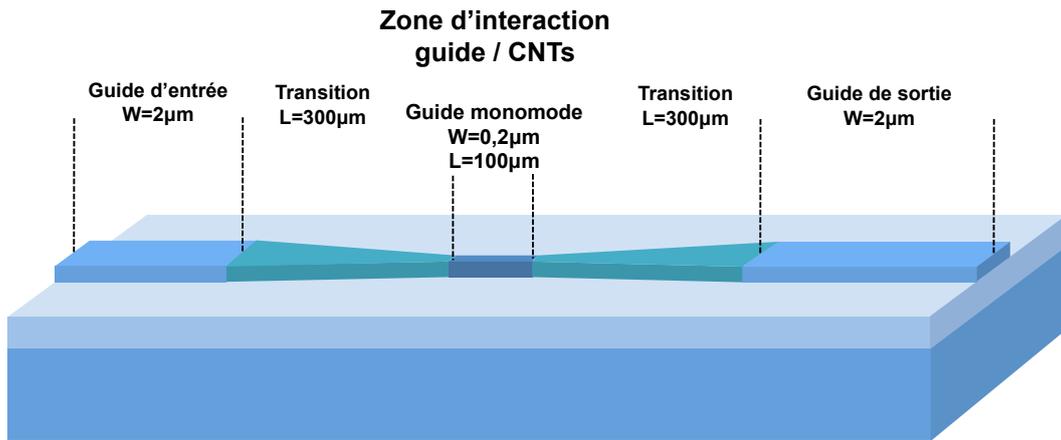


FIG. 5.1.6.: Schéma d'un guide d'onde adapté pour maximiser l'interaction du mode optique avec les nanotubes par un rétrécissement localisé de la largeur du guide à l'aide de transitions (taper) d'entrée et de sortie.

**Le guide d'entrée** Lorsqu'il n'y a pas de source de lumière intégrée dans un dispositif photonique, il n'y a pas d'autre choix que d'introduire la lumière depuis l'extérieur. Il est possible de réaliser ce couplage en utilisant des réseaux de couplage[31]. Ces structures montrent de bons coefficients de couplage (2dB de pertes) mais sont sensibles à la polarisation de la lumière. De plus, ils ne fonctionnent que sur une plage de longueurs d'onde restreinte (50nm). La méthode utilisée dans ce travail est le couplage par fibre optique lentillée au niveau de la facette du guide d'entrée, avec une largeur de  $W = 2\mu\text{m}$ , permettant ainsi le couplage de la lumière avec des pertes modérées.

**Transition linéaire** Pour pouvoir réaliser le changement de largeur entre le guide d'entrée et la zone d'interaction, on utilise des transitions linéaires (taper en anglais). Dans ces transitions, la réduction progressive de  $W_g$  permet une transformation adiabatique du mode optique. La longueur de ces transitions doit être suffisamment longue pour éviter une désadaptation trop brutale du mode optique et donc éviter de fortes pertes optiques.

**Guide d'onde monomode** La largeur de ce guide est choisie pour une propagation monomodale de l'onde. Pour obtenir une interaction du mode optique avec le composite CNTs/PFO, la largeur du guide est choisie d'après les simulations présentées sur la figure 5.1.4. Par exemple, pour une largeur  $W = 0.18\mu\text{m}$ , le mode optique est largement déconfiné (figure 5.1.5b) et peut interagir avec les nanotubes de carbone.

A la sortie du guide monomode, une transition identique à la première suivie d'un guide de  $2\mu\text{m}$  de large sont ajoutés en sortie pour favoriser la collection du signal de

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

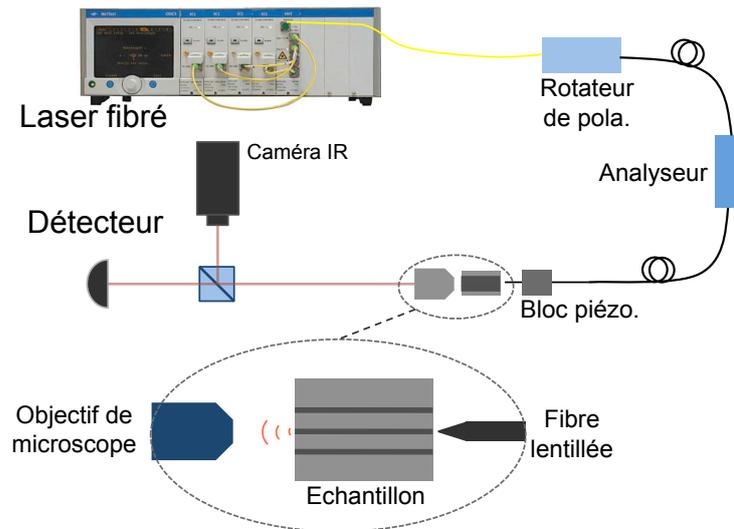


FIG. 5.2.1.: Banc de caractérisation d'optique intégrée. Le couplage de la lumière dans le guide d'onde s'effectue à l'aide d'une fibre optique lentillée.

sortie.

## 5.2. Caractérisation des guides d'onde

### 5.2.1. Banc de mesure

J'ai mis en place un banc de mesure spécifique pour la caractérisation des structures photoniques (fig 5.2.1). La fibre de sortie du laser (OSICS ECL 400) est connectée à un rotateur de polarisation et à un polariseur, ce qui permet de fixer la polarisation de la lumière. Une fibre lentillée à maintien de polarisation est donc utilisée pour injecter la lumière dans le guide d'onde (figure 5.2.2). A la vue des dimensions des guides d'onde, le déplacement de la fibre se fait à partir d'un système trois axes à moteurs piezoélectriques. La fibre est alors placée très précisément en vis-à-vis de la facette d'entrée du guide d'onde.

Le guide d'onde d'entrée ayant une largeur de 2 microns, les pertes de couplage de la lumière entre la fibre et le guide sont d'environ 12 dB. Cette technique permet d'injecter dans le guide les modes TM ou TE pour une gamme de longueurs d'onde étendue (1200 nm à 1600 nm).

A la sortie du guide d'onde, la lumière est collectée par un objectif de microscope et couplée dans une fibre ou envoyée en espace libre dans un détecteur. Pour observer le profil du faisceau de sortie, une caméra infrarouge est placée entre l'objectif et le détecteur. Il est donc possible de vérifier que la lumière est bien couplée dans le guide d'onde et non pas dans le substrat ou dans la couche de silice encapsulant les guides.

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

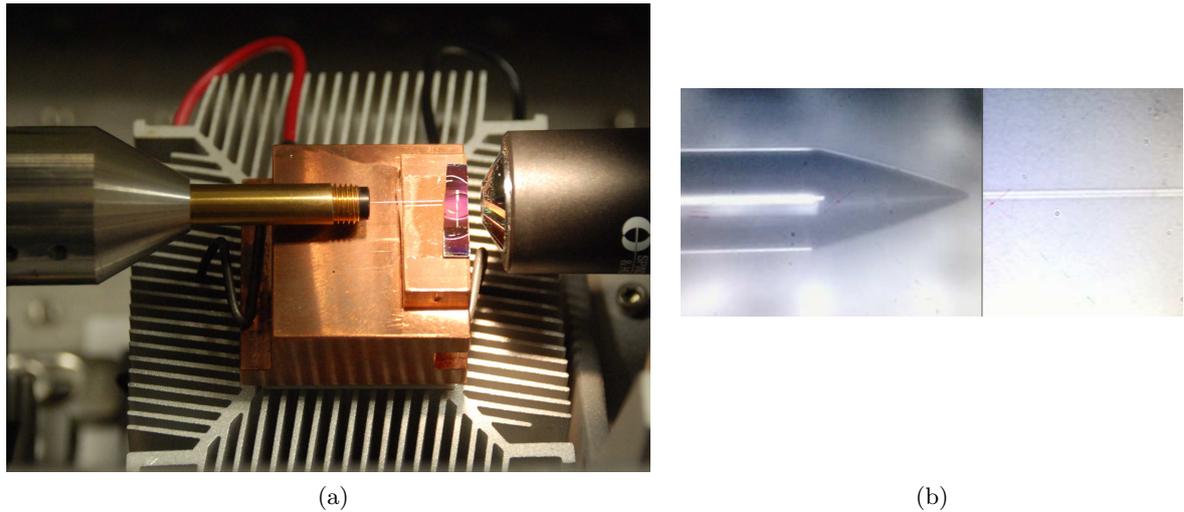


FIG. 5.2.2.: (a) Photo du banc optique au niveau de l'échantillon. (b) Image en vue de dessus de la zone de couplage de lumière avec la fibre lentillée et l'entrée du guide d'onde.

Comme illustration, la figure 5.2.3 montre deux photos issues de la caméra IR : la première lors d'un bon couplage de la lumière dans le guide d'onde et la seconde lors d'un couplage dans le substrat.

### 5.2.2. Méthode de mesure des pertes de propagation

La fonction première d'un guide d'onde est de propager la lumière. Une des caractéristiques du guide d'onde est donc le niveau des pertes de propagation. Dans les paragraphes précédents, il a été mentionné que ce niveau des pertes dépendait fortement de la qualité de la fabrication du guide d'onde.

Deux méthodes principales peuvent être utilisées pour mesurer les pertes optiques d'un guide d'onde. La première, la plus simple, est basée sur la comparaison du niveau de transmission avec et sans guide d'onde. Cette méthode est rapide, mais la comparaison fine de deux guides d'onde est quasi impossible. Cette technique ne tient pas compte du coefficient de couplage qui peut changer d'un guide à l'autre. La seconde méthode, retenue dans ce travail, analyse les résonances Fabry Perot (FP) générées par les facettes clivées du guide d'onde. En effet, ces facettes ont un coefficient de réflexion suffisant pour qu'une partie de la lumière ait de multiples réflexions à l'intérieur du guide, générant des résonances FP.

Avant de définir la relation entre les pertes optiques du guide et les résonances FP, il est nécessaire de décrire très brièvement le résonateur optique Fabry Perot :

Ces cavités sont constituées de deux miroirs parallèles séparés par un milieu d'indice  $n$  (cf. figure 5.2.4a). Dans notre cas, les miroirs sont les facettes de l'échantillon.

5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

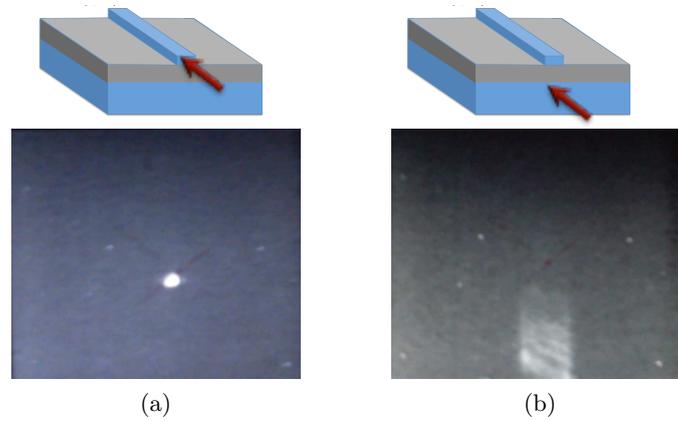


FIG. 5.2.3.: Observation du profil du faisceau collecté à la sortie de l'échantillon. La flèche rouge indique la position de la fibre optique par rapport à l'échantillon. (a) Cas d'un couplage de la lumière dans un guide d'onde. (b) Cas d'un couplage dans le substrat Si.

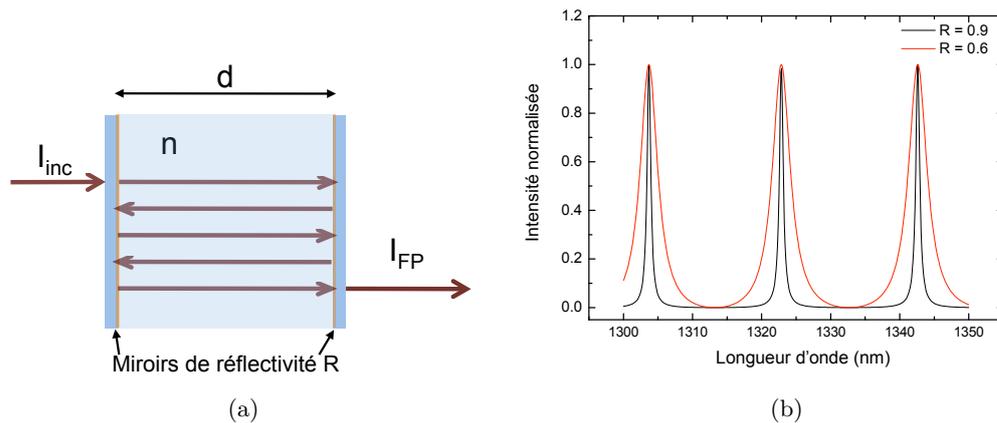


FIG. 5.2.4.: (a) Schéma de principe d'une cavité Fabry Perot. (b) Résonances Fabry Perot générées par les réflexions de la lumière sur les miroirs de la cavité.

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

La lumière présente à l'intérieur de la cavité oscille de multiples fois entre les deux miroirs et interfère. Le résultat de ces interférences est une variation périodique de la lumière transmise. Le maximum de transmission est permis lorsque toutes les réflexions sont en phase entre elles. A l'inverse, le minimum de transmission apparaît lorsque la lumière interfère de façon destructive (ondes en opposition de phase). Le déphasage entre deux réflexions successives s'écrit :

$$\Delta\varphi = \frac{4\pi nd}{\lambda} \quad (5.2.1)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du milieu et  $d$  l'épaisseur de l'intervalle entre les deux miroirs. Lorsque les deux miroirs sont parfaitement parallèles et possèdent une même réflectivité  $R$ , l'intensité transmise par la cavité est donnée par :

$$I_{FP} = \frac{(1 - R)^2}{1 + R^2 - 2R \cos(\Delta\varphi)} \quad (5.2.2)$$

La figure 5.2.4b présente la transmission d'une cavité Fabry Perot calculée pour deux valeurs de réflexion, 0,6 et 0,9 dans un milieu d'indice de réfraction égal à 1,5. La transmission est maximale lorsque  $\Delta\varphi$  est un multiple de  $2\pi$  ce qui définit les pics de résonance de la cavité. La relation 5.2.3 permet de définir les longueurs d'onde de résonance  $\lambda_r$  d'une cavité Fabry Perot :

$$\lambda_r = \frac{2nd}{m} \quad (5.2.3)$$

où  $m$  est un entier.

L'intervalle séparant deux longueurs d'onde de résonance, appelé Intervalle Spectral Libre (ISL), est défini par la relation 5.2.4 où  $n_g = n - (dn/d\lambda)$  est l'indice de groupe.

$$\Delta\lambda = ISL = \frac{\lambda_r^2}{2n_g d} \quad (5.2.4)$$

La figure 5.2.5 montre un exemple de résonances Fabry-Perot obtenues pour un guide d'onde ruban Si. Dans le cas d'un guide d'onde, l'indice  $n$  est noté  $n_{eff}$  et représente l'indice effectif du mode guidé. Plus les pertes optiques du guide sont importantes et moins il y aura de réflexion de la lumière à l'intérieur du guide d'onde et donc plus faible sera le contraste des résonances. Il est possible d'établir le lien entre le contraste  $K$  et les pertes optiques  $\alpha$  ( $cm^{-1}$ ) par la relation suivante :

$$\alpha L = \ln \left\{ \frac{1 - \sqrt{1 - K^2}}{KR} \right\} \quad (5.2.5)$$

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

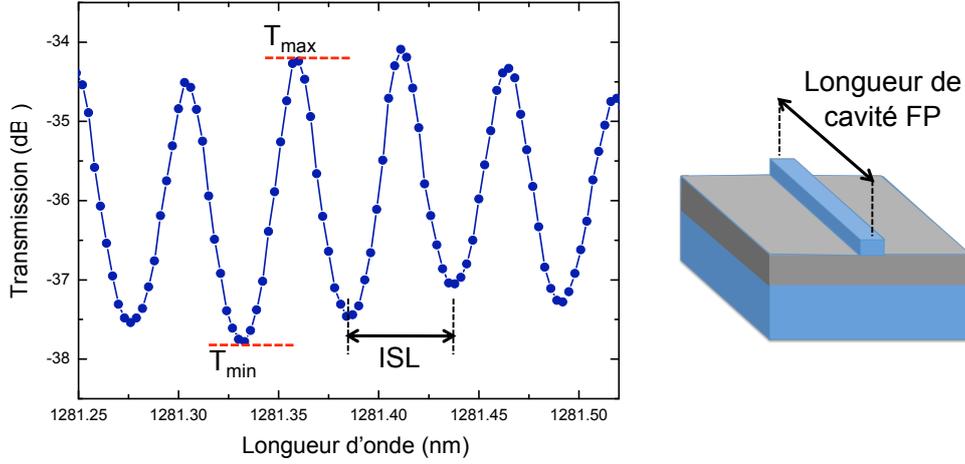


FIG. 5.2.5.: Transmission d'un guide d'onde en fonction de la longueur d'onde. Les variations sont dues aux interférences de la lumière après réflexions multiples sur les facettes du guide d'onde. La longueur du guide correspond donc à la longueur de la cavité F-P.

avec  $K$ , défini par la relation :

$$K = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}} \quad (5.2.6)$$

où  $L$  est la longueur du guide d'onde,  $R$  la réflectivité des facettes d'entrée et sortie,  $I_{max}$  et  $I_{min}$  les intensités des extrema des résonances. La réflectivité des facettes clivées pour une onde incidente normale est donnée par la relation :

$$R = \left( \frac{n_{eff} - 1}{n_{eff} + 1} \right)^2 \sim 0,31 \quad (5.2.7)$$

avec  $n_{eff}$  : l'indice effectif du mode guidé

Dans le cas du guide caractérisé dans la figure 5.2.5, on mesure  $5dB.cm^{-1}$  pour les pertes de propagation. La mesure de l'ISL permet de remonter à la longueur de la cavité et de vérifier qu'elle est bien égale à la largeur de l'échantillon. Dans ce cas précis, la mesure de l'ISL ( $ISL = 0.052$ ) indique une longueur de guide de 5.2 mm pour un indice de groupe de l'onde guidée égal à environ 3.

## 5.3. Fabrication du dispositif

### 5.3.1. Etapes de fabrication optimisées

Cette partie contient la description de toutes les étapes technologiques mises en place avec Xavier Le Roux pour optimiser progressivement la fabrication de la structure de

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

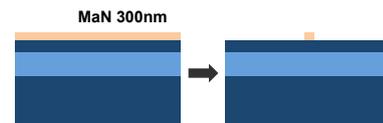
test présentée dans le paragraphe 5.1.3.

Les trois premières étapes décrivent la fabrication des guides d'onde sur SOI par lithographie électronique sur résine négative MaN. Durant l'étape 4, une épaisseur de 500 nm de silice est déposée pour encapsuler tous les guides d'onde de la puce. Les étapes 5 et 6 décrivent la réalisation d'ouvertures dans la silice pour atteindre la surface du guide. L'étape 7 concerne le dépôt du composite liquide PFO/nanotube (LowG) à 65°C pour minimiser le "coffee ring effect". Lors de l'étape 8 le masque de silice est déposé par PECVD à 150°C. Les étapes 9 et 10 regroupent la définition des zones de protection du PFO et sa gravure par RIE. La dernière étape est le clivage de l'échantillon de façon à avoir des facettes de qualité optique pour permettre le couplage de la lumière.

**Etape 1** Préparation du substrat SOI  
Nettoyage. Acetone sous ultrason et plasma  $O_2$



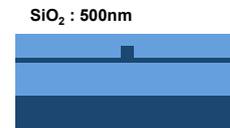
**Etape 2** : Définition des guides dans la résine  
Enrésinement de MaN, résine négative (300nm d'épaisseur)  
Lithographie électronique 20kV, ouverture 20, Step size 20nm,  
Développement de la résine dans le MIF 726 pendant 30s



**Etape 3** : Transfert des motifs de résine dans le silicium  
Gravure RIE du Si avec un mélange 20sccm de  $SF_6$  et 5sccm de  $O_2$  à 30 Watts pendant 1 min 10 s.  
La gravure n'est pas totale. Une fine épaisseur de silicium (10nm) est laissée pour protéger la silice en-dessous et favoriser les étapes suivantes.



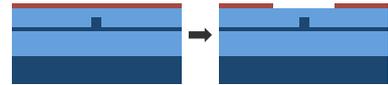
**Etape 4** : Protection des guides avec de la silice  
Les guides d'onde sont encapsulés dans une couche de silice.  
Dépôt de 500nm d'épaisseur de  $SiO_2$  par PECVD à haute fréquence et haute température (300°C).  
L'épaisseur est mesurée par ellipsométrie spectroscopique.



## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

**Etape 5 :** Définition des zones d'interaction dans la résine

Enrésinement avec la résine positive ZEP (300nm d'épaisseur)  
Lithographie électronique 20kV, ouverture 60, Step size 20nm,  
Développement de la résine IPA 30s / MIBK 30s / IPA 30s.



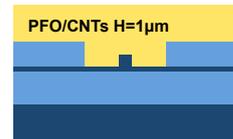
**Etape 6 :** Ouverture des zones d'interaction dans la silice

Gravure humide de la silice dans une solution de HF diluée. La fine couche de silicium permet de stopper la gravure sans attaquer la silice enterrée (3 min 15). La résine est enlevée par un plasma  $O_2$ .



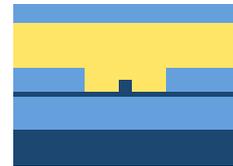
**Etape 7 :** Dépôt du composite PFO/CNTs

Le composite liquide ( $\sim 110\mu L$ ) est déposé sur l'ensemble de la puce avec une micropipette. La puce est maintenue à  $65^\circ C$  pour limiter le "coffee ring effect". Après évaporation du solvant, le composite est re-cuit à  $180^\circ C$  pendant 20 minutes



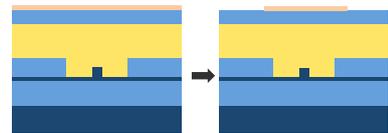
**Etape 8 :** Protection du composite avec de la silice

Dépôt d'une couche de silice  
Dépôt de 200nm d'épaisseur de  $SiO_2$  par PECVD à basse fréquence et basse température ( $150^\circ C$ ) pour éviter la désorption et l'altération du composite déposé sur la puce.



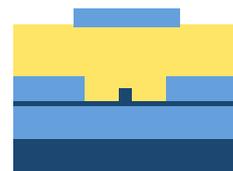
**Etape 9 :** Définition des zones de protection dans la résine au-dessus des zones d'interaction

Enrésinement de MaN, résine négative (300nm)  
Lithographie électronique 20kV, ouverture 60, Step size 20nm,  
Développement de la résine dans le MIF 726 pendant 30s



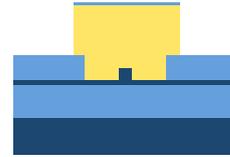
**Etape 10 :** Ouverture des zones de protection dans la silice

Gravure RIE de la silice avec un mélange 50sccm de  $CHF_3$  et 2sccm de  $O_2$  à 325 Watts (12mTorr) pendant 3 min 10 s.

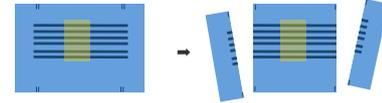


## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

**Etape 11 :** Elimination du PFO/CNTs hors des zones d'interaction dans le composite  
Gravure RIE du composite avec un mélange 50% de Ar et 50% de  $O_2$  à 300 Watts pendant 15 min.



**Etape 12 :** Clivage de l'échantillon  
L'échantillon est clivé au niveau des marques de clivage définies à l'aide de l'e-beam dans le silicium (lors de l'étape 2).



### 5.3.1.1. Evolutions de la qualité de la puce

Le premier échantillon fabriqué comportait seulement 4 étapes technologiques, comprenant la fabrication des guides d'onde et le dépôt du composite pleine plaque. Les dialogues entre les phases de conception / fabrication / caractérisation ont souligné un certain nombre de précautions à prendre pour pouvoir mesurer un signal de façon correcte. Cela est passé par l'apparition d'étapes technologiques supplémentaires qui ont été présentées dans le paragraphe précédent et qui vont être discutées maintenant.

La première précaution concerne la localisation du polymère. Il est nécessaire que les guides d'entrée et de sortie ainsi que les tapers soient protégés du polymère. En effet, même si un guide de  $2\mu m$  de large confine le mode optique et a peu d'interaction avec le PFO/NT, l'absorption du composite génère des pertes et fausse les mesures d'absorption. Pour résoudre cela, il a été décidé que le composite devait être localisé seulement au niveau des guides évanescents, sur une largeur de  $40\mu m$ . Déposer une épaisseur constante de polymère sur une zone d'interaction rectangulaire de  $100\mu m \times 40\mu m$  n'est pas réalisable avec les moyens à disposition (micropipette). Il a donc été décidé de déposer le polymère sur l'ensemble de l'échantillon puis de développer un procédé pour graver le PFO tout en protégeant les zones d'interaction. Du temps a donc été investi avec Xavier Le Roux pour le développement technologique d'un dépôt de silice à basse température sur le PFO et du type de gravure pour ce polymère un peu exotique.

La deuxième précaution concerne la couche de silice d'encapsulation des guides d'onde. Il est possible que la luminescence générée par les nanotubes dans la zone évanescence se couple en partie dans le guide plan formé par cette couche de silice et parvienne ainsi au bord de l'échantillon, polluant le signal à la sortie du guide. Pour s'affranchir de cette contribution, la silice de protection au bord de l'échantillon est gravée totalement.

La complexification et les modifications de la puce ont généré deux étapes supplémentaires de lithographie électronique avec alignement. En effet, pour ouvrir la silice

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

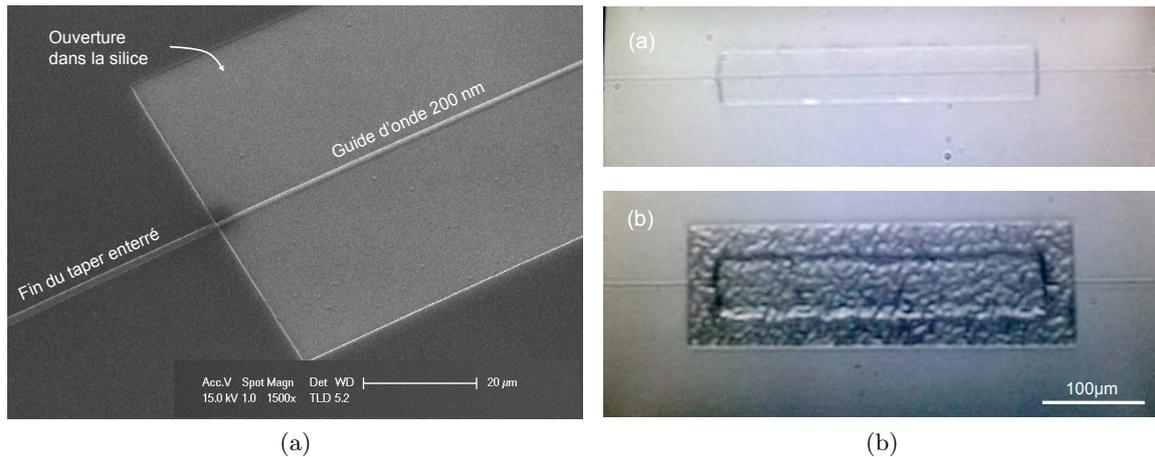


FIG. 5.3.1.: (a) Image MEB d'une portion de zone d'interaction après l'étape technologique 6. On voit la fin de la transition enterrée ainsi que l'ouverture dans la silice au niveau du guide monomode. (b) Photo de la zone d'interaction avant et après dépôt/gravure du composite PFO/CNTs.

au-dessus des guides d'onde dans l'étape 6, puis dans l'étape 9 lors de la définition du masque de silice, il a fallu lithographier des motifs sur l'échantillon de façon précise par rapport à d'autres motifs déjà existants. Pour pouvoir faire cela, il a fallu ajouter des croix d'alignement en silicium lors de la première étape de lithographie (étapes 2 et 3) aux quatre coins de l'échantillon. Elles forment un référentiel interne de l'échantillon permettant d'effectuer plusieurs niveaux de lithographies avec un excellent alignement.

La suite du paragraphe montre quelques photos réalisées au cours de la fabrication.

La figure 5.3.1a montre une image MEB après l'étape technologique 6, juste avant le dépôt du composite PFO/CNTs. On voit la transition enterrée sous la couche de protection de silice et le guide évanescent libéré dans la zone d'interaction. La figure 5.3.1b est une photo de la zone d'interaction au niveau de l'étape 6 (a) et au niveau de l'étape 11 (b) après le dépôt et la gravure du composite contenant les nanotubes. L'aspect rugueux et inhomogène en surface n'est pas dû à une mauvaise qualité du PFO, mais au masque de silice basse température déposé pour protéger les zones d'interaction lors de la gravure RIE (étape 11).

La réalisation de ces structures a demandé différentes étapes d'optimisation. La plus importante a été l'optimisation de l'étape de lithographie électronique. C'est pourquoi nous allons la présenter dans les paragraphes suivants.

### 5.3.2. Optimisation de l'étape de lithographie électronique

Le principe de la lithographie électronique (e-beam) est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons focalisés avec une couche mince de résine déposée sur un substrat.

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

Beaucoup d'informations sur la lithographie électronique peuvent être trouvées dans la thèse d'Amanda Martinez. [79]

Les guides d'onde doivent avoir des niveaux de pertes faibles pour mesurer les signatures optiques des CNTs. La motivation de cette étude est la compréhension des origines des pertes dans les guides d'onde silicium afin d'en limiter les effets en travaillant sur la géométrie du motif et sur les paramètres de lithographie électronique.

Les guides de  $2\mu m$  de large réalisés jusque là avaient des pertes se situant autour des  $25 dB.cm^{-1}$ . Les trois origines possibles des pertes optiques sont<sup>1</sup> :

- Pertes liées à la rugosité des flancs du guide introduite par la lithographie et la gravure.
- Pertes engendrées par la transition optique. La variation de la géométrie du guide perturberait les modes optiques, générant des pertes supplémentaires.
- Pertes possiblement générées par les portions de guide étroites ( $<450nm$ ).

Les sections suivantes vont étudier ces trois hypothèses. Mais avant, pour comprendre la démarche expérimentale, il est nécessaire de présenter une particularité liée au système de lithographie e-beam utilisé dans ce travail.

### 5.3.2.1. Spécificité du système e-beam

L'équipement utilisé en salle blanche pour la fabrication des guides d'onde est un système de lithographie RAITH 150 fonctionnant à 20kV. Pour insoler un motif, le faisceau d'électrons est balayé sur la surface de l'échantillon. Ce type de lithographie a une limite. En effet la précision et la résolution du faisceau décroît au fur et à mesure qu'on s'éloigne de son aplomb. Il est donc impossible d'insoler un guide d'onde droit de 200 nm de largeur sur des longueurs de plusieurs centaines de microns. Pour contourner cette limitation, le système RAITH combine deux moyens pour changer la position relative de l'échantillon et du faisceau. Le premier est la déviation du faisceau et le second est le déplacement de l'échantillon par la platine de transfert. Ce principe est schématisé sur la figure 5.3.2.

Dans le cas de la fabrication de guides d'onde, la résolution requise impose un champ d'écriture pour le faisceau d'électrons de  $100 \times 100 \mu m$  au maximum. Lorsque le faisceau atteint cette limite, la platine de translation se déplace de  $100 \mu m$  (correspondant au champ d'écriture). Ainsi, de proche en proche, toute la longueur (plusieurs millimètres) du guide d'onde peut être insolée.

Malheureusement, le déplacement de la platine n'est pas parfait et lors du passage d'un champ d'écriture ( $n$ ) au champ suivant ( $n + 1$ ), un décalage apparaît. Ce phéno-

---

<sup>1</sup>Dans la recherche des origines des pertes, j'ai choisi de ne pas considérer les pertes liées à la qualité de gravure du Si par RIE ou ICP, car elle a déjà été optimisée[14].

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

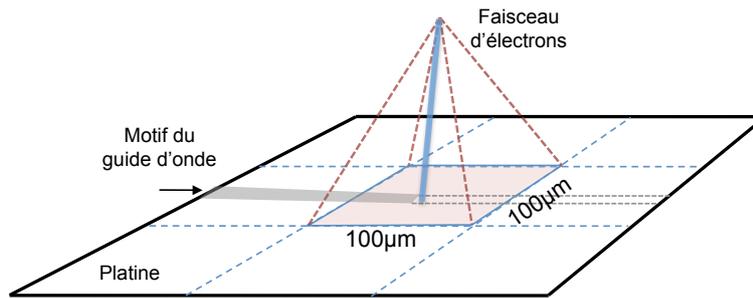


FIG. 5.3.2.: Principe du positionnement du faisceau d'électrons par rapport à l'échantillon dans le système RAITH 150. La zone rouge correspond au champ d'écriture possible par déflexion du faisceau d'électrons,  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  dans ce cas. La platine qui soutient l'échantillon assure le changement de champ d'écriture lorsque le faisceau atteint sa déviation maximale. La résolution et la précision de l'insolation dépendent du choix des dimensions du champ d'écriture.

mène bien connu pour ce type de système est appelé le raccord de champ. Malgré les procédures d'alignement de champ d'écriture assez performantes mises en place, une erreur incompressible de quelques dizaines de nanomètres est présente à chaque fois. La solution retenue dans ce travail est de légèrement surinsoler les parties des motifs situées à la frontière entre deux champs d'écriture. Ce choix a été dicté par le fait que dans un guide d'onde il vaut mieux obtenir une légère augmentation localisée de la largeur du guide plutôt qu'une interruption.

Pour étudier les origines citées plus haut, il a fallu agir sur le dessin des motifs ainsi que sur les paramètres d'insolation de la lithographie e-beam. Tous ces paramètres sont réunis dans un fichier appelé "GDS" (pour Graphic Data System). La figure 5.3.3 montre une partie du fichier GDS pour des guides d'onde. Les motifs à insoler comme les guides, les croix d'alignement (cf. 5.3.1.1) mais aussi la position des champs d'écriture définis plus haut y sont représentés. Les variations des couleurs dans les motifs indiquent l'évolution de la dose d'insolation c'est-à-dire l'énergie totale que reçoit la résine par unité de surface.

### 5.3.2.2. Pertes optiques engendrées par la rugosité

L'observation au microscope électronique (MEB) d'un guide d'onde de largeur  $2\mu\text{m}$  ayant des pertes de  $25\text{dB} \cdot \text{cm}^{-1}$  est représentée dans la figure 5.3.4a. La dose d'insolation de la résine (MaN) utilisée est la dose de référence choisie dans ce travail ( $d_{ref} = 145\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). L'image MEB révèle une rugosité importante au niveau des parois du guide ainsi qu'un élargissement du guide ( $w=2,95\mu\text{m}$ ). Par contre une image MEB d'un guide de largeur  $W_g = 500\text{nm}$  insolé avec la même dose présente une rugosité réduite (fig 5.3.4b). On en conclut qu'il existe une dose optimale pour une largeur de

5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

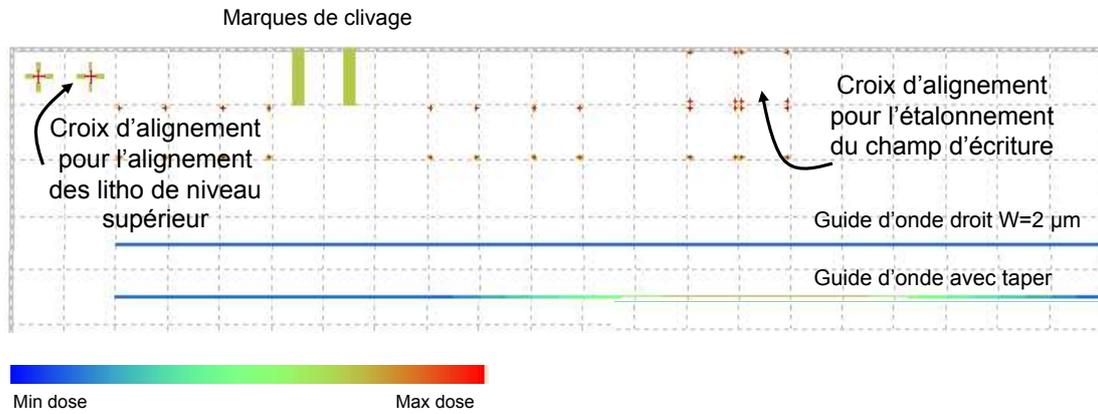


FIG. 5.3.3.: Représentation graphique du contenu du fichier GDS exécuté par le système RAITH 150.

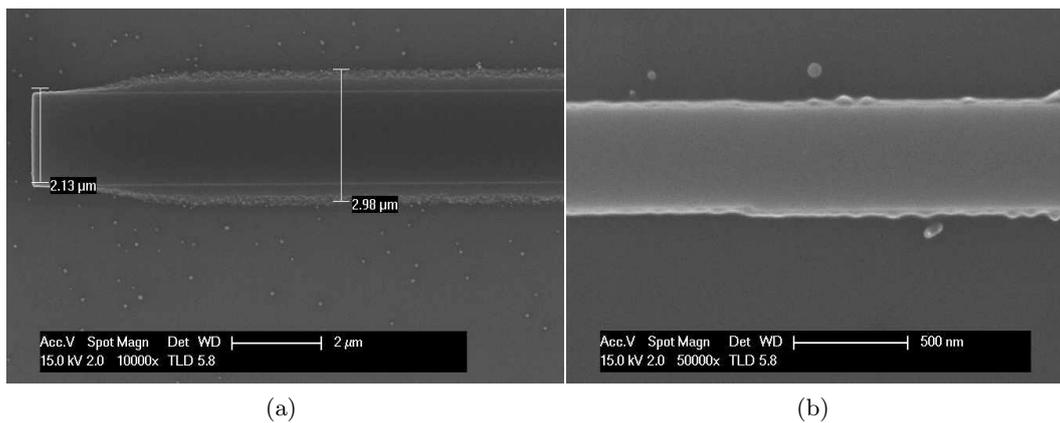


FIG. 5.3.4.: (a) Vue de dessus MEB d'un guide d'onde après gravure du Si. La dose d'insolation est la dose nominale de la MaN. (a)  $W_g = 2\mu m$  (b)  $W_g = 0.5\mu m$ .

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

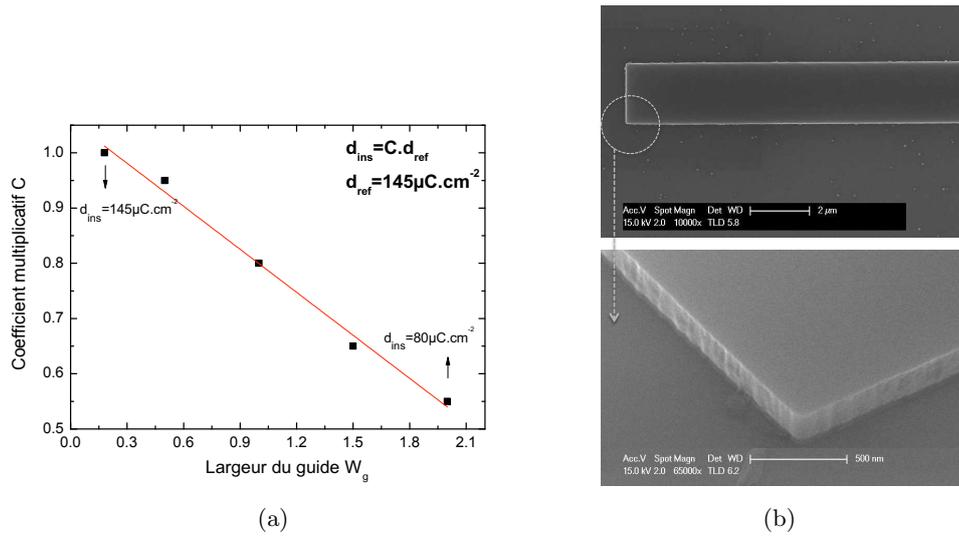


FIG. 5.3.5.: (a) Evolution du coefficient multiplicatif de la dose nominale  $C$  en fonction de la largeur du guide d'onde  $W_g$  à insoler. La droite donne une première approximation du phénomène. Le comportement ne devrait pas être linéaire en dessous de  $0.180 \mu\text{m}$  pour  $W_g$ . (b) Guide ( $W_g = 2 \mu\text{m}$ ) insolé avec une dose adaptée au motif ( $80 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ ). L'élargissement et la rugosité ont disparu au niveau des flancs.

guide donnée. De façon à déterminer ces doses optimales, une étude du profil du guide en fonction de la dose et de la largeur du guide a été menée. Pour cela, des guides de largeurs comprises entre  $180 \text{ nm}$  et  $2000 \text{ nm}$  ont été insolés avec un balayage en dose défini par :  $d_{ins} = d_{ref} \times C$  avec  $0,5 \leq C \leq 1,2$  et  $d_{ins}$  la dose insolée,  $d_{ref}$  la dose de référence de cette étude pour la résine négative MaN 2403 ( $145 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ ). Pour chaque largeur de guide, la dose générant un minimum de rugosité a été relevée et reportée dans le graphe de la figure 5.3.5a :

Cette figure montre que l'on peut établir en première approximation une loi linéaire entre  $W$  et  $d_{ins}$  de la forme :

$$d_{ins}(W_g) = 154 - 36.2 \times W_g \quad (5.3.1)$$

L'optimisation de la dose d'insolation a permis de ramener les pertes optiques à des valeurs inférieures à  $10 \text{ dB}.\text{cm}^{-1}$ . Toutefois les niveaux de pertes et de transmission de ces nouveaux guides varient fortement d'une structure à l'autre. Les observations MEB de ces guides ont permis d'identifier un nouveau problème, déjà abordé plus haut : le raccord de champ. La figure 5.3.6a montre une portion de guide se situant entre deux champs d'écriture conjoints. Un décalage dans l'axe du guide est nettement visible au niveau du raccord ce qui provoque une interruption du guide sur une cinquantaine de

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

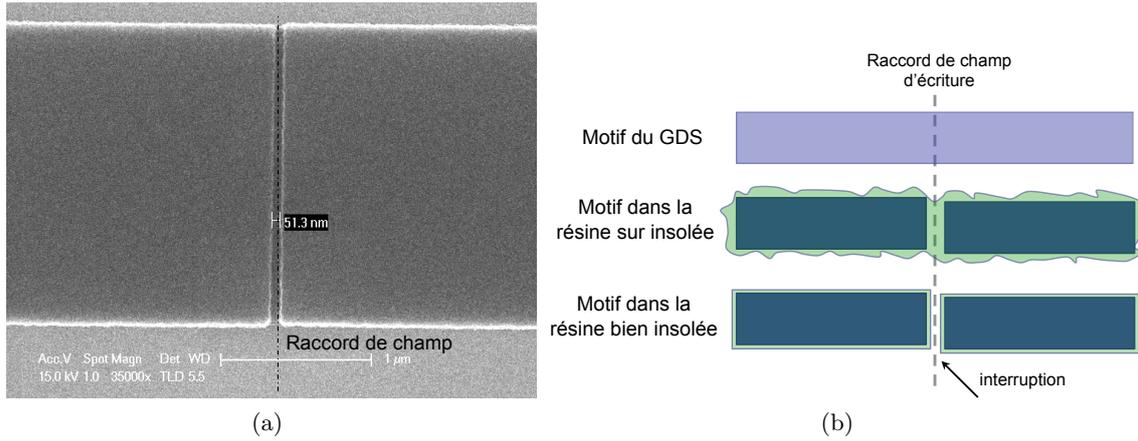


FIG. 5.3.6.: (a) Image MEB d'un guide d'onde Si après gravure au niveau d'un raccord de champ d'écriture. Un décalage de 50 nm est visible dans l'axe du guide d'onde. (b) Schéma du problème de raccord de champ pour deux doses d'insolation différentes. La couleur bleue correspond au passage du faisceau et la couleur verte à la surface de résine insolée.

nanomètres. Cette erreur, générée tout les  $100\mu\text{m}$  correspondant à chaque raccord de champ, engendre des pertes supplémentaires non négligeables. Les pertes optiques totales du guide ne peuvent alors pas descendre en-dessous de  $10 \text{ dB.cm}^{-1}$ .

La question que l'on peut se poser est : pourquoi ne pas avoir observé ce problème de raccord de champ sur les structures avec beaucoup de rugosité, c'est-à-dire sur-insolées. La réponse est dans le mot sur-insolé. La figure 5.3.6b schématise les deux cas de figure. En bleu est représenté le motif du guide parcouru par le faisceau et en vert la surface de résine insolée. La ligne en pointillés indique la frontière entre les deux champs d'écriture. Dans le cas de la sur-insolation, l'élargissement de la surface insolée englobe le décalage d'écriture si bien qu'après gravure, le décalage n'est pas visible. Par contre, lorsque la résine est insolée avec la bonne dose, la surface insolée est quasiment identique à la surface balayée par le faisceau et le décalage apparait. On a donc résolu un problème pour en révéler un deuxième.

La solution à ce nouveau problème consiste à doubler la dose d'insolation sur 25 nm de part et d'autre de la frontière entre deux champs d'écriture. De cette façon le décalage généré est compensé par un débordement localisé de l'insolation de la résine négative. A la suite de cette étude, les pertes de propagation des guides d'onde sont inférieures à  $2\pm 1 \text{ dB.cm}^{-1}$  en mode TE.

### 5.3.2.3. Pertes liées aux transitions

La seconde hypothèse émise sur l'origine des pertes concerne les transitions optiques diminuant la largeur des guides de  $2 \mu\text{m}$  à celle des guides inférieures à  $0.4 \mu\text{m}$ . Pour

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

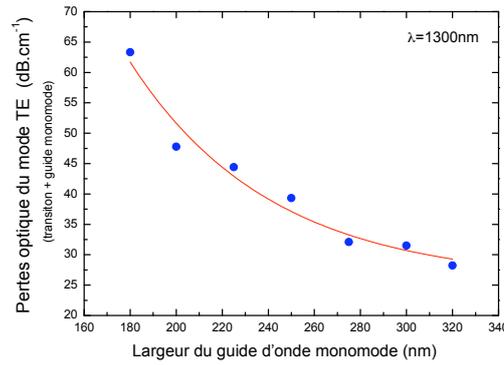


FIG. 5.3.7.: Pertes optiques du mode TE dans la partie transition + guide monomode à la longueur de propagation de 1300nm.

étudier l'influence de l'angle des transitions par rapport à l'axe du guide sur les pertes optiques, plusieurs longueurs de transition ont été fabriquées. Les longueurs testées sont 50, 100, 200, ..., 1000  $\mu\text{m}$ . Pendant l'étape de lithographie électronique, les transitions ont été insolées avec les paramètres de dose définie sur la relation 5.3.1 de façon à avoir une rugosité minimisée et homogène sur toute la longueur des transitions.

La valeur des pertes mesurées se situe autour de 0.05 dB pour 100  $\mu\text{m}$  de long et n'évolue pas en fonction de la longueur des transitions. Il est possible que la plus petite longueur choisie dans cette étude, 50  $\mu\text{m}$ , soit déjà suffisamment grande pour effectuer une transition douce des modes optiques.

### 5.3.2.4. Pertes liées à la largeur du guide $W_g$

Plus un guide est étroit et plus l'enveloppe du mode optique interagit avec la rugosité des flancs du guide d'onde. Dans la mesure où nos systèmes nécessitent des guides très étroits, une étude technologique a été effectuée pour évaluer le niveau des pertes optiques dans un guide d'onde monomode en fonction de sa largeur  $W_g$ .

Des guides ont été fabriqués suivant le dessin de la structure de test montré sur la figure 5.1.6. Pour évaluer seulement les pertes du système A {transitions+guide monomode}, des guides larges de 2  $\mu\text{m}$  ont été aussi fabriqués pour pouvoir soustraire la contribution aux pertes totales des guides d'entrée et de sortie. La puce clivée mesure 4 mm de long et le système A mesure 0.9 mm soit 22% de la longueur totale. La valeur des pertes du système A s'obtient avec l'équation suivante :

$$Pertes_A(dB.cm^{-1}) = \frac{Pertes\ totales(dB.cm^{-1}) - Pertes\ guide\ large(dB.cm^{-1}) * 0.78}{0.22}$$

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

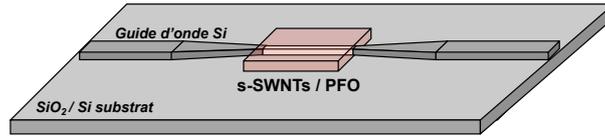


FIG. 5.4.1.: Structure générale pour l'étude du couplage CNTs/guide d'onde Si.

La figure 5.3.7 montre l'évolution des pertes engendrées par les transitions et les guides monomodes en fonction de la largeur du guide monomode. On constate que les pertes augmentent exponentiellement avec la diminution de la largeur. A 180 nm, les pertes avoisinent les  $65\text{dB.cm}^{-1}$  en raison du fort déconfinement du mode et des fuites du mode vers le substrat. L'utilisation de telles largeurs pour le couplage des CNTs indique qu'il faut limiter au maximum la longueur de la zone d'interaction. La valeur importante de ces pertes souligne aussi la nécessité d'avoir des guides d'onde d'entrée et de sortie de bonne qualité pour ne pas accumuler les pertes optiques et éviter une baisse de transmission trop importante.

### 5.4. Résultats expérimentaux

L'objectif de l'étude est de démontrer le couplage des propriétés optiques des nanotubes de carbone dans un guide d'onde silicium. La structure de test dont on a décrit le principe de fonctionnement et la fabrication dans le paragraphe 5.1.3 a été utilisée pour étudier ce couplage en fonction des paramètres géométriques du guide. La figure 5.4.1 est un schéma simplifié qui rappelle la géométrie de la structure de test. Les nanotubes dispersés dans le PFO sont localisés au niveau du guide évanescent.

#### 5.4.1. Mesure du spectre d'absorption des CNTs à l'aide d'un guide d'onde

Les nanotubes de carbone choisis pour étudier le couplage sont issus de l'échantillon LowG défini dans la section 3.3.1. La concentration en nanotube est plus importante dans cet échantillon que dans le HighG. C'est pour cette raison que dans une première étude du couplage, il a été choisi ce composite.

L'acquisition du spectre d'absorption des nanotubes de carbone intégrés a été réalisée en mesurant le spectre de transmission du guide d'onde de 1250 nm à 1420 nm à l'aide d'une source laser accordable (OSICS ECL 400). La mesure a été faite sur le même banc décrit précédemment au paragraphe 5.2.1. La figure 5.4.2 présente le spectre d'absorption du composite PFO/nanotubes issu de la mesure de transmission du guide d'onde. Trois nanotubes sont visibles : le (9,7) à 1360 nm ainsi que le (10,5) et le (8,7) dont les pics se confondent légèrement. Dans la suite de l'étude on se focalisera uniquement sur les nanotubes (9,7) et (8,7). La zone d'interaction comporte un guide monomode de largeur

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

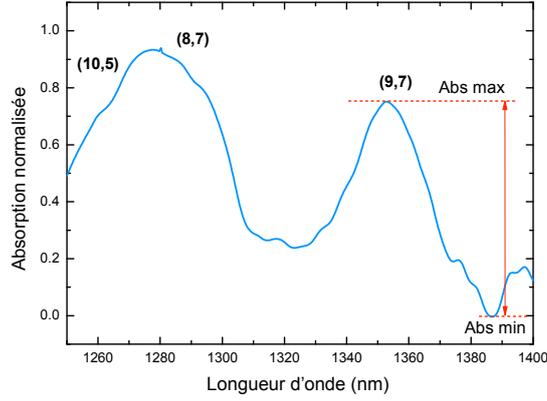


FIG. 5.4.2.: Spectre d'absorption des nanotubes (10,5), (8,7) et (9,7) dispersés dans une couche solide de PFO et insérés dans la zone d'interaction du guide d'onde silicium. Les niveaux d'absorption minimum et maximum sont définis pour la mesure du contraste d'absorption.

250 nm sur une longueur de 100  $\mu\text{m}$ . Comme les nanotubes sont situés seulement au niveau de la zone d'interaction, on peut conclure que l'intégration des nanotubes de carbone se fait correctement et qu'il est possible de coupler les propriétés optiques des nanotubes dans un guide d'onde Si.

La question qui se pose maintenant est : comment le couplage évolue-t-il en fonction de la géométrie du guide. Quels sont les paramètres susceptibles d'influencer l'efficacité de couplage ( $C_{eff}$ ) pour optimiser l'interaction PFO/CNTs-guide Si ?

Il y a d'abord le facteur de déconfinement du champ électromagnétique. En effet, plus le mode optique est déconfiné et plus il interagit avec un nombre important de nanotubes, augmentant ainsi le couplage. De la même manière, plus la longueur d'interaction sera longue et plus l'interaction entre le composite et le mode optique sera importante. On pourrait donc penser qu'il suffit de prendre le guide le plus étroit et le plus long possible pour optimiser le couplage. En réalité ce n'est pas exact. Il est nécessaire de prendre en compte les pertes liées à la rugosité et aux fuites du mode optique vers le substrat silicium ainsi que dans les nanotubes. Les pertes augmentent exponentiellement avec la diminution de  $W$  (cf 5.3.7). L'efficacité de couplage  $C_{eff}^L$ , pour une longueur de zone d'interaction donnée  $L$ , peut alors être définie comme le produit du facteur de déconfinement  $F_d$  avec le facteur de transmission du guide  $T_g$  qui caractérise toutes les pertes dans le système :

$$C_{eff}^L = F_d \times T_g$$

La figure 5.4.3 présente l'évolution de l'efficacité de couplage d'un guide monomode

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

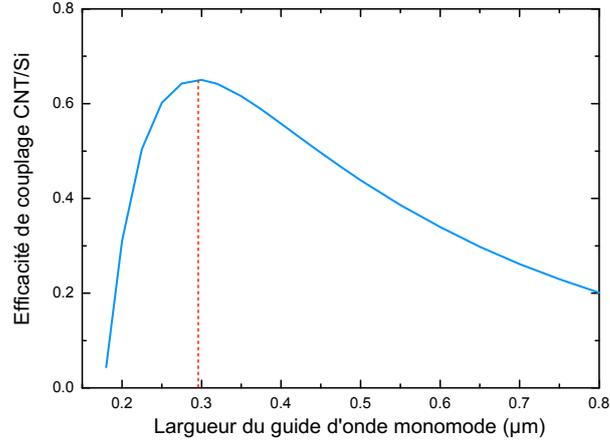


FIG. 5.4.3.: Evolution de l'efficacité de couplage des propriétés optiques des nanotubes de carbone dans un guide silicium en fonction de sa largeur  $W$ . La courbe est le produit du facteur de déconfinement simulé (fig 5.1.4b) et du facteur de transmission obtenu expérimentalement (fig 5.3.7).

en fonction de sa largeur à la longueur d'onde de 1300 nm. Pour calculer  $C_{eff}^L$ ,  $F_d$  a été déterminé à partir du facteur de déconfinement simulé donné sur la figure 5.1.4b et  $T_g$  a été déterminé à partir de la courbe d'évolution des pertes en fonction de  $W$  mesurées expérimentalement (figure 5.3.7). On constate que l'efficacité de couplage augmente progressivement avec le déconfinement (réduction de la largeur du guide) jusqu'à une valeur optimale pour la largeur du guide  $W \sim 300nm$ . En-dessous de cette valeur, l'efficacité de couplage chute brutalement en raison de pertes de propagation liées au rétrécissement du guide ainsi qu'aux fuites du mode optique vers le substrat Si. Comment mesurer expérimentalement cette efficacité de couplage ? Le contraste du pic d'absorption défini sur la figure 5.4.2 par le niveau d'absorption maximum et minimum a été choisi pour décrire l'efficacité de couplage. Le contraste a donc pour expression :

$$K = \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max} + T_{min}}$$

Le contraste a été mesuré (figure 5.4.4) pour les nanotubes (8,7) et (9,7) intégrés dans des guides d'onde ayant des largeurs  $W$  variables. Pour les largeurs  $280nm \leq W \leq 400nm$ , les guides n'ont malheureusement pas fonctionné à cause d'un problème d'insolation (erreur GDS provoquant un décalage des zones d'interaction). On s'aperçoit d'une part que la valeur du contraste diminue lorsqu'on avoisine les 180 nm et d'autre part que le couplage tend à être maximal aux alentours de 300 nm. Il sera nécessaire de refaire un échantillon pour avoir les points au delà de 280 nm de largeur pour bien déterminer l'optimum. Cependant, on note clairement l'apparition d'une saturation à

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

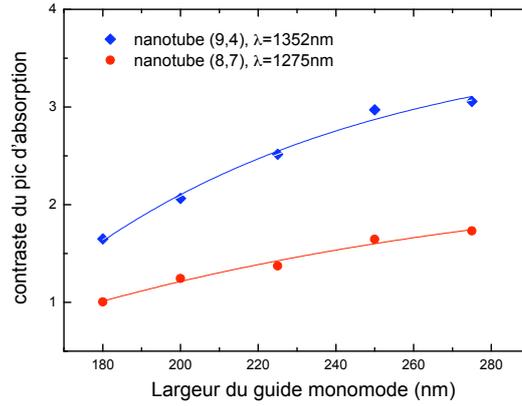


FIG. 5.4.4.: Contraste des pics d'absorption des nanotubes (9,7) et (8,7) en fonction de la largeur du guide monomode. La longueur de la zone d'interaction est  $300 \mu m$

partir de  $280 \text{ nm}$ . Ce comportement est en adéquation avec la courbe de simulation de l'efficacité qui prévoit aussi un optimum du couplage à  $W = 300 \text{ nm}$ . On peut noter aussi que le contraste est moins important pour le nanotube (8,7) que pour le nanotube (9,4). Cette différence peut s'expliquer par le plus fort confinement du mode optique à  $1275 \text{ nm}$  (8,7) qu'à la longueur d'onde de  $1352 \text{ nm}$  (9,7). Dans ce cas précis les  $80 \text{ nm}$  d'écart entre les pics d'absorption des nanotubes (8,7) et (9,7) peuvent probablement expliquer la différence de contraste observée.

La dernière partie de l'étude sur le couplage concerne l'influence de la longueur du guide monomode sur l'efficacité de couplage. Pour cela, plusieurs structures comportant des guides monomodes de largeur  $250 \text{ nm}$  pour des longueurs comprises entre  $100 \mu m$  et  $500 \mu m$  microns ont été fabriquées et caractérisées en transmission (cf figure 5.4.5a). Les mesures montrent que le contraste croît de façon exponentielle avec la longueur d'interaction  $L$  pour les deux types de nanotubes.

La figure 5.4.5b montre le niveau de transmission des guides monomodes hybrides avec les nanotubes en fonction de la longueur des guides monomodes. On constate que ce niveau décroît fortement avec la longueur d'interaction. Le couplage des propriétés optiques des nanotubes dans un guide d'onde de largeur donnée est donc un compromis entre le contraste que l'on souhaite maximiser et le niveau de transmission minimum adapté au système de détection.

Une configuration satisfaisante de la structure pour le couplage des nanotubes de carbone avec le mode optique TE d'une onde à  $1300 \text{ nm}$  est donc :

$$\begin{cases} W = 300 & nm \\ L = 300 & \mu m \end{cases}$$

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

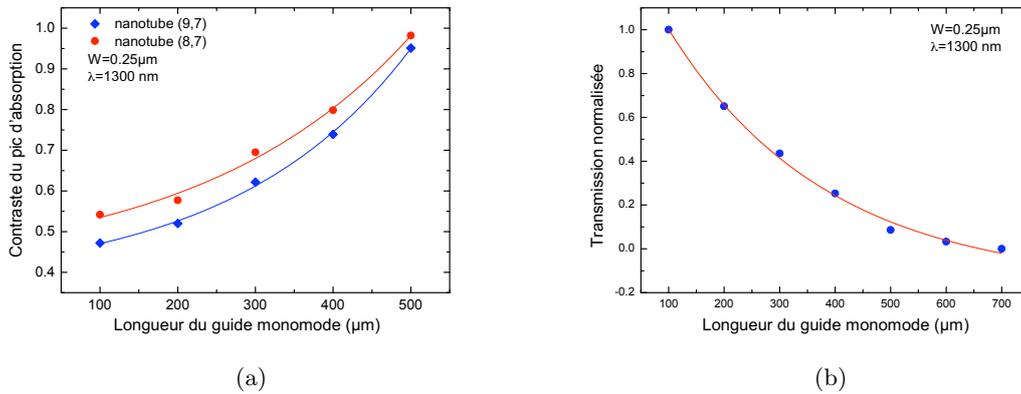


FIG. 5.4.5.: (a) Evolution du contraste du pic d'absorption des nanotubes de carbone (8,7) et (9,7) en fonction de la longueur de la zone d'interaction  $L$ . (b) Evolution du niveau de transmission en fonction de la longueur de la zone d'interaction  $L$  à la longueur d'onde de 1300nm. Dans les deux figures, la largeur du guide monomode est 250 nm.

Pour que la dispersion des nanotubes de carbone soit satisfaisante dans les zones d'interaction, une largeur de  $40\mu\text{m}$ , grande devant la longueur des nanotubes (de l'ordre du micron) a été choisie pour toutes ces zones d'interaction.

### 5.4.2. Mesure du spectre de luminescence des CNTs

Le couplage de la photoluminescence dans un guide d'onde a aussi été observé dans des guides monomodes de 250 nm de large sur une longueur d'interaction comprise entre 50 et 400  $\mu\text{m}$ . Pour cela le banc d'optique intégrée décrit précédemment (cf 5.2.1) a été adapté pour pouvoir exciter les nanotubes de carbone intégrés dans les guides à l'aide d'un faisceau laser. Ce nouveau montage est décrit sur la figure 5.4.6. La source laser de pompe est une diode laser émettant à 804 nm et délivrant une puissance de 100 mW environ. Cette longueur d'onde permet d'exciter partiellement le nanotube (9,7) qui a une longueur d'onde d'excitation de 795 nm (cf 3). Le faisceau est focalisé par le dessus à l'aide d'une lentille convergente. L'émission sortante du guide est collectée par un objectif de microscope et dirigé vers un monochromateur couplé à un détecteur InGaAs refroidi à l'azote.

Pour aligner le guide de sortie en face de l'objectif de microscope, la transmission de la lumière couplée par la fibre optique dans le guide d'onde a d'abord été optimisée. La figure 5.4.7a présente la superposition des spectres de photoluminescence des nanotubes intégrés dans des guides monomodes de différentes longueurs. On remarque que la hauteur du pic semble saturer pour les grandes longueurs de guides ( $L \sim 500\mu\text{m}$ ) (fig 5.4.7b).

### 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

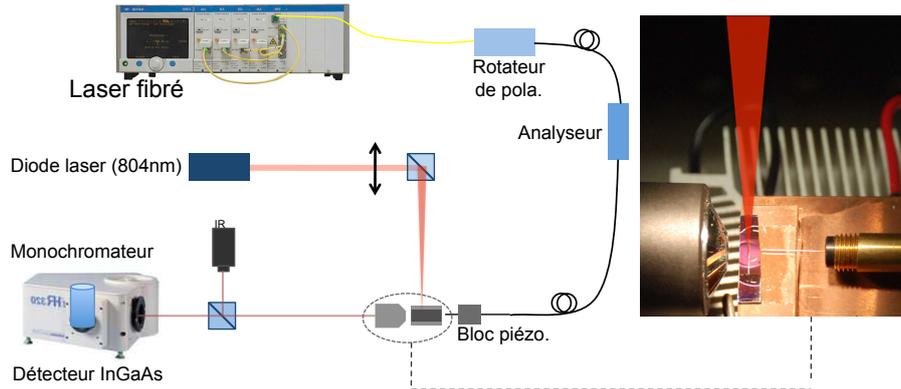


FIG. 5.4.6.: Banc de caractérisation de la photoluminescence des nanotubes de carbone intégrés dans un guide d'onde Si.

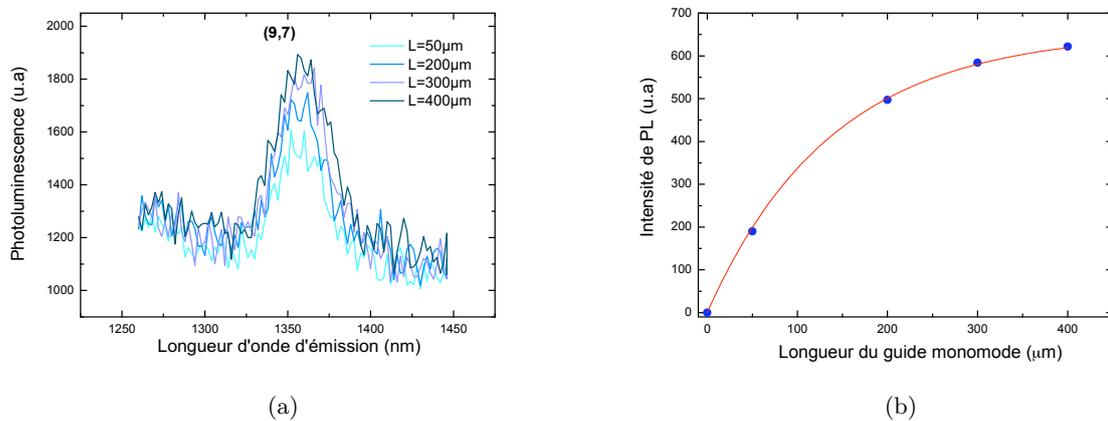


FIG. 5.4.7.: (a) Spectres de photoluminescence du nanotube (9,7) intégré sur un guide d'onde monomode de 250 nm pour 4 longueurs différentes. (b) Evolution de l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur de la zone d'interaction (guide monomode)

Ce phénomène peut être relié aux pertes optiques importantes du guide d'onde monomode. Cette courbe est une première démonstration du couplage de la photoluminescence dans un guide d'onde silicium. Des études complémentaires sont nécessaires pour mieux comprendre le mécanisme du couplage et l'influence des paramètres géométriques du guide.

Les derniers paragraphes ont donc montré qu'il était possible de coupler les propriétés optiques des nanotubes de carbone dans un guide d'onde silicium, en particulier la luminescence. Le chapitre 4 a montré quant à lui qu'il était possible d'obtenir du gain optique dans les s-SWNT. La dernière partie de la thèse va donc être consacrée à une première étude sur la cavité optique pour aller vers le laser.

### 5.4.3. Première cavité optique à base de nanotubes de carbone

Cette section présente des résultats obtenus avec des cavités réalisées en espace libre comme une ouverture vers la réalisation de cavités optiques intégrées sur silicium basées sur les nanotubes de carbone.

Parallèlement à l'étude technologique des guides d'onde, une étude préliminaire de cavités en espace libre à été menée, en attendant que les guide d'ondes soient opérationnels pour la réalisation de résonateurs optiques intégrés. La cavité a été réalisée à partir de deux miroirs de Bragg sur verre.

Les miroirs de Bragg sont des dispositifs photoniques conçus de façon à ce que leur réflectivité soit fonction de la longueur d'onde. Pour une bande spectrale étroite, ils réfléchissent tout ou une partie de la lumière incidente tandis qu'ils sont quasiment transparents pour toutes les autres longueurs d'onde. Ces fortes variations de transmission sont induites par une succession périodique de deux matériaux possédant un indice de réfraction différent.

Le nombre de périodes définit la réflectivité totale du miroir de Bragg. Les conditions de Bragg se résument au fait que le chemin de la lumière entre deux réflexions doit être un entier multiple de la longueur d'onde (eq 5.4.1)

$$2\beta_{Bragg}\Lambda = 2m\pi \quad (5.4.1)$$

où  $m$  est un entier,  $\Lambda$  la période du miroir et  $\beta_{Bragg}$  est la constante de propagation de l'onde optique incidente définie par la relation suivante :

$$\beta_{Bragg} = \frac{2\pi n_{moy}}{\lambda_{Bragg}} \quad (5.4.2)$$

où  $n_{moy}$  est l'indice de réfraction moyen et  $\lambda_{Bragg}$  la longueur d'onde de réflexion du miroir de Bragg. En combinant ces deux équations, les conditions de Bragg deviennent simplement :

$$m\lambda_{Bragg} = 2n_{moy}\Lambda \quad (5.4.3)$$

Le support des miroirs est en verre poli optique ( $\lambda/100$ ) de forme circulaire de 2 cm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. L'empilement de couches minces diélectriques successives de nitrure de silicium et de silice d'indices de réfraction respectifs  $n_{Si_3N_4} = 1,94$  et  $n_{SiO_2} = 1,45$  est effectué pour avoir une bande de réflectivité autour de 1.3  $\mu\text{m}$ .

Le procédé de fabrication est le suivant : les supports de verre sont d'abord nettoyés en salle blanche à l'eau desionisée, puis dans l'acétone et finalement dans l'IPA, sous ultrason. (5 mins pour chaque solvant). Puis les couches diélectriques sont déposées par

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

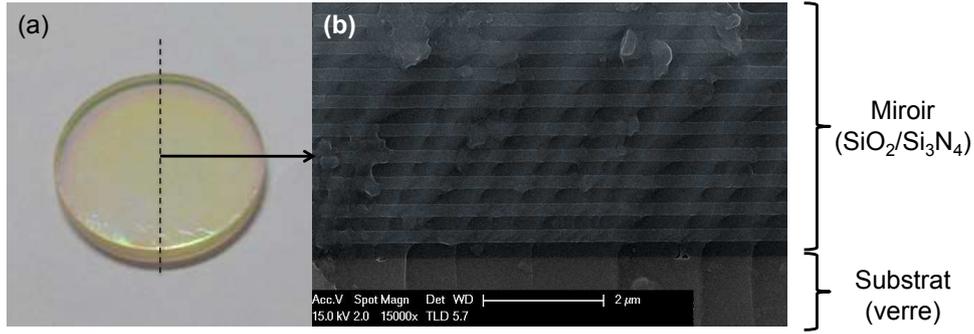


FIG. 5.4.8.: (a) photo d'un miroir de Bragg diélectrique réalisé sur une lame de verre optique par dépôt de couches de  $SiO_2/Si_3N_4$  par PECVD. (b) Vue en coupe MEB au centre de la lame.

PECVD HF à 300°C. La figure 5.4.8 présente une vue d'ensemble d'un miroir (a) et l'image MEB de la tranche d'un miroir clivé (b). A l'échelle de la centaine de microns, on constate que l'épaisseur des couches est régulière. En revanche lorsqu'on regarde la photographie (a), on s'aperçoit que l'épaisseur du substrat génère un effet de bord pendant le dépôt par PECVD caractérisé par un changement de couleur. Le miroir est donc fonctionnel seulement dans les quelques  $mm^2$  au centre du miroir.

Les nanotubes considérés dans cette étude sont les nanotubes (8,7) émettant à la longueur d'onde  $\lambda_{em} = 1300nm$ . La longueur d'onde de résonance  $\lambda_r$  de la cavité doit être ajustée pour concorder avec la longueur d'onde d'émission du nanotube. Or  $\lambda_r$  dépend du plateau de réflexion des miroirs de Bragg et de la longueur de la cavité (cf 5.2.2). Neuf périodes sont nécessaires pour obtenir un plateau de Bragg avec 99% de réflectivité à 1300 nm sur une bande spectrale de 100 nm. Les épaisseurs de  $SiO_2/Si_3N_4$  déposées par PECVD sont respectivement de 215 nm et 160 nm.

La figure 5.4.9 montre la position spectrale du plateau de réflectivité du miroir de Bragg par rapport aux énergies de transitions optiques des CNTs. Le miroir est transparent à 80% au niveau de l'absorption du nanotube (8,7) et totalement réfléchissant sur un plateau de 100 nm centré sur le pic d'émission du nanotube (8,7).

Une couche de composite CNT/PFO de 200 nm est déposée par spin coating à la surface d'un miroir de Bragg. Pour former la cavité, un deuxième miroir de Bragg identique est déposé sur la couche mince. Le système forme une cavité FP avec une résonance dans la bande de réflexion des miroirs. La couche active de composite est alors excitée par un laser Ti : Sa sur une plage de longueur d'onde allant de 700 à 840 nm. La photoémission sortant de la cavité est collectée à température ambiante et injectée dans un monochromateur (Jobin Yvon 550) couplé à un détecteur InGaAs. L'ouverture numérique du système de collection est 0.26, ce qui correspond à un angle de collection de 15°.

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

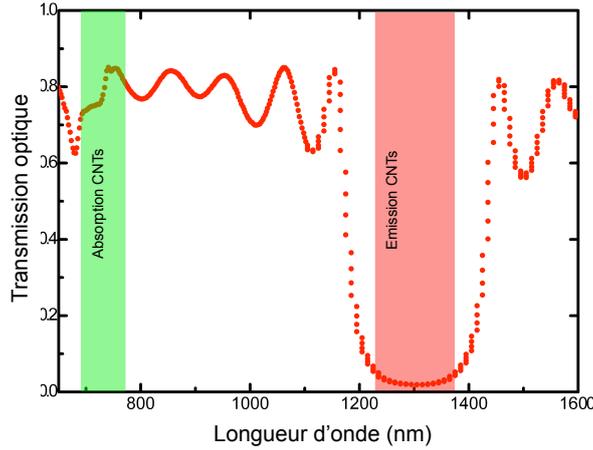


FIG. 5.4.9.: Transmission optique d'un miroir de Bragg, fabriqué à partir d'un empilement de couches minces ( $SiO_2/Si_3N_4$ ). La bande verte correspond au domaine d'absorption des SWNTs (690-780nm) et la bande rouge au domaine d'émission (1200-1400 nm).

Les figures 5.4.10 a et b comparent les cartographies de photoluminescence d'une couche mince et de la microcavité optique. Le pic d'émission du nanotube (8,7) sans cavité est large, d'environ 45 nm à mi-hauteur avec un maximum à 1305 nm. En revanche, lorsque cette couche de nanotubes est insérée dans la cavité, l'émission est largement rétrécie, en raison du filtrage spectral induit par les résonances. On note en revanche l'apparition d'un second pic d'intensité à  $\lambda_{exc} = 750nm$  au dessus du pic d'intensité maximum à  $\lambda_{exc} = 740nm$ . Ce phénomène est causé par la fluctuation de la transmission du miroir de Bragg entre ces deux longueurs d'onde (fig 5.4.9). Le pic d'émission sortant de la cavité corrigé par la transmission du miroir est présenté sur la figure 5.4.10c. La largeur à mi-hauteur du pic d'émission en cavité est de 8 nm et sa position est à 1328 nm. Le facteur de qualité de la cavité expérimentale ( $Q = \lambda/\Delta\lambda$ ) est estimé à environ 160. On note que la longueur d'onde de résonance de la cavité ne coïncide pas au maximum de l'intensité d'émission des nanotubes (8,7).

La comparaison de l'intensité de photoluminescence entre une couche mince insérée ou non dans une cavité est donnée sur la figure 5.4.11a. La longueur d'onde d'excitation est  $\lambda_{exc} = 740nm$ . L'intensité du signal sortant de la cavité est 30 fois supérieur à celle du signal de la couche mince malgré le fait que la longueur de résonance de la cavité soit légèrement décalée par rapport au pic d'émission du nanotube. Avec la méthode de dépôt et la configuration de la cavité, il n'est malheureusement pas possible de contrôler l'épaisseur de la couche pour ajuster la longueur d'onde de résonance de la cavité. La réalisation de cavités intégrées pourra permettre le contrôle de ces paramètres.

La directivité de l'émission de la cavité a aussi été étudiée. Pour cela l'émission de la cavité a été mesurée à 1330 nm en fonction de l'angle entre l'axe de la cavité et l'axe de

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

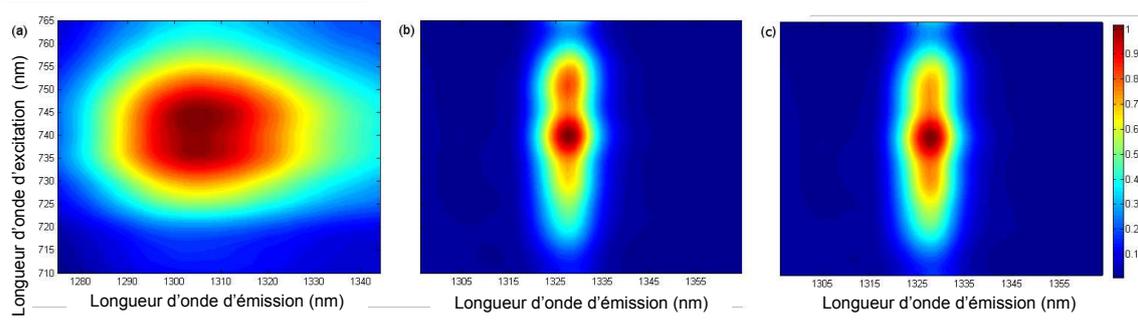


FIG. 5.4.10.: Cartographies de photoluminescence (a) couche mince de PFO/CNTs (b) Réponse optique d'une couche mince insérée dans une microcavité. (c) même mesure qu'en (b) mais normalisée par la transmission des miroirs de Bragg formant la cavité.

collection (fig 5.4.11b). On constate que la cavité a une bonne directivité puisque 40 % de l'énergie sortant de la cavité est contenue dans un cône de  $6^\circ$ .

## Conclusion

Cette partie a été consacrée à l'étude de l'intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde silicium. La première partie de ce chapitre a exposé différents aspects technologiques pour la fabrication de guides d'onde monomodes sur SOI. Cette partie a souligné la nécessité d'avoir une bonne qualité de fabrication pour obtenir de faibles pertes optiques dans les guides d'onde. En particulier, l'optimisation de l'étape de lithographie électronique a permis de réduire les pertes optiques de propagation de  $25dB.cm^{-1}$  à  $2dB.cm^{-1}$  en contrôlant la rugosité des flancs du guide d'onde. Il a été aussi montré que les pertes augmentaient de façon exponentielle avec le rétrécissement du guide d'onde, notamment par fuite du mode optique vers le substrat silicium situé en-dessous de la couche isolante de silice.

La seconde partie a traité de l'interaction entre le mode optique d'un guide d'onde monomode avec le composite PFO/CNTs. Ce couplage avec les nanotubes a été étudié en fonction des paramètres géométriques du guide d'onde silicium, c'est-à-dire sa largeur  $W$  et sa longueur  $L$  pour une hauteur de guide à 220 nm. Il a été montré que pour une longueur  $L$  fixée, l'efficacité du couplage était le résultat d'un compromis entre le facteur déconfinement du mode optique dans le composite et les pertes de propagation. La valeur optimale pour  $W$  est déterminée à 300 nm pour une longueur d'onde de 1300 nm. Pour une largeur de guide fixée, l'efficacité de couplage augmente exponentiellement avec la longueur de la zone d'interaction. Toutefois il y a un compromis entre le contraste du pic d'absorption et le niveau de transmission du guide qui décroît exponentiellement avec sa

## 5. Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.

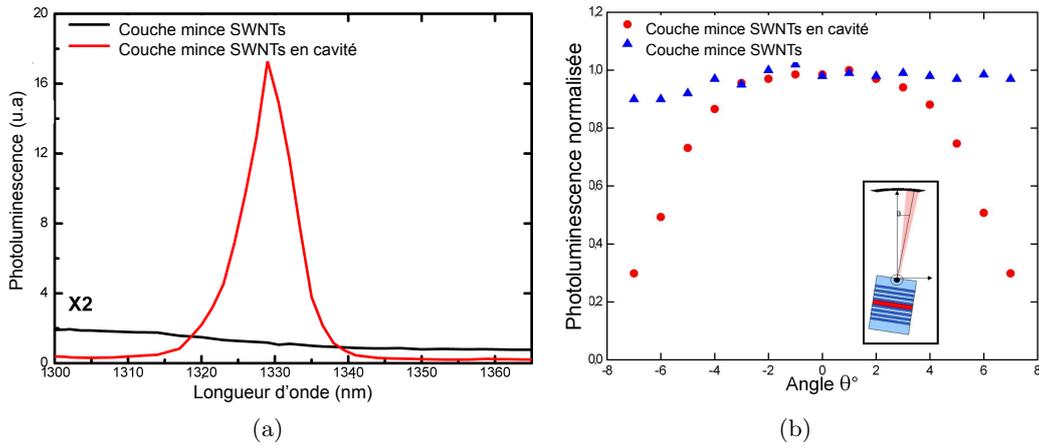


FIG. 5.4.11.: (a) Spectre d'émission du composite CNTs/PFO inséré dans une microcavité optique (rouge). Le spectre de la couche mince seule (noir) est donnée pour comparaison. (b) Mesure de la photoluminescence à 1330 nm en fonction de l'angle entre l'axe de la cavité et l'axe de collection pour la couche insérée ou pas dans la cavité optique.

longueur. Les pertes optiques de couplage des guides monomodes de largeur  $W = 250$  ont été évaluées à  $35dB.cm^{-1}$ . Au vue de la valeur du gain optique obtenue pour les nanotubes de carbone ( $160cm^{-1}$ ), on peut conclure qu'il sera possible de réaliser l'effet laser à partir de ce type de structure.

Le dernier résultat présenté dans ce chapitre concerne l'interaction des nanotubes avec une cavité Fabry Perot en espace libre formée de deux miroirs de Bragg entre lesquels il a été inséré une couche mince de composite PFO/CNTs. Cette étude préliminaire a montré une amélioration du signal de luminescence d'un facteur 30. Ce résultat est encourageant mais le contrôle de l'interaction entre la cavité et les nanotubes de carbone ne pourra être réalisé dans la suite que dans des résonateurs Si intégré, comme par exemple un résonateur Fabry Perot intégré dans un guide d'onde silicium ou encore un résonateur en anneau.

5. *Intégration des nanotubes de carbone dans un guide d'onde Si.*

## 6. Conclusion générale

Ce travail de thèse a concerné l'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone semiconducteurs en vue de les intégrer dans des structures photoniques silicium. La démarche de mon travail a suivi trois axes d'étude. La première tâche a été d'identifier et de mieux comprendre les paramètres physiques influant sur les propriétés optiques des nanotubes notamment l'absorption et la luminescence. Pour cela, des comparaisons de la photoluminescence de plusieurs composites dopés en nanotubes ont été effectuées. Ces couches avaient des caractéristiques mécaniques et diélectriques différentes. Ces deux paramètres extérieurs aux nanotubes (écranage diélectrique et contraintes mécaniques) génèrent chacun un décalage spectral des longueurs d'onde d'absorption et d'émission. L'étude a permis de dé-coreler ces deux contributions et de déterminer leurs rôles en fonction des caractéristiques du composite. Il a été montré que le nanotube était diélectriquement sensible seulement à l'environnement directement à son contact. Cette étude a aussi montré qu'une variation de la concentration du solvant dans le composite pouvait affecter le mécanisme d'adsorption du surfactant et générer une variation de l'environnement diélectrique au contact du nanotube. En effet, j'ai observé que pour un surfactant comme le SDS, formant une micelle autour du nanotube par une interaction hydrophile/hydrophobe, la variation de la concentration du solvant modifiait la force de l'interaction hydrophile/hydrophobe. Cela provoque une modification des espèces diélectriques autour du nanotube. Il a été intéressant de noter qu'une simple mesure de photoluminescence permettait de mieux comprendre certains mécanismes moléculaires autour du nanotube.

L'importance de l'influence de l'environnement sur les propriétés optiques des nanotubes a été également étudiée en développant une méthode d'extraction des nanotubes semiconducteurs par ultracentrifugation. En effet, ce travail a montré que la disparition progressive des impuretés et des nanotubes métalliques dans les échantillons améliorait significativement les propriétés optiques des nanotubes en raison de la diminution des pertes optiques par absorption associée à la réduction du nombre de centres non radiatifs dans les nanotubes semiconducteurs (transfert de charges entre nanotubes par exemple). Une augmentation d'un facteur six du signal de photoluminescence a donc été observée pour le nanotube (8,6) entre un échantillon de nanotubes brut de synthèse et un échantillon hautement purifié en nanotubes semiconducteurs.

## 6. Conclusion générale

Cette évolution encourageante des propriétés de photoluminescence des nanotubes semiconducteurs m'a conduit à les étudier en régime non linéaire. Pour cela, une expérience de mesure de gain optique a été mise en place en utilisant un laser nanoseconde. Un gain optique net de  $160 \text{ cm}^{-1}$  dans une couche mince composite CMO/PFO a été démontré pour la première fois pour les nanotubes (8,6) et (8,7) par trois méthodes expérimentales différentes : la méthode SES/VSL (Shifting Excitation Spot / Variable Strip Length), l'étude de l'émission spontanée amplifiée en fonction de l'intensité de pompe et la mesure du rétrécissement spectral du pic d'émission en fonction de la densité d'énergie surfacique. Le gain optique a été obtenu uniquement dans les échantillons hautement purifiés en s-SWNTs ce qui a souligné encore une fois l'importance de l'environnement sur les propriétés des CNTs. C'est pourquoi une réflexion plus générale sur les origines du gain optique dans les nanotubes a été amorcée à la fin du chapitre 4. Les signes et la possibilité d'interaction entre le nanotube et le PFO ont notamment été évoqués. Il est certain que ces expérimentations sur le gain optique soulèvent beaucoup de questions : Le gain peut-il être observé dans un autre polymère d'enrobage, sur d'autres chiralités ? La concentration en nanotubes dans l'échantillon est-elle un paramètre important ? La valeur du gain dépend-elle de la longueur d'onde d'émission ? d'excitation ? De nombreuses études, dont des mesures résolues en temps, sont encore nécessaires pour affiner la compréhension des mécanismes optiques et électroniques liés à cette nouvelle propriété optique des nanotubes de carbone. Cette démonstration ouvre cependant de nouvelles perspectives dans la réalisation de sources de lumière dans des domaines aussi larges que les transmissions quantiques et les interconnexions optiques.

La dernière partie de la thèse a porté sur l'intégration des nanotubes dans une structure photonique Si : le guide d'onde. Le couplage des propriétés optiques (absorption et luminescence) dans un guide d'onde Si a été rendu possible grâce à un fort investissement dans la technologie, la compréhension du confinement du mode optique et dans le montage d'un banc d'optique intégrée adapté pour les nanotubes. Pour effectuer le couplage entre les nanotubes et le mode optique, des guides d'onde monomodes remplissant le rôle de zone d'interaction pour les nanotubes ont été fabriqués. Ces guides sont efficaces seulement si leur niveau de pertes de propagation est faible. Il a donc fallu optimiser les étapes technologiques nécessaires à leur fabrication pour limiter leurs pertes optiques : le contrôle de la rugosité des flancs des guides a permis la réduction d'un facteur 100 des pertes dans les dispositifs. Il a pu alors être montré que le mode optique déconfiné interagissait avec les nanotubes déposés au niveau du guide et que cette interaction dépendait de la géométrie du guide. Les différentes structures photoniques réalisées ont montré que l'efficacité de couplage du mode TE avec l'absorption des nanotubes (8,7) et (9,7) était optimale lorsque la largeur du guide monomode évanescent était égale à environ 300 nm.

## 6. Conclusion générale

Le bon accord entre les simulations et les mesures expérimentales a prouvé que cette valeur était un compromis entre le facteur de déconfinement qui favorise le couplage et les pertes optiques. Cette étude a montré que l'efficacité de couplage dépendait aussi de la longueur d'interaction. Plus cette longueur est importante et plus le contraste du pic d'absorption mesuré est grand. Cependant le niveau de transmission diminue fortement avec la longueur d'interaction ce qui rend de plus en plus difficile la détection du signal. Ici encore un compromis est nécessaire

Cette interaction entre le mode optique et les nanotubes de carbone a aussi révélé la possibilité de coupler la luminescence des nanotubes dans le guide d'onde : lorsque les nanotubes (9,4) déposés sur les guides au niveau des zones d'interaction ont été pompés optiquement à leur longueur d'onde d'excitation, leur signal de photoluminescence à 1352 nm a été enregistré à la sortie du guide quelques millimètres plus loin. Ces résultats obtenus sur le couplage et la propagation de la luminescence dans un guide d'onde, associés à la propriété de gain optique décrite dans le chapitre 4, représentent deux des trois conditions pour l'obtention d'un laser basé sur les nanotubes de carbone.

La dernière étude réalisée a donc concerné une cavité optique. Une étude préliminaire sur la fabrication d'une cavité optique Fabry Perot en espace libre basée sur les nanotubes a donc été effectuée. Pour cela une couche mince dopée en nanotubes semiconducteurs a été introduite entre deux miroirs de Bragg composés d'un empilement de couches diélectriques. Les miroirs ont été conçus pour être transparents aux longueurs d'onde de pompe des nanotubes et réfléchissants à la longueur d'onde d'émission. Une amplification du signal d'un facteur 30 a pu être ainsi observé en sortie de la cavité dont le facteur de qualité est de 160. Cependant, le contrôle du parallélisme des miroirs, le contrôle de la longueur d'onde de résonance de la cavité ainsi que l'obtention d'un fort facteur de qualité ne pourront être réalisés que dans une microcavité intégrée dans un guide d'onde. La fabrication de telles structures a aussi fait partie du travail de thèse. Pour cela, l'optimisation des procédés technologiques est étudiée pour avoir un contrôle total des dimensions de la cavité qui conditionne d'une part le facteur de qualité et d'autre part la maîtrise de la longueur d'onde de résonance. La figure 6.0.1 montre un des derniers essais de fabrication d'une cavité Fabry-Perot formée par deux miroirs de Bragg intégrés dans un guide d'onde silicium.

Les nanotubes de carbone peuvent donc être intégrés dans la photonique silicium, via les guides d'onde et / ou les cavités optiques. La réalisation d'une source de lumière n'est pas forcément la seule brique de base réalisable à partir des nanotubes. L'intérêt serait justement de pouvoir envisager l'ensemble des fonctions optiques nécessaires à la réalisation d'un lien optique avec le même matériau actif : les nanotubes de carbone.

Pour remplir cet objectif, l'ensemble des propriétés optiques des CNTs doivent être

## 6. Conclusion générale

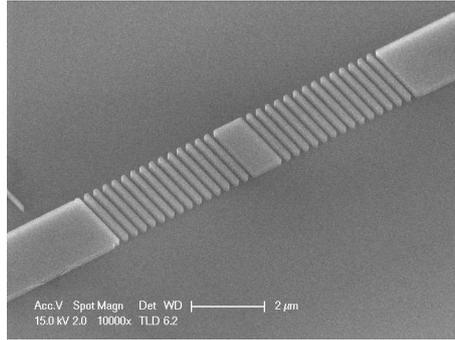


FIG. 6.0.1.: Cavité Fabry Perot formée de deux miroirs de Bragg intégrés dans un guide d'onde Si.

étudiées et intégrées au silicium. Par exemple l'électroabsorption des nanotubes de carbone intégrés dans un guide d'onde Si est aussi actuellement étudiée et pourrait ouvrir la voie vers des modulateurs électro-optiques à nanotubes. De la même manière, la photoséparation de porteurs au sein des nanotubes de carbone dans un guide d'onde permettrait de réaliser un détecteur rapide.

Les voies d'exploration sont vastes et de nombreuses études sont encore nécessaires pour parvenir à un circuit photonique sur silicium à base de nanotubes de carbone.

## Liste des symboles

AFM	Atomic Force Microscopy
AIST	Advanced Institute of Science and Technologie
AS	Absorbant Saturable
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CNTs	Carbon Nanotubes
CVD	Chemical Vapour Deposition
DOS	Density of state
DSE	Densité Surfaccique d'Énergie
ESA	Emission Spontanée Amplifiée
FP	Fabry-Perot
GDS	Graphic Data System
HiPCO	High Pressure Carbon Oxyde
IFM	Intermediate Frequency Mode
IR	Infra Rouge
ISL	Intervalle Spectral Libre
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductor
m-SWNT	Nanotube de carbone métallique
MWNT	Multi Walled Nanotube
PECVD	Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition
PL	Photoluminescence
RBM	Radial Breathing Modes
RIE	Reactive Ion Etching
s-SWNT	nanotube de carbone semiconducteur

## 6. Conclusion générale

SES Shifting Excitation Spot

SOI Silicon On Insulator

SWNT Single Walled Nanotube

TM Mode Tangantiels

VSL Variable Strip Length

# Bibliographie

- [1] journal de l'itrs. <http://www.itrs.net/>, 2009.
- [2] E. Adam, C. M. Aguirre, L. Marty, B. C. St-Antoine, F. Meunier, P. Desjardins, Me, x, D. nard, and R. Martel. Electroluminescence from Single-Wall Carbon Nanotube Network Transistors. *Nano Lett.*, 8 : 2351–2355, 2008.
- [3] Panagiotis Angelikopoulos and Henry Bock. The Differences in Surfactant Adsorption on Carbon Nanotubes and Their Bundles. *Langmuir*, 26 :899–907, 2009.
- [4] Paulo T. Araujo, Stephen K. Doorn, Svetlana Kilina, Sergei Tretiak, Erik Einarsson, Shigeo Maruyama, Helio Chacham, Marcos A. Pimenta, and Ado Jorio. Third and Fourth Optical Transitions in Semiconducting Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 98 :067401, 2007.
- [5] Katharina Arnold, Sergei Lebedkin, Oliver Kiowski, Frank Hennrich, and Manfred M. Kappes. Matrix-Imposed Stress-Induced Shifts in the Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes at Low Temperatures. *Nano Letters*, 4 :2349–2354, 2004.
- [6] Michael S. Arnold, Alexander A. Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp, and Mark C. Hersam. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nat Nano*, 1 :60–65, 2006.
- [7] Phaedon Avouris and Richard Martel. Progress in carbon nanotube electronics and photonics. *MRS bulletin*, 2010.
- [8] Phaedon Avouris, Marcus Freitag, and Vasili Perebeinos. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics. *Nat Photon*, 2 :341–350, 2008.
- [9] Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, and R. Bruce Weisman. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 298 :2361–2366, 2002.
- [10] Jeffrey L. Bahr, Jiping Yang, Dmitry V. Kosynkin, Michael J. Bronikowski, Richard E. Smalley, and James M. Tour. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : A bucky paper electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 2001.
- [11] Shunji Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, and P. C. Eklund. Purification of single-wall carbon nanotubes by microfiltration. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 :8839–8842, 1997.
- [12] Stephane Berciaud, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. Luminescence Decay and the Absorption Cross Section of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 101 :077402–4, 2008.
- [13] S. Berger, F. Iglesias, P. Bonnet, C. Voisin, G. Cassabois, J.-S. Lauret, C. Delalande, and P. Roussignol. Optical properties of carbon nanotubes in a composite material : The role of dielectric screening and thermal expansion. *Journal of Applied Physics*, 105(9), 2009.
- [14] Damien Bernier. *Cristaux photoniques sur silicium*. PhD thesis, 2008.
- [15] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430) :605–607, 1993.

## Bibliographie

- [16] Sabine Blatt, Frank Hennrich, Hilbert v. Lehnese, Manfred M. Kappes, Aravind Vijayaraghavan, and Ralph Krupke. Influence of structural and dielectric anisotropy on the dielectrophoresis of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7 :1960–1966, 2007.
- [17] A. J. Cadby, P. A. Lane, H. Mellor, S. J. Martin, M. Grell, C. Giebeler, D. D. C. Bradley, M. Wohlgenannt, C. An, and Z. V. Vardeny. Film morphology and photophysics of polyfluorene. *Phys. Rev. B*, 62 :15604–15609, Dec 2000.
- [18] Rodrigo B. Capaz, Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, and Steven G. Louie. Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74 :121401, 2006.
- [19] Hsiangpin Chang and Allen J. Bard. Scanning tunneling microscopy studies of carbon-oxygen reactions on highly oriented pyrolytic graphite. *Journal of the American Chemical Society*, 113 :5588–5596, 1991.
- [20] F. Chen, B. Wang, Y. Chen, and L. J. Li. Toward the extraction of single species of single-walled carbon nanotubes using fluorene-based polymers. *Nano Lett.*, 7 :3013–3017, 2007.
- [21] Shohei Chiashi, Satoshi Watanabe, Tateki Hanashima, and Yoshikazu Homma. Influence of Gas Adsorption on Optical Transition Energies of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 8 :3097–3101, 2008.
- [22] S.G. Chou, H. Son, M. Zheng, R. Saito, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Finite length effects in dna-wrapped carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 443(4-6) :328 – 332, 2007.
- [23] Sylvain G. Cloutier, Pavel A. Kosyrev, and Jimmy Xu. Optical gain and stimulated emission in periodic nanopatterned crystalline silicon. *Nat Mater*, 4(12) :887–891, 2005.
- [24] D. T. Colbert, J. Zhang, S. M. McClure, P. Nikolaev, Z. Chen, J. H. Hafner, D. W. Owens, P. G. Kotula, C. B. Carter, J. H. Weaver, A. G. Rinzler, and R. E. Smalley. Growth and Sintering of Fullerene Nanotubes. *Science*, 266 :1218–1222, 1994.
- [25] Philip G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, and Ph Avouris. Current Saturation and Electrical Breakdown in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 86 :3128, 2001.
- [26] A. Debarre, M. Kobylko, A. M. Bonnot, A. Richard, V. N. Popov, L. Henrard, and M. Kociak. Electronic and mechanical coupling of carbon nanotubes : A tunable resonant raman study of systems with known structures. *Phys. Rev. Lett.*, 101(19) :197403, 2008.
- [27] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409 :47–99, 2005.
- [28] G. S. Duesberg, I. Loa, M. Burghard, K. Syassen, and S. Roth. Polarized raman spectroscopy on isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :5436–5439, 2000.
- [29] Editorial. Carbon optimism. *Nat Photon*, 4 :195–195.
- [30] Dujardin Erik, W. Ebbesen Thomas, Krishnan Ajit, and M. J. Treacy Michael. Purification of Single-Shell Nanotubes. *Advanced Materials*, 10 :611–613, 1998.
- [31] Vivien et al. Light injection in soi microwaveguides using high efficiency grating couplers. *Journal of Lightwave Technology*, 24 :3810–3813, 2006.
- [32] Hai-Tao Fang, Chen-Guang Liu, Chang Liu, Feng Li, Min Liu, and Hui-Ming Cheng. Purification of single-wall carbon nanotubes by electrochemical oxidation. *Chemistry of Materials*, 16 :5744–5750, 2004.
- [33] 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, Sep 2004.

## Bibliographie

- [34] P. Finnie, Y. Homma, and J. Lefebvre. Band-Gap Shift Transition in the Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 94 :247401–4, 2005.
- [35] E. Gaufres, N. Izzard, L. Vivien, S. Kazaoui, D. Marris-Morini, and E. Cassan. Enhancement of semiconducting single-wall carbon-nanotube photoluminescence. *Opt. Lett.*, 34 :3845–3847, 2009.
- [36] R. Haggemueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, and K. I. Winey. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chemical Physics Letters*, 330(3-4) :219 – 225, 2000.
- [37] Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama. New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.*, 68 :1579–1581, 1992.
- [38] Achim Hartschuh, Hermenegildo N. Pedrosa, Lukas Novotny, and Todd D. Krauss. Simultaneous Fluorescence and Raman Scattering from Single Carbon Nanotubes. *Science*, 301 :1354–1356, 2003.
- [39] H.T. Hattori, C. Seassal, E. Touraille, P. Rojo-Romeo, X. Letartre, G. Hollinger, P. Viktorovitch, L. Di Cioccio, M. Zussy, L.E. Melhaoui, and J.M. Fedeli. Heterogeneous integration of microdisk lasers on silicon strip waveguides for optical interconnects. *Photonics Technology Letters, IEEE*, 18 :223 –225, 2006.
- [40] Mark C. Hersam. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano*, 3 :387–394, 2008.
- [41] Tobias Hertel, Vasili Perebeinos, Jared Crochet, Katharina Arnold, Manfred Kappes, and Phaedon Avouris. Intersubband Decay of 1-D Exciton Resonances in Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 8 :87–91, 2008.
- [42] M. Hofmann, A. Wagner, C. Ellmers, C. Schlichenmeier, S. Schafer, F. Hohnsdorf, J. Koch, W. Stolz, S. W. Koch, W. W. Ruhle, J. Hader, J. V. Moloney, E. P. O'Reilly, B. Borchert, A. Yu. Egorov, and H. Riechert. Gain spectra of (gain)(nas) laser diodes for the 1.3- $\mu$ m-wavelength regime. *78(20) :3009–3011*, 2001.
- [43] Seunghyun Hong, Seunghyun Jung, Jaeboong Choi, Youngjin Kim, and Seunghyun Baik. Electrical transport characteristics of surface-conductance-controlled, dielectrophoretically separated single-walled carbon nanotubes. *Langmuir*, 23 :4749–4752, 2007.
- [44] Hou. Purification of swnt synthesized by the arc discharge method. *J Mater Res*, 16 :2526, 2001.
- [45] Peng-Xiang Hou, Chang Liu, and Hui-Ming Cheng. Purification of carbon nanotubes. *Carbon*, 46 :2003 – 2025, 2008.
- [46] J. Howard, S. Dighe, Y. Hoskote, S. Vangal, D. Finan, G. Ruhl, D. Jenkins, H. Wilson, N. Borkar, G. Schrom, F. Paillet, S. Jain, T. Jacob, S. Yada, S. Marella, P. Salihundam, V. Erraguntla, M. Konow, M. Riepen, G. Droege, J. Lindemann, M. Gries, T. Apel, K. Henriss, T. Lund-Larsen, S. Steibl, S. Borkar, V. De, R. Van Der Wijngaart, and T. Mattson. A 48-core ia-32 message-passing processor with dvfs in 45nm cmos. pages 108 –109, 2010.
- [47] Hui Hu, Bin Zhao, Mark A. Hamon, Katalin Kamaras, Mikhail E. Itkis, and Robert C. Haddon. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of dichlorocarbene. *Journal of the American Chemical Society*, 125 :14893–14900, 2003.
- [48] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.
- [49] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363 : 603–605, 1993.
- [50] N. Izzard. PhD thesis, Université Montpellier 2, 2004.
- [51] N. Izzard, S. Kazaoui, K. Hata, T. Okazaki, T. Saito, S. Iijima, and N. Minami. Semiconductor-enriched single wall carbon nanotube networks applied to field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 92 : 243112–3, 2008.

## Bibliographie

- [52] Robert R. Johnson, A. T. Charlie Johnson, and Michael L. Klein. Probing the structure of dna carbon nanotube hybrids with molecular dynamics. *Nano Letters*, 8 :69–75, 2008.
- [53] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S., B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, and R. Saito. G-band resonant raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65 :155412, 2002.
- [54] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. GrÄEneis, and R. Saito. Resonance Raman spectroscopy (n,m) -dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71 :075401, 2005.
- [55] M.S Dressehlaus G Jorio, A. Dressehlaus. *Topics in applied physics 111 : Carbon nanotubes*. 2007.
- [56] Sang-Yong Ju, William P. Kopcha, and Fotios Papadimitrakopoulos. Brightly Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes via an Oxygen-Excluding Surfactant Organization. *Science*, 323 :1319–1323, 2009.
- [57] Younghyun Kim and David E. Luzzi. Purification of pulsed laser synthesized single wall carbon nanotubes by magnetic filtration. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 :16636–16643, 2005.
- [58] Fu-Hsiang Ko, Chung-Yang Lee, Chu-Jung Ko, and Tieh-Chi Chu. Purification of multi-walled carbon nanotubes through microwave heating of nitric acid in a closed vessel. *Carbon*, 43 :727 – 733, 2005.
- [59] C. V. Raman. S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121 :501, 1928.
- [60] C. Bower L. Jin and O. Zhou. Alignment of carbon nanotubes in a polymer matrix by mechanical stretching. *Appl. Phys. Lett.*, 7, 1998.
- [61] J.M. Lambert, P.M. Ajayan, P. Bernier, J.M. Planeix, V. Brotons, B. Coq, and J. Castaing. Improving conditions towards isolating single-shell carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 226 :364 – 371, 1994.
- [62] R. Brenot G. de Valicourt F. Lelarge G. Roelkens D. V. Thourhout S. Messaoudene J.-M. Fédéli Lamponi. S. Keyvaninia, F. Pommereau and G.-H. Duan. Heterogeneously integrated inp soi laser using double tapered single-mode waveguides through adhesive die to wafer bonding. *Group IV Photonics*, 2010.
- [63] Kevin K. Lee, Desmond R. Lim, Lionel C. Kimerling, Jangho Shin, and Franco Cerrina. Fabrication of ultralow-loss si/sio2 waveguides by roughness reduction. *Opt. Lett.*, 26(23) :1888–1890, 2001.
- [64] Tonya K. Leeuw, Dmitri A. Tsybouski, Pavel N. Nikolaev, Sergei M. Bachilo, Sivaram Arepalli, and R. Bruce Weisman. Strain Measurements on Individual Single-Walled Carbon Nanotubes in a Polymer Host : Structure-Dependent Spectral Shifts and Load Transfer. *Nano Lett.*, 8 :826–831, 2008.
- [65] J. Lefebvre. Photoluminescence from single-walled carbon nanotubes : a comparison between suspended and micelle-encapsulated nanotubes. *Applied Physics Letters*, A :1107–1110, 2004.
- [66] J. Lefebvre, P. Finnie, and Y. Homma. Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 70 :045419, 2004.
- [67] J. Lefebvre, D. G. Austing, J. Bond, and P. Finnie. Photoluminescence Imaging of Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 2006.
- [68] Jacques Lefebvre and Paul Finnie. Excited Excitonic States in Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 2008.
- [69] Yiming Li, David Mann, Marco Rolandi, Woong Kim, Ant Ural, Steven Hung, Ali Javey, Jien Cao, Dunwei Wang, Erhan Yenilmez, Qian Wang, James F. Gibbons, Yoshio Nishi, and Hongjie Dai. Preferential growth of semiconducting single-walled carbon nanotubes by a plasma enhanced cvd method. *Nano Letters*, 4 : 317–321, 2004.

## Bibliographie

- [70] L. Liao, A. Liu, J. Basak, H. Nguyen, M. Paniccia, D. Rubin, Y. Chetrit, R. Cohen, and N. Izhaky. 40 gbit/s silicon optical modulator for highspeed applications. *Electronics Letters*, 43(22), oct. 2007.
- [71] Jia Ming Liu. *Photonic devices*.
- [72] Jifeng Liu, Xiaochen Sun, Rodolfo Camacho-Aguilera, Lionel C. Kimerling, and Jurgen Michel. Ge-on-si laser operating at room temperature. *Opt. Lett.*, 35 :679–681, 2010.
- [73] Ma. Femtosecond Spectroscopy of Optical Excitations in Single-Walled Carbon Nanotubes : Evidence for Exciton-Exciton Annihilation. *Phys. Rev. Lett*, 2005.
- [74] M. Machon, S. Reich, C. Thomsen, D. Sanchez-Portal, and P. Ordejon. Ab initio calculations of the optical properties of 4a diameter single-walled nanotubes. *Phys. Rev. B*, 66 :155410, 2002.
- [75] V.I.A. Margulis and T.A. Sizikova. Theoretical study of third-order nonlinear optical response of semiconductor carbon nanotubes. *Physica B : Condensed Matter*, 245(2) :173 – 189, 1998.
- [76] Delphine Marris-Morini, Laurent Vivien, Jean Marc Fédéli, Eric Cassan, Philippe Lyan, and Suzanne Laval. Low loss and high speed silicon optical modulator based on a lateral carrier depletion structure. *Opt. Express*, 16 :334–339, 2008.
- [77] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph Avouris. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 73 :2447–2449, 1998.
- [78] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. K. Chan, J. Tersoff, and Ph. Avouris. Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :256805, 2001.
- [79] Amanda Martinez. *Etude des propriétés optiques et magnétiques de nanostructures auto-organisées*. PhD thesis, Institut d’Electronique Fondamentale, 2001.
- [80] Maruyama. <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/maruyama/nanoheat.html>.
- [81] 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(5620) :783–786, 2003.
- [82] G Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics Magazine*, 4, 1965.
- [83] I. B. Mortimer and R. J. Nicholas. Role of Bright and Dark Excitons in the Temperature-Dependent Photoluminescence of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 98(2) :027404–4, 2007.
- [84] Yoichi Murakami, Erik Einarsson, Tadao Edamura, and Shigeo Maruyama. Polarization Dependence of the Optical Absorption of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 94 :087402, 2005.
- [85] Einat Nativ-Roth, Oren Regev, and Rachel Yerushalmi-Rozen. Shear-induced ordering of micellar arrays in the presence of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, (17) :2037–2039, 2008.
- [86] L. Dal Negro, P. Bettotti, M. Cazzanelli, D. Pacifici, and L. Pavesi. Applicability conditions and experimental analysis of the variable stripe length method for gain measurements. *Optics Communications*, 229, 2004.
- [87] Dhriti Nepal, Dong Sik Kim, and Kurt E. Geckeler. A facile and rapid purification method for single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 43 :660 – 662, 2005.
- [88] Adrian Nish, Jeong-Yuan Hwang, James Doig, and Robin J. Nicholas. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers. *Nat Nano*, 2 :640–646, 2007.
- [89] Michael J. O’Connell, Sergei M. Bachilo, Chad B. Huffman, Valerie C. Moore, Michael S. Strano, Erik H. Haroz, Kristy L. Rialon, Peter J. Boul, William H. Noon, Carter Kittrell, Jianpeng Ma, Robert H. Hauge, R. Bruce Weisman, and Richard E. Smalley. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297 :593–596, 2002.

## Bibliographie

- [90] Carlo M. Orofeo, Hiroki Ago, Naoki Yoshihara, and Masaharu Tsuji. Top-down approach to align single-walled carbon nanotubes on silicon substrate. *Applied Physics Letters*, 94 :053113, 2009.
- [91] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzo, and F. Priolo. Optical gain in silicon nanocrystals. *Nature*, 408 :440–444, 2000.
- [92] Xiaobin Peng, Naoki Komatsu, Sumanta Bhattacharya, Takanori Shimawaki, Shuji Aonuma, Takahide Kimura, and Atsuhiko Osuka. Optically active single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano*, 2 :361–365, 2007.
- [93] Vasili Perebeinos and Phaedon Avouris. Exciton ionization, franck keldysh, and stark effects in carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7 :609–613, 2007.
- [94] Vasili Perebeinos and Phaedon Avouris. Phonon and Electronic Nonradiative Decay Mechanisms of Excitons in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 101 :057401–4, 2008.
- [95] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Scaling of Excitons in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 92 :257402, 2004.
- [96] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Radiative Lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 5 :2495–2499, 2005.
- [97] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11) :1276–1290, 2007.
- [98] Huihong Qian, Carsten Georgi, Neil Anderson, Alexander A. Green, Mark C. Hersam, Lukas Novotny, and Achim Hartschuh. Exciton Energy Transfer in Pairs of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 8 :1363–1367, 2008.
- [99] F. Quochi, F. Cordella, A. Mura, G. Bongiovanni, F. Balzer, and H.-G. Rubahn. Gain amplification and lasing properties of individual organic nanofibers. *Applied Physics Letters*, 88(4), 2006.
- [100] G. T Reed. The optical age of silicon. *Nature*, 427 :595, 2004.
- [101] C. Maultzsch J. Reich, S. Thomsen. *Carbon Nanotubes : Basic Concept and Physical Properties*. Wiley, 2003.
- [102] Wencai Ren, Feng Li, Jian Chen, Shuo Bai, and Hui-Ming Cheng. Morphology, diameter distribution and raman scattering measurements of double-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of methane. *Chemical Physics Letters*, 359 :196 – 202, 2002.
- [103] Cyrille Richard, Fabrice Balavoine, Patrick Schultz, Thomas W. Ebbesen, and Charles Mioskowski. Supramolecular Self-Assembly of Lipid Derivatives on Carbon Nanotubes. *Science*, 300 :775–778, 2003.
- [104] G. Roelkens, D. Van Thourhout, R. Baets, R. Notzel, and M. Smit. Laser emission and photodetection in an inp ingaasp layer integrated on and coupled to a silicon-on-insulator waveguide circuit. *Opt. Express*, 14 :8154–8159, 2006.
- [105] M. Rouviere, L. Vivien, X. Le Roux, J. Mangeney, P. Crozat, C. Hoarau, E. Cassan, D. Pascal, S. Laval, J.-M. Fedeli, J.-F. Damlencourt, J. M. Hartmann, and S. Kolev. Ultrahigh speed germanium-on-silicon-on-insulator photodetectors for 1.31 and 1.55  $\mu\text{m}$  operation. *Applied Physics Letters*, 87(23), 2005.
- [106] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on  $c_{60}$ . *Phys. Rev. B*, 46 :1804–1811, 1992.
- [107] Jagadeesh S. ; Mohite Aditya D. ; Alphenaar Bruce W. Santos, Tiffany S. ; Moodera. Photoexcitation of the triplet exciton in single wall carbon nanotubes. *Proceedings of SPIE*, 2009.

## Bibliographie

- [108] Giusy Scalia, Clemens von Buhler, Constanze Hagele, Siegmund Roth, Frank Giesselmann, and Jan P. F. Lagerwall. Spontaneous macroscopic carbon nanotube alignment via colloidal suspension in hexagonal columnar lyotropic liquid crystals. *Soft Matter*, 4(3) :570–576, 2008.
- [109] B. Schweitzer, G. Wegmann, H. Giessen, D. Hertel, H. Bassler, R. F. Mahrt, U. Scherf, and K. Mullen. The optical gain mechanism in solid conjugated polymers. *Applied Physics Letters*, 72(23) :2933–2935, 1998.
- [110] K. L. Shaklee. Optical gain in semiconductors. *Journal of Luminescence*, 7 :284, 1973.
- [111] Daisuke Shimamoto, Takaaki Sakurai, Minoru Itoh, Yoong Ahm Kim, Takuya Hayashi, Morinobu Endo, and Mauricio Terrones. Nonlinear optical absorption and reflection of single wall carbon nanotube thin films by Z-scan technique. *Applied Physics Letters*, 92 :081902–3, 2008.
- [112] L. Shterengas, G. Belenky, T. Hosoda, G. Kipshidze, and S. Suchalkin. Continuous wave operation of diode lasers at 3.36  $\mu\text{m}$  at 12 c. *Applied Physics Letters*, 93, 2008.
- [113] Siegman. *LASERS*.
- [114] Michael S. Strano, Christopher A. Dyke, Monica L. Usrey, Paul W. Barone, Mathew J. Allen, Hongwei Shan, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, James M. Tour, and Richard E. Smalley. Electronic Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotube Functionalization. *Science*, 301 :1519–1522, 2003.
- [115] M.M Tanga and Roger Bacona. Carbonization of cellulose fibers. *Carbon*, 2, 1964.
- [116] Yu-Chih Tseng, Peiqi Xuan, Ali Javey, Ryan Malloy, Qian Wang, Jeffrey Bokor, and Hongjie Dai. Monolithic integration of carbon nanotube devices with silicon mos technology. *Nano Letters*, 4 :123–127, 2004.
- [117] Ming Tu. Dna sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes. *nature*, 460 :250–253, 2009.
- [118] Linda Vaisman, H. Daniel Wagner, and Gad Marom. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128-130 :37–46, 2006.
- [119] A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F. Hennrich, D. Gerthsen, H. Hahn, and R. Krupke. Ultra-Large-Scale Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotube Devices. *Nano Lett.*, 7 :1556–1560, 2007.
- [120] Laurent Vivien, Johann Osmond, Jean-Marc Fedeli, Delphine Marris-Morini, Paul Crozat, Jean-Francois Damlencourt, Eric Cassan, Y. Lecunff, and Suzanne Laval. 42 ghz p.i.n germanium photodetector integrated in a silicon-on-insulator waveguide. *Opt. Express*, 17 :6252–6257, 2009.
- [121] I. Â I Vlasov E. Goovaerts E. Â D Obraztsova A. Â S Lobach A. Bouwen W. Wenseleers. Efficient Isolation and Solubilization of Pristine Single-Walled Nanotubes in Bile Salt Micelles. *Advanced Functional Materials*, 14 :1105–1112, 2004.
- [122] E Jayne Wallace and Mark S P Sansom. Carbon nanotube self-assembly with lipids and detergent : a molecular dynamics study. *Nanotechnology*, 20 :045101, 2009.
- [123] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Time-Resolved Fluorescence of Carbon Nanotubes and Its Implication for Radiative Lifetimes. *Physical Review Letters*, 92 :177401, 2004.
- [124] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons. *Science*, 308 :838–841, 2005.
- [125] Feng Wang, Matthew Y. Sfeir, Limin Huang, X. M. Henry Huang, Yang Wu, Jaehee Kim, James Hone, Stephen O'Brien, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Interactions between Individual Carbon Nanotubes Studied by Rayleigh Scattering Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 96 :167401, 2006.

## Bibliographie

- [126] Jeroen W. G. Wilder, Liesbeth C. Venema, Andrew G. Rinzler, Richard E. Smalley, and Cees Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391 :59–62, 1998.
- [127] Qianfan Xu, Sasikanth Manipatruni, Brad Schmidt, Jagat Shakya, and Michal Lipson. 12.5 gbit/s carrier-injection-based silicon micro-ring silicon modulators. *Opt. Express*, 15 :430–436, 2007.
- [128] Ya-Qiong Xu, Haiqing Peng, Robert H. Hauge, and Richard E. Smalley. Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5 :163–168, 2005.
- [129] Yacamàn. *Applied Physics Letters*, 62 :102, 1993.
- [130] S. Yamashita, Y. Inoue, S. Maruyama, Y. Murakami, H. Yaguchi, M. Jablonski, and S. Y. Set. Saturable absorbers incorporating carbon nanotubes directly synthesized onto substrates and fibers and their application to mode-locked fiber lasers. *Opt. Lett.*, 29 :1581–1583, 2004.
- [131] Cheol-Min Yang, Kay Hyeok An, Jin Sung Park, Kyung Ah Park, Seong Chu Lim, Se-Ho Cho, Young Seak Lee, Wanjun Park, Chong Yun Park, and Young Hee Lee. Preferential etching of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameter by fluorine gas. *Physical Review B*, 73 :075419, 2006.
- [132] Liu Yang and Jie Han. Electronic Structure of Deformed Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 85 : 154, 2000.
- [133] Aiping Yu, Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Danylo Fakhruddinov, Robert Webster, and Robert C. Haddon. Application of centrifugation to the large-scale purification of electric arc-produced single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 128 :9902–9908, 2006.
- [134] Guihua Yu, Anyuan Cao, and Charles M. Lieber. Large-area blown bubble films of aligned nanowires and carbon nanotubes. *Nat Nano*, 2 :372–377, 2007.
- [135] M. Yudasaka, T. Ichihashi, D. Kasuya, H. Kataura, and S. Iijima. Structure changes of single-wall carbon nanotubes and single-wall carbon nanohorns caused by heat treatment. *Carbon*, 41 :1273 – 1280, 2003.
- [136] Camilo Zamora-Ledezma, Christophe Blanc, Maryse Maugey, Cecile Zakri, Philippe Poulin, and Eric Anglaret. Anisotropic thin films of single-wall carbon nanotubes from aligned lyotropic nematic suspensions. *Nano Letters*, 8 :4103–4107, 2008.
- [137] Guangyu Zhang, Pengfei Qi, Xinran Wang, Yuerui Lu, Xiaolin Li, Ryan Tu, Sarunya Bangsaruntip, David Mann, Li Zhang, and Hongjie Dai. Selective Etching of Metallic Carbon Nanotubes by Gas-Phase Reaction. *Science*, 314 :974–977, 2006.
- [138] Ming Zheng, Anand Jagota, Ellen D. Semke, Bruce A. Diner, Robert S. McLean, Steve R. Lustig, Raymond E. Richardson, and Nancy G. Tassi. DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes. *Nat Mater*, 2 :338–342, 2003.
- [139] John L. Zimmerman, Robert Kelley Bradley, Chad B. Huffman, Robert H. Hauge, and John L. Margrave. Gas-phase purification of single-wall carbon nanotubes. *Chemistry of Materials*, 12 :1361–1366, 2000.

