



HAL
open science

Photonique hybride des nanotubes de carbone

Adrien Noury

► **To cite this version:**

Adrien Noury. Photonique hybride des nanotubes de carbone. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112199 . tel-01077811

HAL Id: tel-01077811

<https://theses.hal.science/tel-01077811>

Submitted on 27 Oct 2014

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.

UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE STITS

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION ET DE LA COMMUNICATION

INSTITUT D'ELECTRONIQUE FONDAMENTALE

DISCIPLINE : PHYSIQUE

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 19 Septembre 2014 par

Adrien NOURY

Photonique hybride des nanotubes de carbone

Directeur de thèse : M. Laurent Vivien DR (IEF)

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. Guillaume Cassabois	PU (L2C)
	M. Xavier Letartre	DR (INL)
Examineurs :	M. Stephen Purcell	DR (ILM)
	Mme. Maud Guezo	MCF (FOTON)
	M. Nicolas Izard	CR (IEF)

*C'est que toute œuvre scientifique « achevée »
n'a d'autre sens que celui de faire naître
de nouvelles « questions » : elle demande
donc à être « dépassée » et à vieillir.*

Max WEBER

Remerciements

Je souhaite remercier, en premier lieu, l'université Paris Sud, l'école doctorale STITS et l'Institut d'Électronique Fondamentale. Ces travaux de doctorat ont pu être menés à bien grâce à ces structures et leurs personnels.

Je remercie de plus les membres de mon jury de thèse pour avoir accepté d'examiner mes travaux ainsi que pour leurs remarques constructives lors de ma soutenance.

Mes remerciements vont également à mes directeurs de thèse, Laurent Vivien et Nicolas Izard. Laurent, pour m'avoir recruté et fait confiance au cours de ces travaux, me laissant une autonomie très formatrice. Nicolas, pour sa présence en toute situation, aussi bien en répondant à mes nombreuses questions qu'en m'aidant sur les aspects expérimentaux ; surtout en me soutenant tout au long de ma thèse.

Je souhaite remercier tout particulièrement les membres de l'équipe MINAPHOT, pour leur accueil et les nombreuses coupes de champagnes partagés ensemble. Un grand merci à Xavier, pour son aide inestimable sur les aspects "techno" et pour sa force motrice. A Samson, pour sa bonne humeur inépuisable. Samuel et Weiwei, je vous remercie pour les bons moments passés au labo. Bon courage pour vos thèses respectives !

Deux personnes méritent un hommage spécial, deux anciens collègues doctorants, Salim et Charles. Sans vous, ces années n'auraient jamais eu cette saveur. Vous m'avez accordé un soutien sans failles, une aide inestimable, et surtout, une amitié franche et sans ambages. Merci également à Alexandre, pour sa patience et son soutien dans mes premiers pas au laboratoire, ainsi que sur le banc d'expériences.

Ces remerciements seraient incomplets sans mentionner mes collègues doctorants et post-doctorants de l'IEF, trop nombreux pour être tous cités, mais avec qui j'ai pu échanger au cours de ces trois années, dans un cadre souvent informel. Merci à vous, et bon courage pour la suite de vos travaux !

Je termine ici par David, mon co-représentant des doctorants. J'ai apprécié de faire ce travail particulier avec toi, nous en avons ri, nous nous sommes activés ensemble, je pense que nous avons rempli notre contrat. Bon courage pour la dernière ligne droite de ta thèse !

Je souhaiterais remercier tout particulièrement Aloyse qui s'est toujours montré patient avec moi, a pris le temps de m'éclairer sur le fonctionnement des instruments d'optique, et de manière plus générale qui m'a fait bénéficier de son savoir. J'ai eu beaucoup de plaisir à partager cette salle de manips avec lui et Quynh.

Je souhaite exprimer ma gratitude à Philippe, Damien, Christophe, Michele, Arnaud et Hugues. Chacun d'entre eux a participé, de différentes façons, à la convivialité et à la bonne humeur ayant pu régner dans le laboratoire. J'ai apprécié de vous cotoyer pendant ces années.

Il y a aussi ceux qui ont participé, plus ou moins directement, au bon déroulement de

ces travaux. Je pense en particulier à Jean-René, Fabien et David, de la CTU, ainsi qu'à l'équipe de l'atelier mécanique : Abdel, Zouhir, Pascal, Koro.

Mes remerciements s'adressent également à Christophe Voisin, Jean-Sébastien Lauret et Benjamin Langlois. Vous m'avez accordé votre temps, m'avez accueilli sur votre banc de pompe-sonde, et avez largement contribué à mon enrichissement scientifique. Je remercie de même Richard Martel et Etienne Gaufrès pour leur accueil chaleureux lors de nos expériences en terre québécoise. J'ai beaucoup appris à votre contact et vous en suis reconnaissant. Je souhaite remercier Toshiya Okazaki, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son équipe lors de notre collaboration.

Un grand merci à l'équipe enseignante de l'IUT Cachan, en particulier à Fabien, Yves, Anthony et Goupil. Vous m'avez mis sur les rails pour le monitorat et avez continué tout au long de ces trois années à m'apporter beaucoup plus que de simples conseils !

Dans un registre plus personnel, je souhaite remercier mes nombreux soutiens parmi mes amis et ma famille. En particulier, Aline, qui a partagé l'intégralité des joies et difficultés de ma thèse, de quelque ordre qu'elles soient. Je pense que je ne serais pas arrivé jusqu'ici sans son soutien quotidien, sans ses conseils avisés, sans sa vision d'ensemble d'un sujet qui est pourtant si loin de son domaine. Je ne sais comment exprimer ma gratitude envers elle. Quel bonheur que de l'avoir chaque jour à mes côtés ! Je souhaiterais conclure par une belle citation qui soit à son image, mais aucune de ces petites phrases ne saurait la capturer entre ces mots figés.

Je tiens à remercier Isabelle et Norbert, qui ont toujours cru en moi et m'ont soutenu dans mes choix, depuis toujours. Il est bien plus aisé de poursuivre sa route quand on se sait si bien épaulé. Je ne m'étendrai pas plus sur cette partie des remerciements, par pudeur, et parce que chacun sait ce que je lui doit.

Ne pouvant les citer tous et pourtant n'en oubliant aucun, à tous qui n'avez pas votre nom dans ces pages mais qui avez votre place dans mon esprit lorsque j'évoque ces travaux, merci !

Table des matières

Introduction	1
1 La photonique silicium : dans la continuité de la microélectronique?	5
1.1 Contexte	5
1.1.1 Miniaturisation des systèmes électroniques	5
1.1.2 L'optique pour les communications	7
1.2 Principes d'optique intégrée	8
1.2.1 Le silicium pour l'optique	9
1.2.2 Théorie électromagnétique de la lumière	10
1.2.3 Optique guidée sur silicium	12
1.2.4 Théorie des modes couplés	16
1.3 Exemples de structures photoniques	18
1.3.1 Éléments passifs	18
1.3.2 Composants Actifs	22
1.3.3 Vers un lien optique?	24
1.4 Conclusion	25
2 Les nanotubes de carbone : description et propriétés	27
2.1 Qu'est-ce que les nanotubes de carbone?	27
2.1.1 De l'atome de carbone au nanotube	27
2.1.2 Synthèse des nanotubes de carbone	30
2.1.3 Propriétés optiques des nanotubes de carbone	33
2.1.4 Techniques de caractérisation optique des nanotubes de carbone	37
2.1.5 Applications optiques des nanotubes de carbone	40
2.2 Purification et tri des nanotubes de carbone pour la photonique	42
2.2.1 Diélectrophorèse	43
2.2.2 Chimie chirale des nanotubes	45
2.2.3 Ultrasonication des poudres de nanotubes de carbone	46
2.2.4 Chromatographie en gel	47
2.2.5 Ultracentrifugation par la méthode du gradient de densité (DGU)	47
2.2.6 Ultracentrifugation assistée par polymère	48
2.3 Conclusion	50
3 Résonateurs optiques	51
3.1 Résonateurs photoniques : bestiaire et état de l'art	51
3.1.1 Paramètres communs à toutes les cavités	51
3.1.2 Microdisques et microtorroïdes	53

3.1.3	Résonateurs en anneau	55
3.1.4	Cristaux photoniques 1D et miroirs de Bragg	57
3.1.5	Cristaux photoniques 2D	59
3.1.6	Récapitulatif	61
3.2	Etat de l'art des nanotubes de carbone en cavité	61
3.2.1	Cavités en espace libre	62
3.2.2	Cavités photoniques intégrées	67
3.2.3	Positionnement par rapport à l'état de l'art	71
3.3	Conclusion	72
4	Spectroscopie transitoire des nanotubes de carbone : expériences de pompe-sonde	75
4.1	Présentation de la méthode	75
4.1.1	Principe de la mesure	75
4.1.2	Echantillons étudiés	79
4.2	Mesures de transmission différentielle : dynamiques excitoniques	80
4.3	Conclusion	85
5	Les s-SWNT en photonique silicium : intégration sur guide d'onde	87
5.1	Conception des guides silicium	87
5.1.1	Couplage évanescent	87
5.1.2	Conception des éléments passifs	90
5.1.3	Contraintes de conception liées aux nanotubes de carbone	91
5.2	Procédés technologiques de fabrication des structures photoniques à nanotubes de carbone	94
5.2.1	Du layout à la puce	94
5.2.2	Dépôt des nanotubes sur silicium	96
5.3	Résultats d'intégration des s-SWNT sur guide évanescent	99
5.3.1	Caractérisation en optique linéaire	99
5.3.2	Photoluminescence intégrée des nanotubes de carbone	104
5.4	Conclusion	109
6	Structures photoniques résonantes et nanotubes de carbone	111
6.1	Microdisques de silicium	111
6.1.1	Conception et fabrication des microdisques	112
6.1.2	PL des nanotubes sur microdisques	113
6.2	Cavités à miroirs de Bragg	118
6.2.1	Modélisation, conception et fabrication des cavités de Bragg	118
6.2.2	Caractérisation des cavités à miroirs de Bragg : optique linéaire et photoluminescence	123
6.3	Résonateurs en anneau	128
6.3.1	Conception et fabrication des résonateurs en anneau	128
6.3.2	Caractérisation des résonateurs en anneau : optique linéaire	130
6.3.3	Etude en micro-photoluminescence	133
6.3.4	Photoluminescence en configuration intégrée	139
6.4	Cristaux photoniques 2D	146
6.4.1	Conception et fabrication des cavités à cristaux photoniques	147

6.4.2	Caractérisation en photoluminescence	149
6.5	Conclusion	150
	Perspectives et conclusions	153
	Bibliographie	157

Introduction

La société dans laquelle nous vivons doit beaucoup à l'électronique et en particulier aux progrès réalisés dans le domaine de la microélectronique. Les systèmes embarquant des composants microélectroniques sont nombreux et omniprésents dans notre monde, jusque dans notre quotidien. L'outil certainement le plus marquant, rendu possible par la microélectronique, est l'ordinateur. Depuis l'invention de ce dernier, une course a été menée tambour battant dans le but d'augmenter les performances des microprocesseurs, véritables « cœurs » de ces machines. A tel point qu'aujourd'hui, et pour repousser toujours plus loin les limites « ultimes » des composants, les ordinateurs n'embarquent plus un seul, mais plusieurs de ces cœurs, dans le but de toujours mieux nous servir. Toujours plus de transistors, toujours plus de microprocesseurs.

Néanmoins, cette densité d'intégration croissante s'accompagne d'une forte augmentation de la densité d'interconnexions, jusqu'ici assurées par des pistes métalliques. Ces interconnexions assurent la communication entre composants d'une même puce, et sont tout particulièrement importantes pour permettre aux microprocesseurs d'échanger des informations. La réduction de la dimension de ces interconnexions soulève autant de problèmes qu'elle en résout : délais de propagation, puissance consommée, couplage parasite entre canaux et sensibilité au bruit sont le lot de ces canaux de communication, dès lors que les dimensions sont réduites et les fréquences de fonctionnement augmentées. La question qui se pose aujourd'hui est de trouver un moyen de communication à l'échelle de la puce ne souffrant pas de ces imperfections.

L'intégration de communications optiques sur puce offre de vastes promesses en termes d'amélioration des performances des systèmes microélectroniques. En effet, les communications par voie optique ne souffrent d'aucune des limitations énoncées ci-dessus. Mieux, elles permettent d'envisager un multiplexage des données sur plusieurs fréquences au sein d'un même canal de propagation. En ce sens, on peut imaginer une explosion des vitesses de communications entre cœurs par l'emploi de canaux optiques.

Remplacer les canaux électriques par de l'optique, oui. Mais comment ? Pour réussir à relever ce défi, un lien optique complet est nécessaire. Il se compose, au minimum, d'une source de photons, d'un modulateur, d'un canal de propagation, et d'un photodétecteur. Si à l'heure actuelle, des propositions existent pour la communication optique sur puce, ces options intègrent généralement des matériaux très différents pour les composants optiques actifs. Dans un souci d'intégration simultanée électronique/optique, des approches doivent être développées permettant de conserver une compatibilité entre les procédés de fabrication de ces deux domaines.

Les nanotubes de carbone ont le potentiel pour lever cette restriction. Ce matériau est relativement récent, les nanotubes de carbone ayant été observés pour la première fois en 1991 [1]. Cet objet unidimensionnel est constitué par enroulement d'un feuillet

unique de graphène en une structure tubulaire hélicoïdale. Selon l'enroulement du feuillet (on parle de « chiralité » du nanotube), le nano-objet ainsi formé peut être métallique ou semiconducteur, avec une énergie de bande interdite ajustable, dépendante du diamètre du nanotube. Leur caractère fortement unidimensionnel en fait un objet aux propriétés physiques originales. Ces propriétés ont fait des nanotubes de carbone un objet de fort attrait scientifique.

Par ailleurs, les nanotubes de carbone sont d'ores et déjà identifiés par l'ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*) pour leur potentiel en électronique. Les nanotubes semiconducteurs sont d'un grand intérêt pour la réalisation de transistors ultrafins à hautes performances, en raison de l'absence de charges à évacuer comme c'est le cas dans les MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*), mais aussi des densités de courants qu'ils peuvent supporter, et enfin des forts rapports de courant (état passant/état bloqué) qu'ils peuvent présenter. De plus, le transport au travers de ces nano-objets possède un caractère ballistique, les rendant attractifs pour leur faible consommation. Enfin, les nanotubes de carbone métalliques semblent constituer une alternative intéressante au remplissage par le cuivre des *via* des circuits microélectroniques multi-couches. En effet, les densités de courants qu'ils sont capables de supporter surclassent largement les métaux jusqu'ici utilisés.

Mais ces nanotubes de carbone sont aussi très prometteurs pour l'optique. En effet, leurs propriétés d'émission de lumière d'une part, et électro-optiques d'autre part, en font un matériau de choix : photoluminescence [2], électroluminescence [3], gain optique [4], effet Stark [5], sont autant de propriétés qui ont été démontrées dans ces nanostructures.

Quel meilleur matériau alors, que celui permettant de réaliser l'ensemble des fonctions optiques ou électroniques d'un circuit, à l'instar du silicium en microélectronique ? A l'heure actuelle, peu de travaux ont porté sur le couplage des propriétés optiques de ce matériau avec des structures photoniques sur silicium. On notera cependant une progression du nombre d'équipes travaillant sur le sujet depuis 2012 (groupe de R. Krupke et groupe de Y. K. Kato).

C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de thèse. L'objectif final de nos recherches est de démontrer la faisabilité de la réalisation d'une source optique à base de nanotubes de carbone. Cette étude passe par le couplage des nanotubes de carbone avec des structures photoniques, telles que des guides d'onde évanescents et des cavités intégrées.

Dans le premier chapitre, nous présenterons à la fois le contexte de la photonique silicium et les concepts essentiels pour la compréhension de ce manuscrit. Nous verrons quels sont les enjeux actuels de la photonique, dans le contexte des communications sur puce et de la réalisation d'un lien optique complet. Le silicium présentant l'inconvénient d'avoir une bande interdite indirecte, il nous faudra nous tourner vers un autre matériau pour l'émission de lumière.

Le second chapitre sera l'occasion d'explicitier ce que sont les nanotubes de carbone. Leurs spécificités, les enjeux de la manipulation de ce matériau, et surtout les possibilités qu'ils offrent seront détaillées. En particulier, leur caractère unidimensionnel leur confère des propriétés optiques uniques, sur lesquelles nous insisterons tout particulièrement. Nous verrons qu'ils constituent un matériau de choix pour la photonique silicium, tout particulièrement pour la réalisation de sources laser.

Dans le troisième chapitre nous décrypterons dans le détail les différents travaux ayant

porté sur l'intégration des nanotubes en cavité optique, soit en espace libre, soit intégrée sur silicium. Si le couplage entre nanotubes et cavités permet de fortement exalter les propriétés d'émission des nanotubes de carbone, les cavités en espace libre ne sont pas adaptées à une photonique totalement intégrée sur silicium. D'autre part, les approches jusqu'ici explorées en cavités photoniques posent des problèmes de couplage avec des canaux de communications. Autant d'approches à dépasser pour relever le défi de la photonique hybride des nanotubes de carbone.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons une étude des dynamiques excitoniques dans les nanotubes de carbone. Ces investigations nous donnent des clefs de compréhension des mécanismes d'extraction des nanotubes de carbone par le PFO, ainsi qu'une piste d'explication de l'apparition de gain optique dans les nanotubes à forte centrifugation. Cette connaissance est essentielle pour qui souhaite réaliser une source laser à nanotubes de carbone à partir d'un matériau centrifugé et extrait par le PFO.

Par la suite, nous verrons dans le cinquième chapitre comment intégrer les nanotubes de carbone sur plateforme silicium, au moyen de guides d'onde évanescents. L'objectif est ici de démontrer la faisabilité d'une telle intégration, tout en maintenant les propriétés optiques d'intérêt des nanotubes. L'utilisation de ce matériau requiert certaines précautions en termes de localisation des zones d'interaction, que nous préciserons au cours de ce chapitre. De la sorte, la photoluminescence des nanotubes peut exciter le mode optique du guide d'onde et être collectée à la sortie de ce dernier. Nous proposerons par ailleurs une méthode d'évaluation de l'efficacité de couplage entre la photoluminescence des nanotubes et le mode évanescent des guides d'onde.

Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, nous étudierons le couplage des nanotubes de carbone avec quatre types de cavités photoniques sur silicium : les résonateurs à microdisques sur pilier de silice, les cavités à miroirs de Bragg, les résonateurs en anneau et les cavités à cristaux photoniques bi-dimensionnels. L'intégration des nanotubes de carbone sur cavité photonique, en maintenant à la fois les propriétés résonantes des cavités et les propriétés optiques des nanotubes, nous intéressera tout particulièrement. Ainsi, les résonateurs en anneau semblent constituer une approche prometteuse en termes de facteur de qualité et de propriétés spectrales. A la lumière de l'étude de ces derniers, en configuration aussi bien de micro-photoluminescence que de photoluminescence intégrée, nous proposerons un mécanisme de couplage permettant d'expliquer l'ensemble des signaux observés.



Chapitre 1

La photonique silicium : dans la continuité de la microélectronique ?

Dans ce chapitre, nous aborderons le contexte de la photonique silicium, en insistant particulièrement sur les applications pour les télécoms et l'optique intra-puce. Nous présenterons les principes d'optique intégrée essentiels pour la compréhension de ce manuscrit de thèse. Enfin, nous justifierons l'intérêt des nanotubes de carbone pour l'émission de lumière sur silicium.

1.1 Contexte

L'électronique, et par la suite la microélectronique, ont largement contribué à modeler notre société. Parmi les systèmes embarquant des composants microélectroniques, on peut citer aussi bien les satellites, les automobiles, ou certains objets du quotidien, tels que les téléphones mobiles et les ordinateurs. Cette démocratisation des systèmes électroniques a été rendue possible par deux évolutions majeures : la baisse des coûts de fabrication ainsi que la réduction des dimensions des composants.

1.1.1 Miniaturisation des systèmes électroniques

Le tout premier transistor à base de germanium, issu des laboratoires Bell, était un composant de taille relativement importante, de l'ordre du centimètre. On considère généralement cette invention comme l'un des faits les plus marquants de l'électronique car le transistor s'est imposé comme brique de base de tout circuit d'électronique numérique. Depuis, le germanium a fait place au silicium pour des raisons entre autre de coût et de disponibilité de la matière première : le silicium est l'élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre, après l'oxygène.

Le premier microprocesseur, intégrant une grande variété de composants électroniques et en particulier de nombreux transistors, fut commercialisé en 1971 par Intel sous le désormais célèbre nom de « Intel 4004 », embarquant 2300 transistors sur une surface d'environ 1 cm^2 . S'en est suivie une phase de miniaturisation des transistors permettant aujourd'hui de porter le nombre de transistors d'un seul processeur au-delà du milliard d'unités, à coût constant. Pour comparaison, un transistor du 4004 avait une grille de

10 μm , tandis qu'aujourd'hui les processeurs « i7 » embarquent des transistors d'une grille de 22 nm pour les plus fins.

Cette phase de miniaturisation est décrite empiriquement par la loi exponentielle de Moore comme étant un doublement du nombre de transistors des microprocesseurs tous les deux ans. La figure 1.1 représente les principaux microprocesseurs ayant été commercialisés, du 4004 aux i7 de nos jours. On associe cette augmentation du nombre de transistors par puce à un accroissement de la puissance de calcul d'un microprocesseur, grandeur plus tangible pour le grand public. Cependant, la miniaturisation des transistors semble aujourd'hui atteindre une limite liée à la physique du composant. En particulier, les courants de fuite par la grille pour des transistors de dimensions nanométriques limitent fortement les performances en contribuant à augmenter le courant à l'état bloqué, ce qui a également un fort impact sur la consommation électrique.

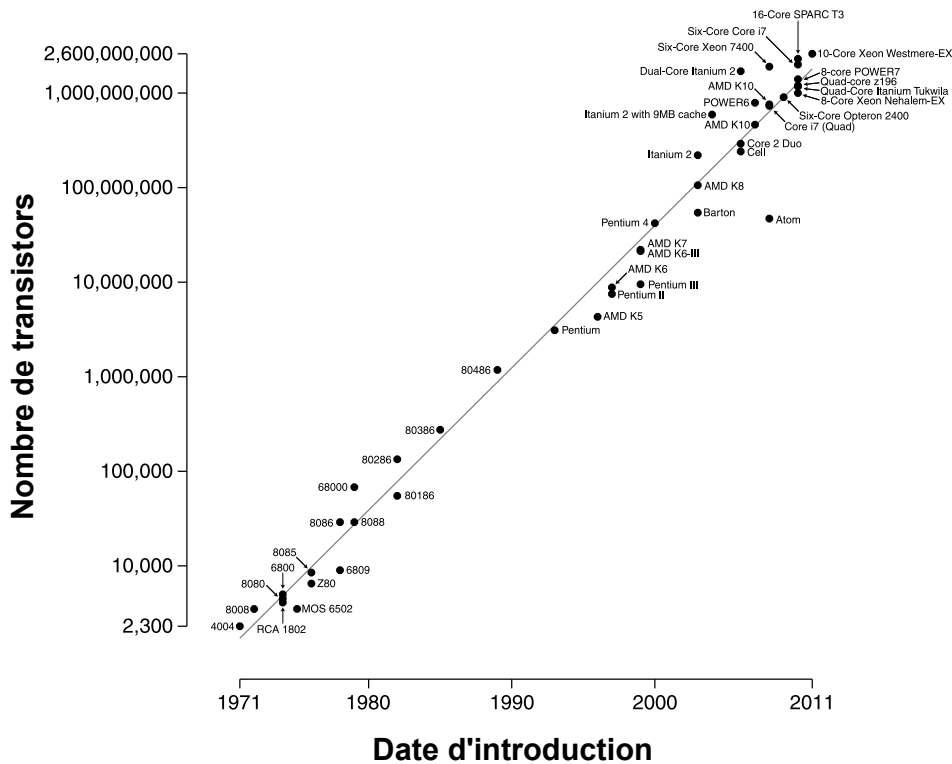


FIGURE 1.1 – Loi empirique de Moore, prédisant un doublement du nombre de transistors à prix constant tout les deux ans. Les points de données représentent les différents microprocesseurs commerciaux fabriqués de 1971 à 2011 [6].

D'autres pistes pour la miniaturisation du transistor à effet de champ (en anglais *Metal Oxyde Semiconductor Field Effect Transistor*, MOSFET) exploitent des structures à double, voire triple grille, modifient la mobilité des porteurs en ajustant la contrainte du canal silicium, ou encore emploient des matériaux autres que le silicium tant pour l'oxyde de grille (diélectrique à haute permittivité dits *High- κ* , tels que le dioxyde d'hafnium ou de

zirconium) que pour le canal (nanotubes de carbone, graphène, silicium-germanium etc.). Du côté des microprocesseurs, les architectures multi-cœurs embarquant généralement de 2 à 16 processeurs indépendants se sont largement imposées. Elles constituent à l'heure actuelle la meilleure solution pour l'augmentation des performances des ordinateurs, à consommation électrique constante.

Les architectures multi-cœurs permettent une parallélisation presque « naturelle » des calculs au sein d'un même microprocesseur. Cependant, une des limitations de ces architectures multi-cœurs provient de la communication entre les processeurs. Les signaux étant transmis de manière électrique *via* des pistes de cuivre, les débits de communication sont limités à la fois par la vitesse de propagation de l'information électrique dans un canal de communication et par le nombre de canaux employés. De plus l'emploi de répéteurs de signaux pour la communication à l'échelle de la puce entraîne une forte consommation électrique supplémentaire. Une alternative possible à la propagation d'une information par un signal électrique est l'utilisation d'un signal optique. Le remplacement des canaux électriques par des canaux optiques permettrait, en théorie, un gain sur le débit de données aussi important que le passage du télégraphe directement à la fibre optique pour les liaisons intercontinentales.

1.1.2 L'optique pour les communications

La transmission d'information à longue distance, et en particulier d'un continent à l'autre, a nécessité rapidement l'invention de systèmes de communication performants, tant du point de vue de leur rapidité, que de leur fiabilité et de leur capacité à transmettre de grands volumes de données. Le système de communication « longue-distance » ayant le premier marqué son époque est probablement le télégraphe. Utilisant un signal électrique qui permet la transmission d'informations exprimées dans le célèbre code Morse, il offre la possibilité d'envoyer dès 1866 des messages outre-Atlantique avec un débit légèrement inférieur à 200 mots par minute. Cette forme de communication a depuis largement été améliorée par le passage aux communications optiques. Les systèmes de communication actuels utilisent une information codée sur un signal lumineux pour les transmissions longue-distance, au moyen de fibres optiques. Ces fibres permettent une transmission de données avec un débit important, dont le record détenu depuis 2012 par les entreprises NEC et Corning s'établit à un peu plus de 1 *petabit/s*, soit 10^{15} *bit/s* [7].

C'est ce principe d'information transmise au travers de fibres optiques multiplexées en longueur d'onde qui est à la base des systèmes de communication trans-continentaux sur lesquels repose le réseau Internet. On retrouve de tels systèmes de transmission de l'information à des échelles aussi bien nationales que régionales et locales : de ville à ville, entre centres de données, ou même depuis quelques années jusque dans les foyers des particuliers pour l'accès Internet très haut débit fibré. A l'échelle du système, on peut noter l'existence des *fiber-to-rack* permettant la connexion entre racks d'une même armoire, principalement dans les centres de données, et donc un transfert de données à très haut débit entre systèmes.

Enfin, et ce depuis une vingtaine d'années, des efforts importants de recherche ont été déployés pour les connexions optiques inter-puces et intra-puce. Ce dernier point est particulièrement crucial pour les microprocesseurs exploitant une architecture multi-cœur, ainsi que nous l'avons abordé précédemment. Les connexions intra-puce sont développées

dans un esprit de compatibilité avec les technologies employées dans la filière silicium, afin d'assurer une intégration facilitée de composants à la fois optiques et microélectroniques sur un même substrat. Il s'agit alors d'optique intégrée sur silicium, ou encore de photonique silicium. Ce schéma d'intégration est dépeint à la figure 1.2. Ici, un étage de données sous forme optique est ajouté en complément à une puce microélectronique, permettant une transmission haut-débit des informations à l'échelle de la puce.

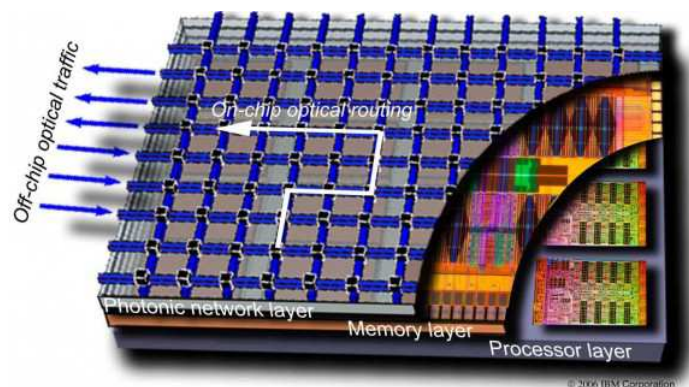


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de l'intégration d'une couche de communication optique au dessus d'un circuit microélectronique « classique ». Source : IBM Corp.

Les canaux de communication optique présentent un grand nombre d'avantages. Parmi ceux-ci, on notera la possibilité de multiplexage en longueur d'onde de l'information, propriété que ne présentent pas les canaux électriques. En effet, dans un même canal optique servant à propager la lumière il est possible de faire passer plusieurs longueurs d'onde distinctes, portant chacune une information différente. De plus, les canaux optiques ne présentent pas les limitations des canaux électriques apparaissant à haute fréquence, à savoir les retards dits « RC » liés à l'impédance capacitive du cuivre visible dans les domaines de fréquences élevées. Pour les communications à l'échelle de la puce, il n'est pas nécessaire d'introduire de répéteurs optiques, en raison des pertes très faibles à l'échelle de la puce, typiquement de l'ordre de 1 dB/cm , ce qui d'une part simplifie la conception des circuits optiques et d'autre part réduit l'encombrement et la consommation énergétique globale. Enfin, les canaux optiques présentent une plus grande immunité au « bruit » que les canaux électriques : l'environnement de fonctionnement des systèmes électroniques est généralement soumis à d'importantes perturbations électromagnétiques, notamment en raison du grand nombre de communications sans fil pouvant être utilisées simultanément (téléphonie, Wifi etc.).

1.2 Principes d'optique intégrée

La photonique silicium est un domaine présentant aujourd'hui une grande maturité scientifique. Le nombre d'équipes du domaine ne cesse de croître, de même que la variété d'objets d'étude : des guides d'onde « simples » aux cristaux photoniques, en passant par les cavités optiques, mais aussi les modulateurs électro-optiques, les photodétecteurs etc. Cependant, le principal inconvénient de l'utilisation du silicium pour l'optique est sa bande interdite indirecte, interdisant toute émission efficace de lumière à partir du matériau massif.

1.2.1 Le silicium pour l'optique

Le matériau qui s'impose naturellement pour l'optique intégrée est le silicium, car il s'inscrit dans la continuité de la filière microélectronique, ainsi que nous l'avons vu précédemment. Ce matériau est obtenu sous forme cristalline par « tirage Czochralski » ou par « Zone Fondue Flottante » avec une très grande pureté, typiquement de 99,999 999 99% pour l'électronique. La structure de bande du silicium est représentée à la figure 1.3. Le silicium cristallin présente une bande interdite indirecte d'énergie de 1.11 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 1117 nm. Cette bande interdite indirecte du silicium est visible sur le diagramme de bandes entre les niveaux électroniques marqués E_c et E_v (entre les vallées Γ et K), faisant respectivement référence à la bande de conduction et à la bande de valence du matériau.

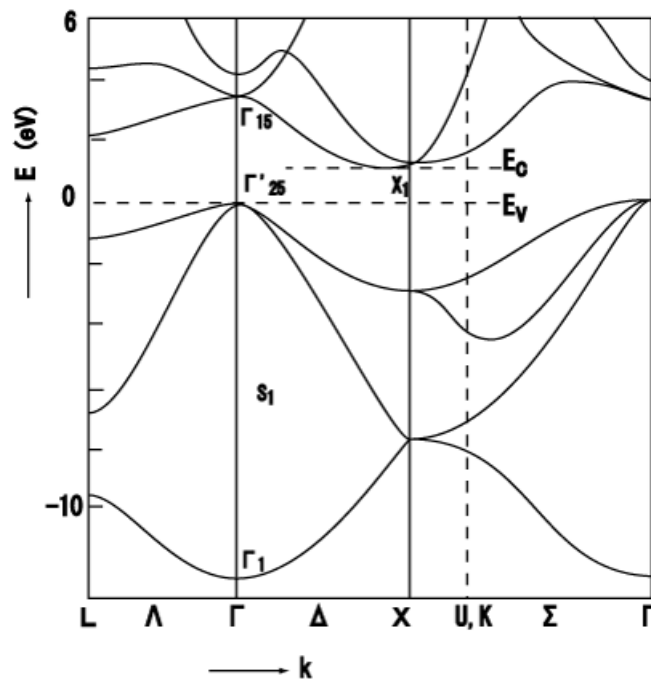


FIGURE 1.3 – Diagramme de bande du Silicium en fonction du vecteur du réseau cristallin. La bande interdite indirecte du silicium, entre les vallées Γ et K est marquée par les pointillés sur le schéma. Les termes « E_c » et « E_v » font référence respectivement à la bande de conduction et à la bande de valence du silicium.

Dans le contexte de cette thèse, le silicium nous intéressera tout particulièrement en tant que canal permettant de guider et propager des photons. Les différentes bandes télécoms ayant été exploitées couvrent un spectre allant de 1250 nm à 1675 nm. Ces longueurs d'onde correspondent aux zones dans lesquelles les fibres optiques à cœur en silice présentent une faible absorption. Dans la mesure où la bande interdite du silicium se situe à plus basse longueur d'onde, c'est-à-dire à plus haute énergie, ce matériau est donc transparent dans cette gamme spectrale. Le silicium peut donc être utilisé pour propager la lumière en optique guidée aux mêmes longueurs d'onde télécoms.

Un des inconvénients majeurs de l'utilisation du silicium pour la réalisation de composants optiques intégrés est sa bande interdite indirecte. Il n'est donc pas possible d'obtenir d'émission efficace de lumière du silicium cristallin. Pour pallier à cette lacune du silicium,

les efforts de recherche se sont principalement concentrés sur l'intégration de matériaux externes ayant des bandes interdites directes. On peut citer, de manière non exhaustive, l'utilisation de matériaux dits « III-V » car composés d'une combinaison d'atomes de la 3^e et de la 5^e colonne de la classification périodique de Mendeleïev tels l'InP ou l'InGaAs, l'intégration de germanium, d'erbium, de polymères, ou encore l'emploi de nanotubes de carbone.

Bien que le silicium ait une bande interdite indirecte, on notera l'existence de transitions assistées par phonons notamment dans le cas où le matériau est fortement chauffé. Nous aborderons les conséquences de cette transition dans la partie 5.3.2, lorsqu'un faisceau laser intense illumine l'échantillon. On notera de plus la possibilité d'obtenir de l'émission Raman, ou encore l'apparition d'une bande interdite directe dans certaines nanostructures à base de silicium (nanofils, nanocristaux, boîtes quantiques), dans des longueurs d'onde cependant hors de la bande télécoms.

Le silicium cristallin est un matériau centrosymétrique, qui ne présente par conséquent pas de non-linéarités d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$), mais présente des non-linéarités de troisième ordre ($\chi^{(3)}$). Autour des longueurs d'onde télécoms, ces non-linéarités sont de l'ordre de $\chi^{(3)} \approx 5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/W$ [8]. Il est donc possible, en utilisant une pompe optique de forte fluence, d'obtenir des effets non-linéaires dans le silicium tels que l'absorption à deux photons [8,9], l'effet Kerr [9], le mélange à 4 ondes [10], l'amplification paramétrique optique [11], ou encore la conversion paramétrique de fréquences [11].

Notamment, une des conséquences de l'absorption à deux photons est la création de porteurs libres dans le silicium. Ce phénomène est gênant pour la propagation de lumière dans ce matériau et en particulier pour l'optique non-linéaire. En effet, ces porteurs libres absorbent des photons, induisant de la sorte des pertes optiques non-linéaires, ou modifient localement l'indice optique.

Malgré ces inconvénients, le silicium reste un matériau de choix pour la photonique. En particulier, l'indice optique élevé de ce matériau permet un fort confinement de la lumière au sein de guides d'onde en silicium. Le silicium est donc parfaitement adapté pour la réalisation de structures passives : guides d'onde, virages, diviseurs de faisceaux etc.

1.2.2 Théorie électromagnétique de la lumière

La lumière peut être décrite sous forme d'un champ électromagnétique (\vec{E}, \vec{H}) dont les composantes sont un champ vectoriel électrique, que l'on notera $\vec{E}(\vec{r}, t)$, et un champ vectoriel magnétique, noté $\vec{H}(\vec{r}, t)$, \vec{r} étant le vecteur position au point considéré. Ces deux champs satisfont les équations de Maxwell présentées en (1.1), (1.2), (1.3) et (1.4), dans le cas d'une propagation dans un diélectrique, en l'absence de charges ou de courant.

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = 0 \quad (1.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \quad (1.4)$$

où ϵ_0 et μ_0 sont respectivement la permittivité électrique et la perméabilité magnétique du vide, ϵ_r la constante diélectrique du matériau, $\vec{\nabla} \times \vec{V}$ est le rotationnel du champ \vec{V} considéré et $\vec{\nabla} \cdot \vec{V}$ la divergence. On notera également $\vec{\nabla} \vec{V}$ le gradient du champ.

Prenons la dérivée partielle par rapport au temps de (1.1). Il vient :

$$\vec{\nabla} \times \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (1.5)$$

ce qui, d'après (1.2), nous donne :

$$\epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \vec{\nabla} \times \left(-\frac{1}{\mu_0} \vec{\nabla} \times \vec{E} \right) \quad (1.6)$$

Sachant que l'on a pour un champ vectoriel quelconque \vec{V} l'identité vectorielle :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{V}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{V}) - (\vec{\nabla})^2 \vec{V} \quad (1.7)$$

on peut alors écrire (1.6) sous la forme :

$$\epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = (\vec{\nabla})^2 \vec{E} - \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{E}) \quad (1.8)$$

Or, l'équation (1.3) nous indique que la divergence du champ électrique est nulle. Il reste donc :

$$\epsilon_r \mu_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = (\vec{\nabla})^2 \vec{E} \quad (1.9)$$

On obtient ainsi l'équation de d'Alembert, ou équation d'onde :

$$(\vec{\nabla})^2 \vec{E} - \epsilon_r \left(\frac{1}{c}\right)^2 \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.10)$$

avec $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}}$ la célérité de la lumière. Une forme équivalente peut être obtenue pour le champ magnétique \vec{H} .

Nous allons à présent nous intéresser à des solutions particulières des équations de d'Alembert. Dans le cas où le champ électrique ou magnétique ne dépend que d'une coordonnée, on peut qualifier la solution d'onde plane. Cela signifie que le champ considéré est constant sur des plans orthogonaux à la direction de propagation [12]. Dans la suite de ce manuscrit, nous considérerons uniquement des ondes planes. Si de plus l'onde est monochromatique, on peut écrire les champs électrique et magnétique sous la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \text{Re}(E(\vec{r}) \cdot e^{(j\omega t)}) \quad (1.11)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \text{Re}(H(\vec{r}) \cdot e^{(j\omega t)}) \quad (1.12)$$

où $E(\vec{r})$ et $H(\vec{r})$ sont les amplitudes complexes des champs considérés, $\omega = 2\pi f$ la pulsation et f la fréquence de l'onde.

A partir des deux formulations précédentes des champs \vec{E} et \vec{H} et de l'équation 1.10, nous pouvons écrire :

$$\Theta \vec{H}(\vec{r}, t) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (1.13)$$

avec l'opérateur $\Theta = (\vec{\nabla})^2 / \epsilon_r$. Cette équation prend la forme d'une équation aux valeurs propres, à partir de laquelle sont calculés les modes propres de $\vec{H}(\vec{r}, t)$ du milieu étudié. De manière analogue, les modes propres de $\vec{E}(\vec{r}, t)$ sont obtenus pas la relation :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{j \cdot \omega \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0} \vec{\nabla} \times \vec{H}(\vec{r}, t) \quad (1.14)$$

Ce sont ces formes des champs $\vec{E}(\vec{r}, t)$ et $\vec{H}(\vec{r}, t)$ qui sont résolues dans le solveur de mode utilisé dans ces travaux de thèse.

Enfin, le vecteur de Poynting est défini par la relation :

$$\vec{P} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (1.15)$$

et décrit la propagation de l'énergie électromagnétique.

La dernière notion qui nous sera utile dans le cas de la propagation de lumière dans un milieu diélectrique est celle d'indice de réfraction. L'indice de réfraction d'un milieu, noté n , est défini par :

$$n = c/v \quad (1.16)$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide et v la vitesse de la lumière dans le milieu considéré. Cet indice n décrit donc la différence de vitesse de la lumière, entre une propagation dans le vide et une propagation dans le milieu considéré. Une autre expression de l'indice de réfraction est $n = \sqrt{\epsilon_r}$, permettant de relier l'indice de réfraction à la permittivité du milieu.

Enfin, dans le cas de la propagation dans des guides d'ondes, tel qu'abordé dans la partie suivante, on définit l'indice effectif n_{eff} d'un mode optique guidé comme étant l'indice "effectivement" vu par le mode. Cette notion est détaillée dans la partie suivante.

1.2.3 Optique guidée sur silicium

La propagation de la lumière au travers de guides d'onde en silicium est au cœur de ces travaux de thèse. Les substrats utilisés pour la photonique silicium sont constitués d'une couche mince de silicium mono cristallin, d'épaisseur de quelques centaines de nanomètres, sur une couche de silice appelée oxyde enterré (en anglais *Burried OXide layer*, BOX) de quelques micromètres d'épaisseur. Sa fonction est d'isoler optiquement les modes optiques se propageant dans les guides d'onde silicium du substrat silicium. Ce type de substrat est appelé « silicium sur isolant » (en anglais, *Silicon-On-Insulator*, SOI).

La structure typique d'un guide d'onde silicium sur substrat SOI est décrite schématiquement à la figure 1.4. Les guides d'onde en silicium sont définis dans des dimensions inférieures à la longueur d'onde (dans le vide) de la lumière propagée et sont généralement recouverts d'une couche de silice d'encapsulation (*cladding*), permettant une symétrisation et une protection des structures des pollutions externes (poussières, etc.). On forme de telle sorte un ruban de silicium complètement encadré de silice. La différence d'indice optique existant entre le silicium et la silice est grande, typiquement $n_{Si} = 3.5$ et

$n_{SiO_2} = 1.45$ autour des longueurs d'onde considérées, ce qui permet un fort confinement optique par l'indice de la lumière présente dans le silicium.

La recherche des « modes optiques », comme étant les solutions stationnaires de propagation dans un guide d'onde, est un point important pour l'étude de structures photoniques. Ces solutions sont obtenues en résolvant les équations aux valeurs propres présentées dans la partie 1.2.2 pour chaque composante du champ électromagnétique, auxquelles s'ajoutent des conditions de continuité aux interfaces, ou conditions limites. La recherche de ces modes optiques est réalisée au moyen d'un « solveur de mode » en résolvant numériquement ces équations par la méthode des éléments finis [13] ou des différences finies [14], cette dernière étant la technique que nous avons employée pour ces travaux [15]. Un exemple de mode optique est visible à la figure 1.4.

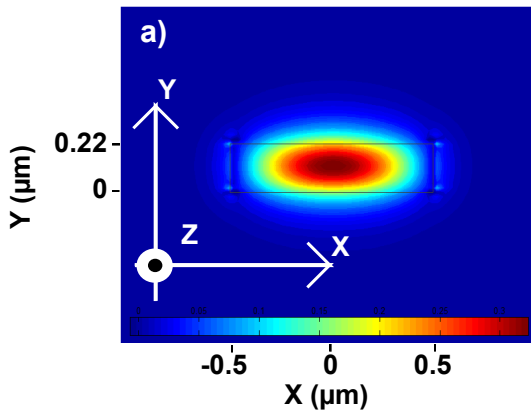


FIGURE 1.4 – Guide d'onde « ruban » en silicium sur substrat SOI. La figure (a) représente une vue en coupe, en fausses couleurs, du mode optique d'indice le plus élevé se propageant dans la structure. Ce profil de mode est calculé par notre solveur de mode [15]. La figure (b) donne une vue schématique du guide d'onde, avec encapsulation en silice.

Dans cet exemple, le guide d'onde en silicium est un guide en ruban, c'est-à-dire que la couche supérieure de silicium est entièrement gravée, ne laissant qu'un mince rectangle de silicium. On peut envisager de ne graver que partiellement cette couche pour certaines applications : on nomme ce guide « en arête ». La hauteur de la couche de silicium dans l'exemple est de 220 nm et la largeur de $1\ \mu\text{m}$. La couche de silice enterrée a une épaisseur de $2\ \mu\text{m}$. La vue proposée est obtenue en réalisant une coupe perpendiculaire à l'axe Z de propagation de la lumière. En fausses couleurs est représentée l'intensité du champ E_X du mode optique d'indice effectif le plus élevé se propageant dans le guide. Plusieurs solutions, c'est-à-dire plusieurs modes optiques, co-existent pour une telle géométrie aux longueurs d'onde considérées. On qualifie ce guide de « multi-mode ».

La figure 1.5a représente la composante E_X du premier mode (classés par indice effectif décroissants). Un tel mode présente un indice effectif $n_{eff} = 2.89$, ce qui est inférieur à l'indice du matériau massif. En pratique, la lumière se propage à une vitesse légèrement supérieure dans ce guide d'onde silicium par rapport à une propagation dans du silicium massif. Cette différence peut être comprise comme étant due au fait que le mode optique possède une certaine extension spatiale et « voit » le matériau environnant le guide d'onde, ici de la silice d'indice $n = 1.45$, plus faible que le silicium ($n = 3.5$). L'indice effectif est alors une moyenne des indices des milieux traversés, pondérée par l'intensité locale du champ.

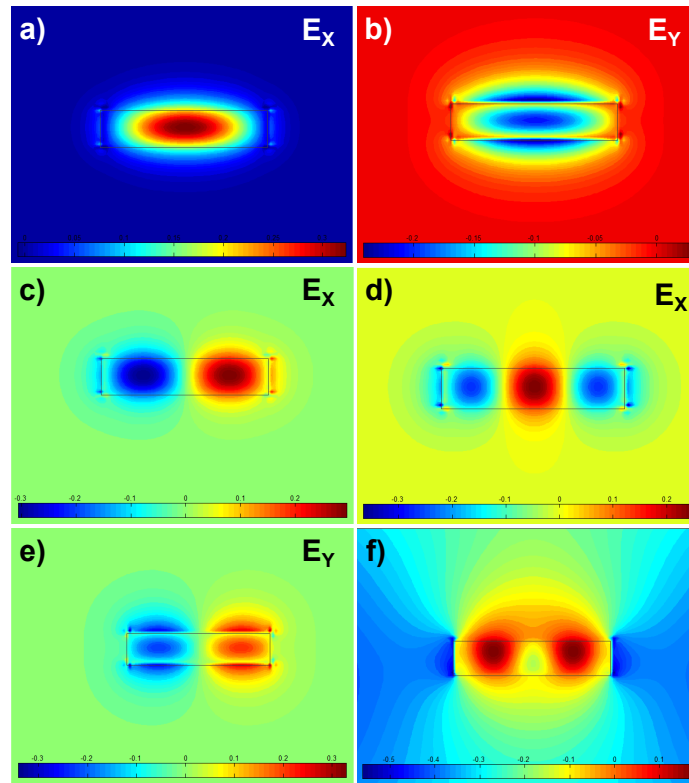


FIGURE 1.5 – Topologie des modes optiques dans un guide d'onde silicium en ruban, calculés à $\lambda = 1300 \text{ nm}$. Les figures (a) à (e) représentent les profils de différents modes guidés, tandis que la figure (f) représente un mode rayonné.

La figure 1.5b représente la composante E_Y du second mode. La nomenclature communément admise des modes optiques nomme un mode « Transverse Electric (TE) » lorsque le champ électrique est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde et « Transverse Magnétique (TM) » lorsque c'est le champ magnétique qui est perpendiculaire à la direction de propagation. En toute rigueur, une composante non-nulle du champ existe [16] le long de l'axe de propagation (d'où leur véritable nomenclature de modes *quasi*-TE/TM). Cependant, celle-ci est d'intensité faible comparativement aux autres composantes et ne sera donc pas considérée dans ce qui suit.

D'un point de vue pratique pour l'analyse des profils de champ d'un mode optique, un mode TE a une orientation selon l'axe X de l'espace (conventions de la figure 1.4) et un mode TM une orientation selon l'axe Y, l'axe Z correspondant à la direction de propagation de l'onde. Par conséquent, le mode de la figure 1.5a est un mode TE tandis que le mode de la figure 1.5b est un mode TM. Cependant, dans quelques cas, l'orientation de la composante principale du champ peut être inclinée par rapport au substrat, on qualifie ce mode de « mode hybride TE-TM ». C'est par exemple le cas dans un rotateur de polarisation, ainsi que nous le détaillerons plus loin.

Les modes des figure 1.5a et 1.5b ne présentent chacun qu'un seul maximum dans le guide d'onde, ou par analogie avec les vibrations mécaniques, qu'un seul ventre : ce sont les modes TE et TM dits « fondamentaux ». La figure 1.5c représente la composante E_X pour un autre mode TE existant. Ce mode présente deux *maxima* : il s'agit d'un mode d'ordre supérieur. La classification de ce mode consiste à rajouter un indice à la polarisation du

mode, dénombrant les « nœuds » présents. Ce mode sera désigné par TE_{20} , par analogie avec la nomenclature des modes laser à symétrie rectangulaire ($TEM_{m n}$ avec m et n l'ordre horizontal et vertical, respectivement, du mode). De manière analogue, les modes TE et TM respectivement des figures 1.5d et e sont des modes d'ordre supérieur. Enfin, sur la figure 1.5f apparaît une solution ne correspondant à aucun mode guidé dans le silicium. Ce type de valeur propre calculée a un indice effectif inférieur à celui du milieu environnant, ici la silice. Ce type de mode ne se propage donc pas dans le guide d'onde, la majorité de l'énergie étant rayonnée hors du guide.

Pour des raisons de simplicité de l'étude et pour éviter les problèmes de dispersion modale [12], les structures photoniques que nous étudierons seront conçues de manière à éliminer les modes d'ordre supérieur et ne conserver que les modes TE et TM fondamentaux. C'est le cas lorsque l'on réduit par exemple la largeur W de notre guide d'onde. Les figures 1.6a et 1.6b représentent respectivement les modes fondamentaux TE et TM d'un guide d'onde en silicium de hauteur $h = 220 \text{ nm}$ et de largeur $W = 300 \text{ nm}$. Dès le troisième mode calculé il n'y a plus propagation dans le guide d'onde. Ce type de guide est qualifié de « mono-mode » et s'avère particulièrement utile pour la suppression des modes d'ordre supérieur : en effet, en passant d'un guide multi-mode à un guide mono-mode, on réalise une fonction simple de filtrage optique des modes d'ordre supérieur.

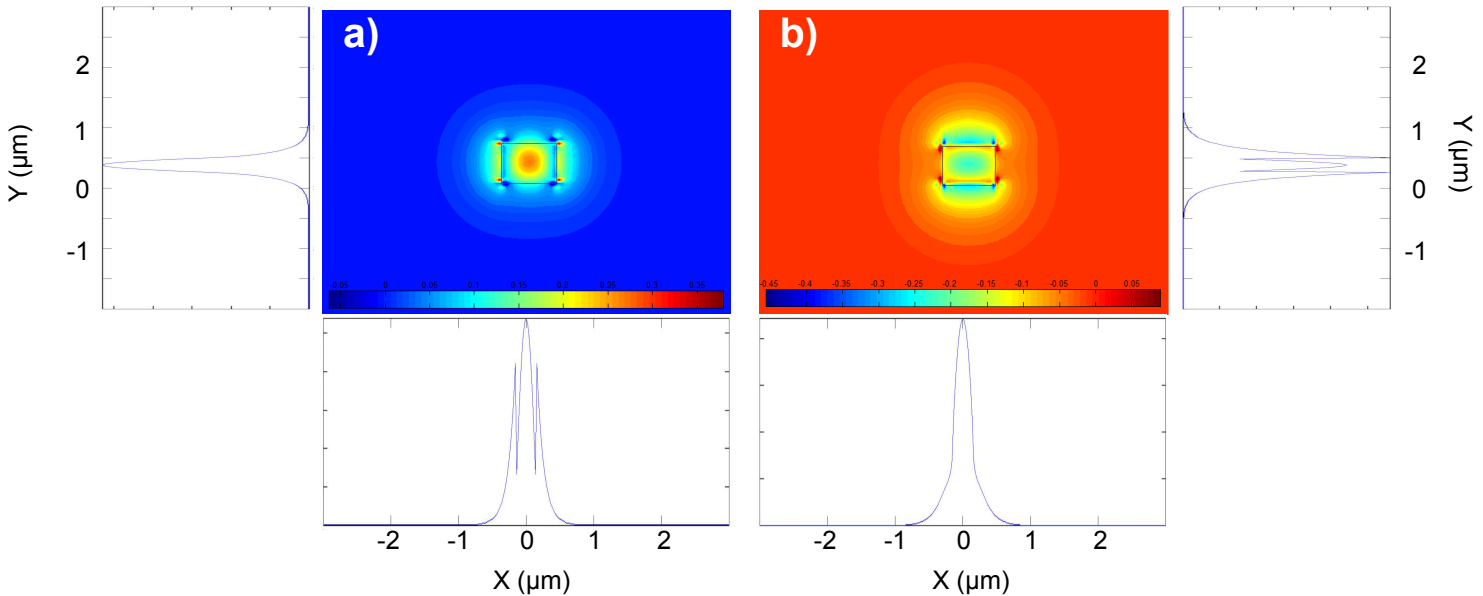


FIGURE 1.6 – Modes optiques d'un guide d'onde « mono-mode », de largeur $W = 300 \text{ nm}$, calculés à $\lambda = 1300 \text{ nm}$. La polarisation TE est représentée figure (a), accompagnées de coupes de champs réalisées au centre de la structure. La figure (b) est l'analogie en polarisation TM de la figure (a).

La réduction de la largeur du guide s'accompagne de l'exaltation du champ à l'extérieur du guide d'onde. Cette onde est appelée onde évanescente : il s'agit d'un déconfinement partiel du mode optique, existant quel que soient les dimensions (finies) du guide considéré. Une partie de l'énergie du mode se trouve en effet à l'extérieur du guide d'onde, même si une partie de l'énergie reste contenue dans le guide, assurant la propagation du mode. Cette onde évanescente présente une décroissance exponentielle à partir de l'interface du

guide d'onde et en s'éloignant de ce dernier. Des profils typiques de mode évanescent, à la fois des modes TE et TM, sont représentés à la figure 1.6. Les profils sont obtenus en réalisant des coupes au centre de chacun des guides. Le fait de réduire encore la largeur de guide conduit à un déconfinement de plus en plus important du mode optique. Il est alors envisageable d'obtenir un profil de champ plus intense en dehors du guide qu'à l'intérieur de celui-ci.

Ce type d'onde évanescente est tout à fait intéressante dans le cas où l'on souhaite obtenir une interaction entre le milieu environnant le guide d'onde et le mode optique : c'est par exemple le cas de capteurs optiques particuliers [17]. Il faut cependant garder à l'esprit que la présence de cette onde évanescente se traduit nécessairement par une perte d'une partie de l'énergie du mode optique. D'une part, l'onde évanescente entraîne des pertes par fuites vers le substrat. D'autre part, lors de l'interaction entre le mode évanescent et le milieu environnant (sous hypothèse d'un milieu à pertes, ainsi que ce sera le cas pour les nanotubes de carbone), une partie de l'énergie est perdue du point de vue du guide. Si l'on conçoit une structure fortement évanescente, la lumière ne pourra se propager que sur de courtes distances. Aussi, il nous faudra trouver le bon compromis entre un mode déconfiné pour améliorer l'interaction entre lumière et matière, tout en maintenant des pertes modérées. Nous reviendrons sur ces contraintes de conception dans le chapitre 5.

1.2.4 Théorie des modes couplés

Dans la partie 3.1.3, nous aborderons le fonctionnement des résonateurs en anneau. Ce type de structure photonique inclue des zones de couplages entre deux guide d'onde placés proches l'un de l'autre, à des distances de l'ordre de la dizaine ou centaine de nanomètres. Il convient de préciser ici quelques éléments théoriques permettant d'appréhender le fonctionnement du couplage entre deux guides d'onde.

Considérons la situation illustrée schématiquement à la figure 1.7 : soient deux guides d'onde Wvg_1 et Wvg_2 , d'indices respectifs n_1 et n_2 et de largeur W identique. Ces guides sont séparés d'une distance $2L$. Nous ferons l'hypothèse que ces deux guides se trouvent placés suffisamment proches l'un de l'autre de sorte qu'il puisse y avoir recouvrement des ondes évanescentes.

La théorie des modes couplés nous permet de déterminer les profils de modes en simplifiant le calcul par rapport aux équations de Helmholtz. L'hypothèse centrale est de considérer que l'on se place en régime de couplage faible, c'est-à-dire que le mode optique de chaque guide d'onde reste quasiment inchangé en l'absence de l'autre mode. La présence simultanée des deux modes a pour conséquence la modification de l'amplitude des modes, par théorème de superposition, sans que soit modifiée la distribution spatiale de chaque mode ou leurs constantes de propagation.

Si l'on note chacun des champs $U_{1/2} = U_{1/2}(y)e^{-j\beta_{1/2}z}$ se propageant respectivement dans les guides 1 et 2 (en l'absence de l'autre champ), où $\beta_{1/2}$ est la phase instantanée de l'onde, l'objectif de la théorie des modes couplés est de calculer les amplitudes $A_{1/2}(z)$ des champs couplés. Ces amplitudes sont reliées par le couple d'équations différentielles [12] :

$$\frac{dA_1}{dz} = -j \cdot A_2(z) \cdot C_{21} \cdot e^{jz\delta\beta} \quad (1.17)$$

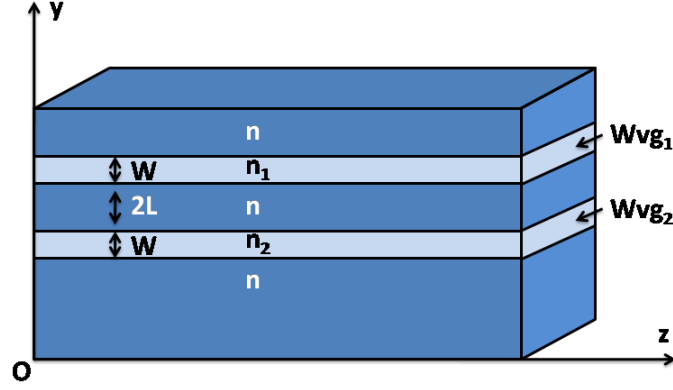


FIGURE 1.7 – Représentation schématique du couplage entre deux guides d'onde plans, de largeur égale W , espacés de $2L$.

$$\frac{dA_2}{dz} = -j \cdot A_1(z) \cdot C_{12} \cdot e^{-jz\delta\beta} \quad (1.18)$$

où, avec les conventions de signes adoptées sur la figure 1.7, $\delta\beta = \beta_1 - \beta_2$ est la différence de phase et les coefficients de couplage, C_{12} et C_{21} , sont donnés par :

$$C_{21} = \frac{1}{2} \cdot (n_2^2 - n^2) \cdot \frac{k_0^2}{\beta_1} \cdot \int_l^{l+W} U_1(y) \cdot U_2(y) dy \quad (1.19)$$

$$C_{12} = \frac{1}{2} \cdot (n_1^2 - n^2) \cdot \frac{k_0^2}{\beta_2} \cdot \int_{-l-W}^{-l} U_2(y) \cdot U_1(y) dy \quad (1.20)$$

L'ajout de conditions limites permet d'obtenir la forme analytique de $A_1(z)$ et $A_2(z)$. Prenons le cas dans lequel de la lumière est injectée au travers du guide 1 uniquement, nous avons donc $A_1(0) \neq 0$ et $A_2(0) = 0$. Les équations différentielles précédentes nous donnent :

$$A_1(z) = A_1(0) \cdot e^{j\frac{\delta\beta z}{2}} \cdot (\cos(\gamma z) - j\frac{\delta\beta}{2\gamma} \cdot \sin(\gamma z)) \quad (1.21)$$

$$A_2(z) = A_1(0) \cdot \frac{C_{12}}{j\gamma} \cdot e^{-j\frac{\delta\beta z}{2}} \cdot \sin(\gamma z) \quad (1.22)$$

où $\gamma^2 = \frac{\delta\beta^2}{2} + |C_{12} \cdot C_{21}|$

La puissance optique véhiculée par chacune de ces ondes, définie comme étant le module au carré de $A_{1/2}(z)$ est donc :

$$P_1(z) = P_1(0) (\cos^2(\gamma z) + (\frac{\delta\beta z}{2})^2 \cdot \sin^2(\gamma z)) \quad (1.23)$$

$$P_2(z) = P_1(0) \cdot (\frac{|C_{12}|}{\gamma})^2 \cdot \sin^2(\gamma z) \quad (1.24)$$

On constate que la puissance optique est échangée périodiquement entre les deux guides d'onde. Il est donc possible, en choisissant judicieusement la longueur sur laquelle deux guides d'onde sont « couplés », de réaliser différentes fonctions optiques telles que des diviseurs ou des coupleurs directionnels.

1.3 Exemples de structures photoniques

1.3.1 Éléments passifs

La structure photonique la plus simple est celle que nous avons déjà abordée, à savoir le guide d'onde. Jusqu'ici, nous n'avons évoqué qu'un type de guide d'onde : le guide ruban. Il existe en réalité une grande variété de guides d'onde, parmi lesquels on retrouve le guide en arête, le guide à fente, ou encore le guide à cristal photonique. Les structures typiques de ces guides d'onde sont décrites à la figure 1.8. Le premier guide d'onde représenté figure 1.8a est un guide en arête. Dans ce type de guide, la couche supérieure de silicium n'est pas totalement gravée par opposition au guide en ruban. Cette différence de structure donne lieu à des profils de mode sensiblement différents du guide ruban. Ce type de guide trouve par exemple une utilité dans la réalisation de composants opto-électroniques, tels que des modulateurs optiques [18], au sein desquels la couche non gravée est dopée pour servir d'électrodes.

Il est possible de structurer un guide d'onde de manière à graver une tranchée dans un guide ruban. La structure d'un tel guide, appelé guide à fente, est représenté à la figure 1.8b, accompagné d'un exemple de profil de champ. Ce type de structure présente l'avantage de concentrer le maximum du champ dans la partie centrale (fente) du guide [19]. On peut dès lors envisager l'utilisation d'un tel guide pour interagir avec un matériau déposé au centre de la fente.

Le dernier type de guide « traditionnel » en photonique silicium est un guide à cristal photonique, exploitant à la fois un confinement par l'indice (comme dans les structures précédentes) et un confinement par la bande interdite. Un cristal photonique est une structure périodique, souvent composée de trous disposés en maille triangulaire gravés dans le silicium. La périodicité de la structure entraîne l'ouverture d'une bande interdite photonique dans la structure, dont la position et la largeur dépendent du rayon des trous et du paramètre de maille du cristal. Un exemple de cristal photonique est représenté à la figure 1.8c, accompagné d'une simulation du mode se propageant en son sein [20]. En retirant une ligne de trous dans ce type de cristal, c'est-à-dire en introduisant un défaut linéique dans la structure, on autorise la propagation de certains modes optiques. Ces modes sont confinés par la bande interdite du cristal dans le plan de la couche de silicium et confinés par l'indice dans la direction perpendiculaire à cette dernière. Les cristaux photoniques ont généralement des bandes passantes étroites, de l'ordre de la centaine de nanomètres, mais qui présentent l'avantage d'être ajustables. En outre, ces structures permettent d'obtenir des effets d'ondes lentes ou des cavités à très fort facteur de qualité, ainsi que nous le développerons dans le chapitre 3. Il est important de noter que dans le cas des cristaux photoniques, les bandes interdites photoniques sont liées à un type de polarisation, TE ou TM.

Les virages sont particulièrement importants pour l'acheminement et le routage de la lumière. Un virage est un guide d'onde adoptant une forme circulaire, avec un rayon

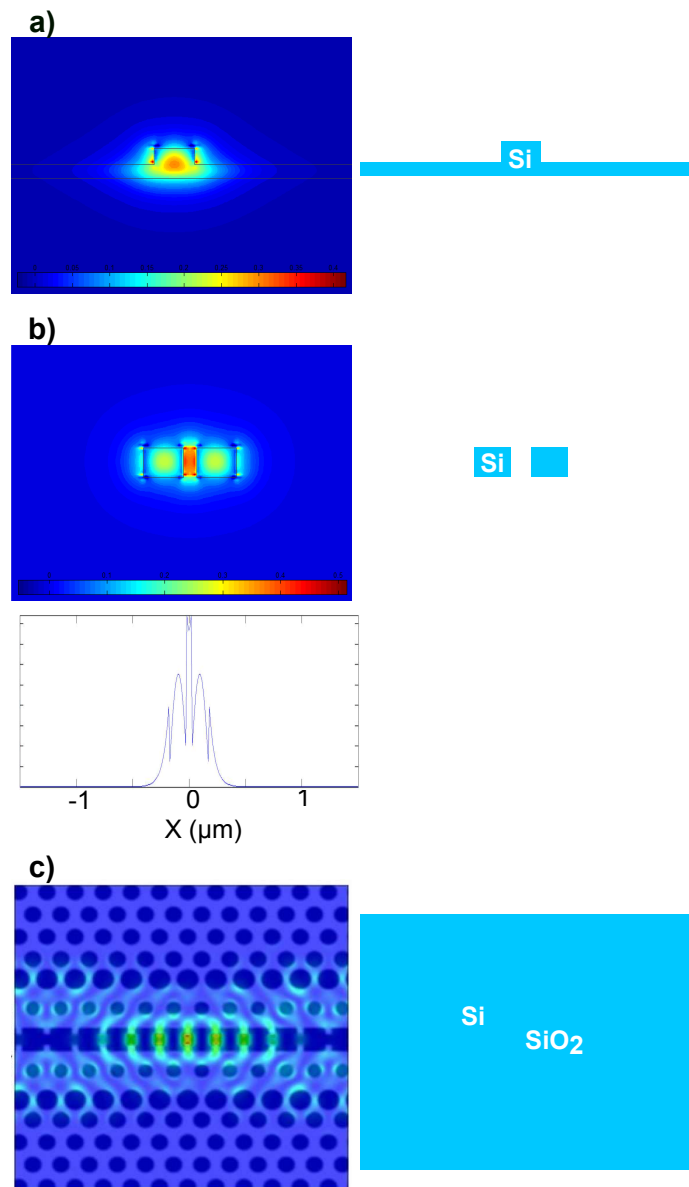


FIGURE 1.8 – Exemples de guides d’onde « classiques » en photonique silicium : (a) guide d’onde en arête, (b) guide à fente et (c) guide d’onde à cristal photonique. Les profils des deux premiers guides ont été calculés par solveur de mode à $\lambda = 1300 \text{ nm}$, le troisième par simulation propagative (FDTD, voir partie 6.2.1).

de courbure donné. Les virages sont généralement conçus à partir de guides mono-modes afin de réduire les pertes de virage. Le rayon de courbure est adapté à la longueur d’onde de manière à réduire les pertes. Un exemple de virage est représenté à la figure 1.9 : ici, deux virages sont accolés pour former un « S ». Ce type de structure présente l’intérêt de décaler l’entrée et la sortie d’une puce ce qui est utile d’un point de vue expérimental en couplage par la tranche, afin de s’affranchir d’éventuels signaux lumineux couplés dans le substrat au lieu du guide d’onde.

Nous avons vu qu’il était utile, voire nécessaire, d’adapter les dimensions d’un guide d’onde notamment pour ne garder que les modes fondamentaux ou pour obtenir des

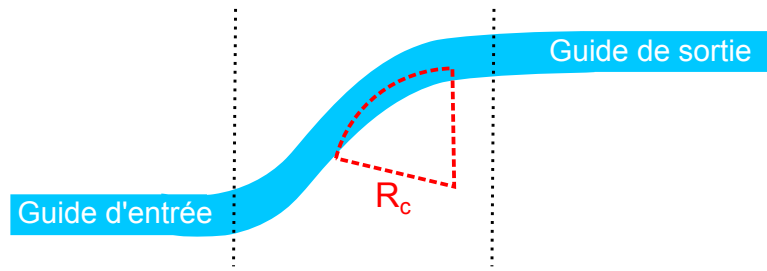


FIGURE 1.9 – Représentation schématique d'un guide en « S » constitué de deux virages successifs. Un virage est caractérisé par son rayon de courbure R_c .

conditions de couplage données. Cependant, dans le cas où des composants d'un même système photonique requièrent des guides d'onde de largeurs ou même de types différents, une adaptation du mode optique est nécessaire. L'objectif de cette transition est de réaliser un passage d'un profil de mode à l'autre en réduisant au maximum les pertes de conversion de mode. Cette structure est qualifiée de « *taper* adiabatique ». La figure 1.10 présente schématiquement un exemple de *taper*, permettant l'adaptation du mode d'un guide de largeur $3 \mu m$ vers un guide de largeur inférieure ($W = 0.3 \mu m$).

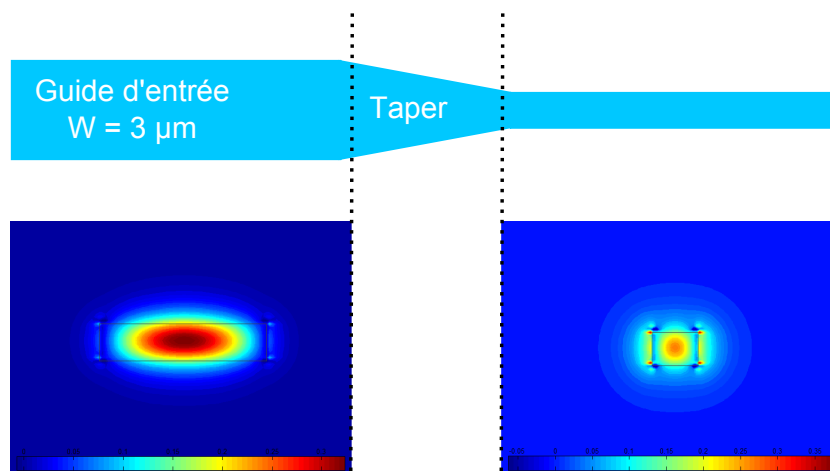


FIGURE 1.10 – Schéma d'un *taper* d'adaptation de mode optique entre deux guides d'onde de largeur différente. Sous chaque guide d'onde est rappelé l'allure du mode optique (polarisation TE, $\lambda = 1300 \text{ nm}$), permettant d'apprécier les différences de profil entre les deux guides.

Nous avons abordé dans la partie 1.2.4 la possibilité de rapprocher deux guides d'onde pour obtenir un couplage entre guides. Dès lors, des structures telles qu'un diviseur d'amplitude peuvent être réalisées en ajustant de manière judicieuse les dimensions géométriques des guides, leur écartement et la longueur de couplage [12]. Ce type de structure est représenté à la figure 1.11. En fonction des paramètres géométriques choisis, on peut aussi bien obtenir une division égale en amplitude - c'est le cas des diviseurs « 3 dB » - que des divisions partielles selon les applications. On peut de même obtenir des coupleurs directionnels, en faisant passer la totalité de l'onde incidente d'un guide à l'autre.

Des structures un peu plus complexes peuvent être obtenues en combinant les éléments

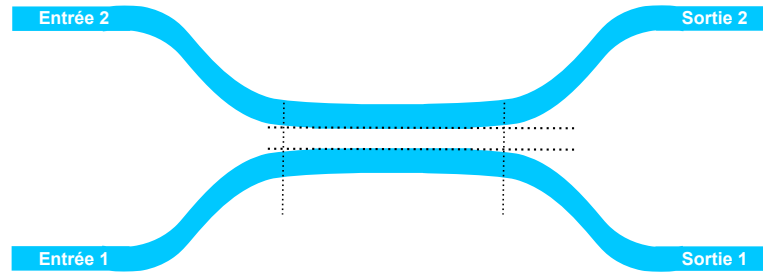


FIGURE 1.11 – Exemple de diviseur « 3 dB » entre deux guides d’onde identiques. En modulant l’espace entre les guides W_c et la longueur de couplage L_c on réalise une division égale de l’amplitude de l’onde incidente vers les deux sorties.

passifs que nous venons de décrire. Tel est le cas de l’interféromètre de Mach-Zehnder, représenté schématiquement à la figure 1.12. Il se compose de deux coupleurs 3 dB, un en entrée et un en sortie, plus deux bras en guide d’onde. Ce type de structure permet d’obtenir des interférences entre les deux ondes qui ont été séparées grâce au coupleur d’entrée. On utilise l’un des bras du Mach-Zehnder comme référence, tandis que l’on introduit une différence de phase $\Delta\phi$ dans le second bras. En supposant qu’il n’y a pas ou peu d’absorption dans le second bras et sous réserve que les coupleurs soient parfaitement symétriques, les interférences obtenues en sortie du Mach-Zehnder présenteront un contraste maximal dépendant de la différence de phase introduite dans le bras supérieur.

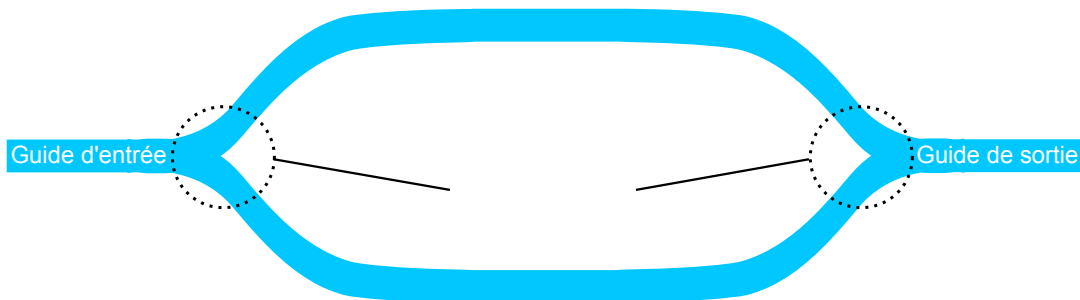


FIGURE 1.12 – Exemple d’interféromètre de Mach-Zehnder intégré sur silicium. L’onde incidente est divisée entre deux bras, l’un servant de référence. Dans le second bras on introduit une différence de phase $\Delta\phi$. Le coupleur de sortie permet de recombinaison les ondes ayant voyagé entre les deux bras et d’obtenir des interférences dépendantes de la différence de phase introduite.

Nous avons vu que dans un guide en ruban ou en arête il pouvait y avoir propagation, *a minima*, de deux modes fondamentaux, l’un de polarisation TE, l’autre de polarisation TM. Cependant, l’excitation par une source extérieure se fait généralement à une polarisation bien déterminée, TE ou TM. Pour passer de l’une à l’autre, des structures existent, appelées rotateur de polarisation. Un exemple de rotateur de polarisation est représenté à la figure 1.13. Dans cet exemple, deux tranchées adjacentes permettent la propagation

d'un mode hybride 50% TE (figure 1.13(a)) et 50% TM (figure 1.13). L'excitation par une seule polarisation de ce type de guide se traduit par l'apparition de la seconde polarisation. De plus, la polarisation de ce type de structure tourne périodiquement de 90° , ce qui permet un contrôle fin de la polarisation en ajustant la longueur du composant [21].

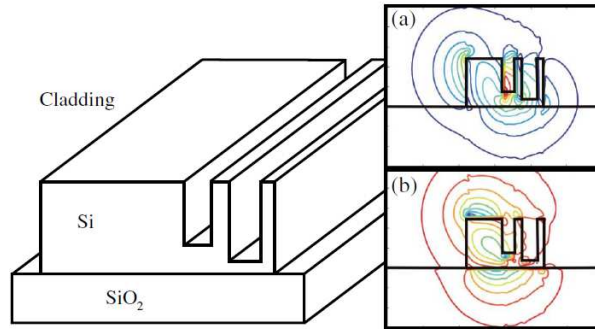


FIGURE 1.13 – Représentation schématique d'un rotateur de polarisation. Le mode se propageant est un hybride 50% TE (a) et 50% TM (b) [21].

Un dernier type de structure passive mérite particulièrement notre attention : les miroirs intégrés. Au même titre qu'il existe des miroirs optiques en espace libre, la photonique sur silicium permet la conception de miroirs construits sur des principes très variés. Le plus simple est probablement le miroir constitué d'un saut d'indice entre deux matériaux différents. En incidence normale par rapport à l'interface, en se plaçant dans un cas idéal sans pertes, les équations de Fresnel nous permettent de calculer la réflexion en puissance suivante :

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (1.25)$$

Dans le cas d'un saut entre silicium ($n = 3.5$) et air ($n = 1$), on trouve $R \approx 0.31$, ce qui signifie qu'environ 31% de la puissance lumineuse incidente est réfléchi à l'interface silicium/air.

C'est sur un principe d'alternance de couches de matériaux ayant des constantes diélectriques différentes que sont construits les miroirs de Bragg. Ceux-ci seront largement discutés dans les parties 3.1.4 et 6.2.1. On trouve également des miroirs plus spécifiques à l'optique intégrée, exploitant une différence de profils entre modes optiques. C'est le cas par exemple des cavités à « hétérostructure » au sein de cristaux photoniques 2D. Ces structures seront discutées dans la partie 3.1.5.

En combinant deux miroirs, on réalise une cavité. Une cavité permet le « piégeage » de la lumière dans un espace restreint. Il existe une grande variété de cavités photoniques, se basant sur des miroirs plus ou moins complexes, dont ceux que nous venons d'aborder, voire sur des principes plus élaborés tel qu'un confinement de la lumière par la bande interdite. Nous détaillerons quelques unes d'entre elles dans le chapitre 3.

1.3.2 Composants Actifs

A partir des éléments passifs de base que nous venons d'aborder et en ajoutant généralement un élément extérieur (électrode, dopage du silicium, matériau rapporté etc.), on

peut envisager la construction de structures plus élaborées permettant la réalisation de fonctions optiques complexes.

Les non-linéarités du silicium sont largement exploitées pour la réalisation de fonctions tout-optique. En effet, nous avons vu précédemment que le silicium est un matériau centrosymétrique, c'est-à-dire sans non-linéarités d'ordre 2, mais présente des non-linéarités d'ordre 3. En utilisant un pompage approprié, il est donc possible de voir apparaître dans le silicium des effets non-linéaires du 3^e ordre. On peut citer à ce titre la présence de gain Raman, ayant permis la démonstration de l'effet laser Raman dans le silicium [22, 23], la possibilité d'obtenir de la génération de troisième harmonique [24], du mélange à 4 ondes [25] ou encore de l'effet Kerr [9].

Un autre effet non-linéaire présent dans le silicium est le phénomène d'absorption à deux photons (en anglais, *Two-Photons Absorption*, TPA), qui se manifeste lorsque l'on utilise de fortes fluences de pompe. Ce phénomène correspond à une transition à hauteur de la bande interdite par l'absorption simultanée de deux photons d'énergie au moins égale à la moitié de l'énergie de la bande interdite. Plus la fluence de pompe est élevée, plus grande est la probabilité que le phénomène se produise. Ce phénomène est connu d'une part pour générer des porteurs libres dans le matériau induisant des pertes optiques, et d'autre part pour saturer les propriétés non-linéaires du matériau. Ce phénomène peut néanmoins s'avérer utile pour la photodétection dans le silicium : en absorbant deux photons d'énergie $E_G/2$, le silicium peut réaliser une transition sur sa bande interdite directe (située à plus haute énergie que sa transition indirecte).

Quelques-uns de ces composants actifs ont leur analogue en électronique : photodétecteurs, modulateurs électro-optiques, switches optiques, sources de photons (uniques ou non), etc. S'il est tout à fait possible de réaliser des modulateurs électro-optiques en n'exploitant comme tout matériau actif que le silicium, par exemple au travers d'une structure de type Mach-Zehnder [12], la plupart des fonctions optiques requièrent l'ajout d'un matériau actif externe : il s'agit alors d'intégration hybride sur silicium. C'est par exemple le cas des photodétecteurs : le silicium est exploité pour sa transparence aux longueurs d'onde télécoms et ne peut donc pas absorber de photons à ces énergies. On peut tout de même noter l'existence de photodétecteurs basés sur des cavités à cristaux photoniques [26], mais qui présentent par essence de très courtes bandes-passantes. Une solution pour pallier à cette lacune consiste alors à intégrer par exemple du germanium [27].

Pour pallier aux manques du silicium, en particulier pour l'émission de lumière, il est nécessaire d'intégrer un matériau externe jouant le rôle de source optique. Un tel matériau doit bien entendu avoir une bande interdite compatible avec l'émission de photons aux longueurs d'onde télécoms. Parmi les différents matériaux envisagés, on peut citer une grande variété de composés III-V tel l'InAs [28] ou l'InGaAs [29]. Ces matériaux peuvent être obtenus, par exemple par épitaxie sur un substrat séparé puis report sur le silicium par collage de substrat [30]. Enfin, des dépôts peuvent être réalisés à partir de suspensions de matériaux émetteurs de lumière. C'est par exemple le cas des boîtes quantiques en suspension colloïdale [31] ou des nanotubes de carbone, sur lesquels nous reviendrons un peu plus loin.

1.3.3 Vers un lien optique ?

La réalisation de circuits photoniques nécessite de pouvoir fabriquer un lien optique complet. Un lien optique se compose, dans sa forme la plus simple, d'une source optique, d'un modulateur optique, d'un bus de communication et d'un photodétecteur [32]. Ce principe est reproduit schématiquement à la figure 1.14. La réalisation d'un lien optique est le minimum requis pour que l'optique intégrée soit réellement attractive d'un point de vue industriel. Comme nous le disions précédemment, l'optique est une solution prometteuse pour les communications intra-puce, tout particulièrement dans les architectures actuelles des microprocesseurs exploitant plusieurs cœurs.

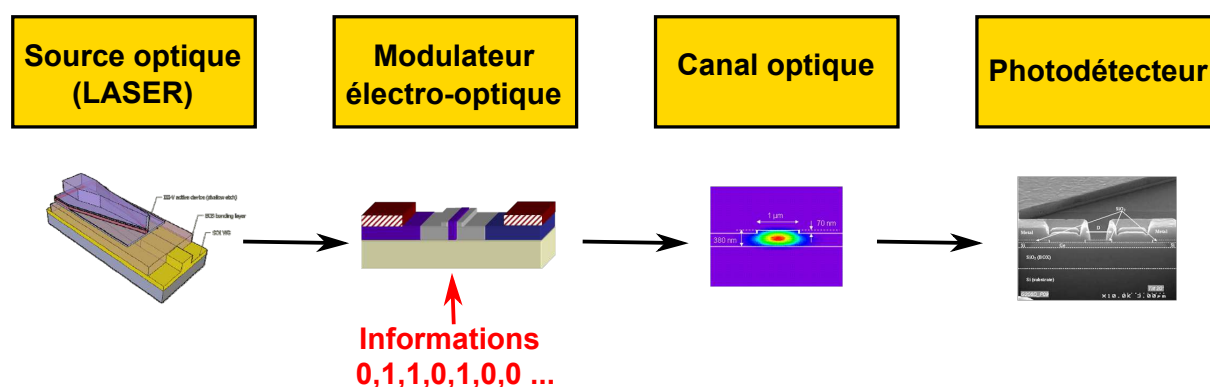


FIGURE 1.14 – Schéma de principe d'un lien optique élémentaire complet, de la génération du support de l'information (source optique, laser III-V), à sa détection (photodétecteur Ge), en passant par le système de codage de l'information (modulateur électro-optique Si) et l'acheminement de la lumière (canal optique Si).

Pour qu'un tel lien optique soit industriellement utilisable, il doit nécessairement reposer sur des technologies réalistes et compatibles entre elles. De plus, la question du coût de fabrication et de l'impact environnemental sont à prendre en compte dans la conception d'un tel système.

Nous avons vu que seule une partie des fonctions optiques nécessaires à ce lien peut être réalisée à partir du silicium seul, par intégration monolithique. En particulier, les éléments actifs sont les plus difficiles à obtenir à partir du silicium, en raison notamment de sa bande interdite indirecte. Pour la réalisation d'éléments actifs, des solutions viables ont été développées à partir de matériaux rapportés sur le silicium par diverses techniques telles que le collage de substrats, l'épitaxie, le dépôt en phase liquide, etc. Cependant, il est technologiquement complexe d'envisager l'intégration d'un matériau différent par composant, plus encore lorsque les procédés d'intégration de chacun de ces matériaux sont réputés difficilement compatibles. Jusqu'à présent très peu de matériaux permettent la réalisation de l'ensemble du lien optique. Le matériau idéal devrait permettre de réaliser toutes ces fonctions de base, être compatible avec les procédés de la microélectronique et de la photonique silicium, être disponible à un coût modéré et avoir un faible impact environnemental.

Une solution possible à ces contraintes pourrait être trouvée dans les nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone intéressent la communauté scientifique depuis maintenant plus de 20 ans [1]. L'émission de lumière à des longueurs d'onde télécoms a été démontrée récemment dans ce matériau [2], ouvrant la voie à leur utilisation en tant que

source optique [33]. De plus, les nanotubes de carbone peuvent présenter, en fonction de leur structure, des bandes-interdites à ces longueurs d'onde, ce qui est potentiellement utile tant pour l'émission de lumière que pour la photodétection. Leurs propriétés d'électro-absorption [34,35] permettent d'envisager également leur utilisation pour la réalisation de modulateurs électro-optiques. Il est donc théoriquement possible de n'utiliser qu'un matériau, les nanotubes de carbone, pour la réalisation d'un lien optique complet intégré sur plateforme silicium. Enfin, ces nanotubes ont été identifiés en 2009 dans la feuille de route de l'ITRS [36] comme matériau pour les canaux des futurs transistors en remplacement du silicium, autant qu'en tant qu'alternative aux métaux dans les *vias* entre couches d'un circuit. Leur utilisation tant pour l'électronique que pour l'optique sur une même puce présente donc naturellement un avantage en terme d'intégration, comparé à d'autres matériaux.

1.4 Conclusion

La transmission de l'information par voie optique est de plus en plus considérée comme une solution viable aux limitations de la microélectronique, en particulier dans les architectures multi-cœurs où les communications entre processeurs sont particulièrement critiques. Nous avons vu que le silicium permet d'envisager la réalisation d'un certain nombre de fonctions optiques, assurant de la sorte un niveau appréciable de compatibilité avec les procédés de la microélectronique. Cependant, s'il est intéressant d'utiliser le silicium car il est transparent aux longueurs d'onde télécoms, l'émission de lumière est un problème du fait de sa bande interdite indirecte. De fait, plusieurs solutions intégrant des matériaux externes ont été envisagées afin de pallier aux manques du silicium, et en particulier cette absence d'émission lumineuse. Mais la diversité des matériaux employés, c'est-à-dire l'inter-compatibilité entre procédés propres à l'utilisation de chaque matériau, est à ce jour un point bloquant pour le développement d'un lien optique complet.

C'est dans ce contexte particulier de transmission de l'information par voie optique que se situent ces travaux de thèse. Le choix des nanotubes de carbone semble être une solution intéressante pour la réalisation des différentes briques de base d'un lien optique intégré sur silicium. Dans le chapitre suivant, nous présenterons les nanotubes de carbone ainsi que leurs propriétés physiques d'intérêt pour ces travaux de thèse.

Chapitre 2

Les nanotubes de carbone : description et propriétés

Dans ce chapitre, nous donnerons une description des nanotubes de carbone en commençant par l'atome constitutif du nanotube : le carbone. Nous présenterons quelques unes des propriétés de ces nanostructures qui en font un objet de fort intérêt scientifique, en insistant particulièrement sur leurs propriétés optiques. Enfin, les méthodes permettant d'obtenir des nanotubes de carbone de qualité satisfaisante pour l'optique seront décrites et nous justifierons le choix de l'ultracentrifugation assistée par polymère pour ces travaux de thèse.

2.1 Qu'est-ce que les nanotubes de carbone ?

2.1.1 De l'atome de carbone au nanotube

Le carbone est l'un des éléments chimiques le plus abondant dans l'univers. On retrouve le carbone sous différentes formes allotropiques. À l'état naturel, il se retrouve par exemple présent dans le graphite ou le diamant. Il est également abondamment présent dans les composés organiques, qui sont au cœur de la vie telle que nous la connaissons.

L'isotope le plus courant du carbone est le carbone 12. L'atome de carbone possède 6 électrons dont la configuration fondamentale est $1s^2 2s^2 2p^2$. La configuration électronique du carbone autorise des liaisons chimiques entre carbones « simples » (σ) et « doubles » (π). Ces liaisons ayant pour origine des hybridations entre orbitales atomiques s et p , elles portent respectivement le nom de sp^3 et sp^2 (le chiffre indiquant combien d'orbitales p sont mise en jeu). Ce sont ces carbones sp^2 qui sont au cœur de matériaux tels que le graphène ou les nanotubes de carbone.

Le graphène est un cristal bidimensionnel d'atomes de carbone arrangés en maille hexagonale. Si le graphène n'est pas l'objet de notre étude, une représentation commode du nanotube consiste à imaginer l'enroulement d'un feuillet de graphène en une structure tubulaire. Ce repliement du feuillet de graphène autorise la formation de différentes structures de nanotubes, en fonction du vecteur d'enroulement choisi, ou vecteur de chiralité. Le vecteur de chiralité est défini par l'équation : $\vec{Ch} = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$, où les deux vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les vecteurs du réseau de base du graphène, ainsi que représenté figure 2.1.

Dans la suite du manuscrit, nous parlerons de chiralité ou d'hélicité du nanotube de

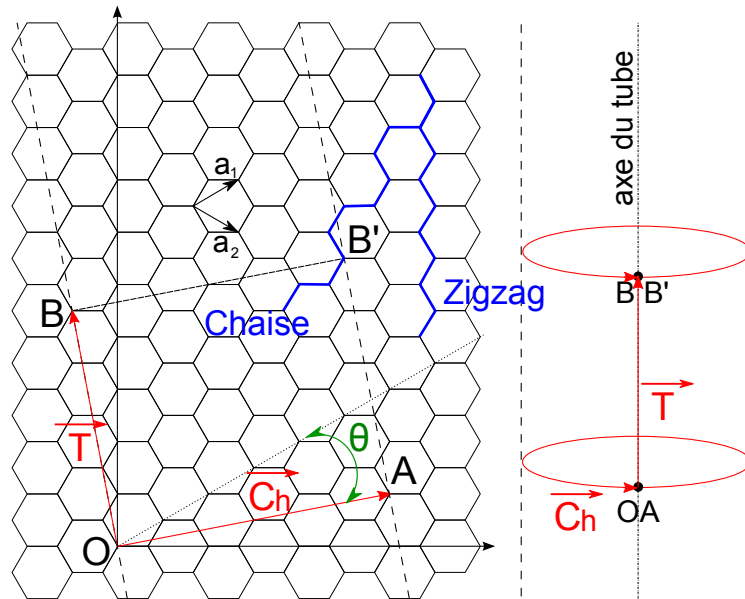


FIGURE 2.1 – Enroulement du feuillet de graphène (à gauche) en un nanotube (à droite). Les vecteurs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs du réseau de base du graphène. En bleu deux supports visuels représentant des cas extrêmes d’enroulement : les nanotubes en « chaise » et nanotubes en « zigzag ».

carbone pour décrire sa structure, représentée par le couple d’indices chiraux (n, m) issus de l’équation précédente. Les propriétés électroniques, et donc optiques, des nanotubes de carbone sont liées à leur chiralité. La première zone de Brillouin du graphène est représentée à la figure 2.2. Les points Γ , M et K sont les points de haute symétrie, et le cône de Dirac du graphène passe par le point K . Les pointillés bleus représentent la quantification du vecteur d’onde introduit par le repliement du feuillet de graphène en un nanotube de carbone. Lorsque l’une de ces droites passe par un point K de la dispersion du graphène, alors le nanotube est métallique. Le cas échéant, il y a ouverture d’un gap dans la dispersion et le nanotube est alors semiconducteur.

La figure 2.3 présente deux densités d’états électroniques, correspondant respectivement aux nanotubes $(8,5)$ et $(8,6)$. On constate que dans le premier cas, le nanotube est métallique : il y a présence continue d’états électroniques. Dans le second cas, le nanotube est semiconducteur : on observe la présence d’une bande interdite électronique. Statistiquement, $1/3$ des nanotubes ont un comportement métallique et $2/3$ un comportement semiconducteur. La figure 2.4 illustre la répartition entre nanotubes métalliques et semiconducteurs en fonction de la chiralité. L’ordre de grandeur de la bande interdite dans les nanotubes de carbone est de 1 eV , pour des nanotubes de diamètre de l’ordre de 1 nm , tout en étant dépendante cependant de la chiralité du nanotube. Ainsi, comme nous le verrons dans la section 3 de ce chapitre, il est possible de sélectionner la longueur d’onde d’émission des nanotubes en sélectionnant la chiralité.

En approchant de plus près de la structure des nanotubes de carbone, nous constatons qu’il existe des nanotubes composés d’une paroi unique, notés SWNT pour Single-Wall carbon NanoTube, ou de plusieurs parois, notés MWNT pour Multi-Wall carbon NanoTube. Les nanotubes multi-paroi peuvent être composés aussi bien de tubes métalliques, semiconducteurs, que d’une combinaison de ces deux types. Dans ce qui suit, nous nous

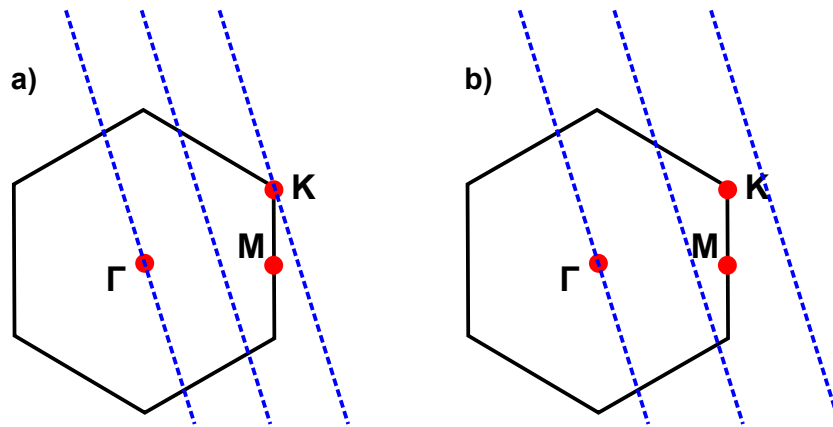


FIGURE 2.2 – Première zone de Brillouin du graphène. Les droites en pointillés représentent la quantification du vecteur d'onde introduite par l'enroulement du feuillet de graphène, selon le vecteur \mathbf{Ch} , pour former un nanotube. Lorsque l'une de ces droites passe par un point K le nanotube est métallique (a), dans le cas inverse il est semiconducteur (b).

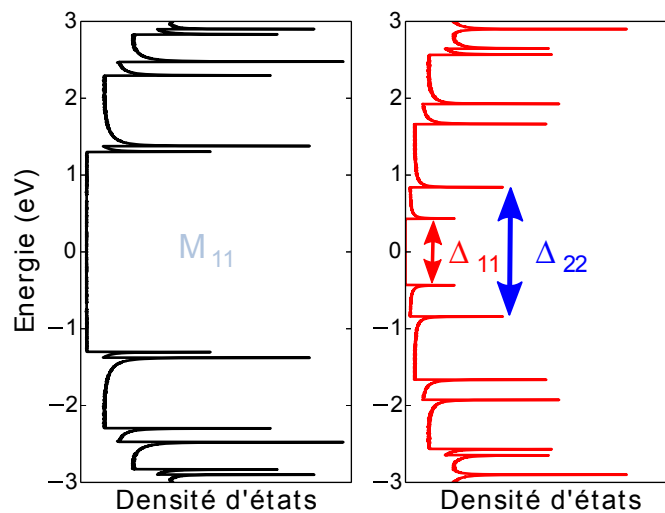


FIGURE 2.3 – Densité d'états électroniques pour deux nanotubes de carbone : à gauche le nanotube (8,5), à droite le (8,6). En couleurs sont positionnées les deux premières transitions électroniques pour le nanotube semiconducteur, en gris la première transition du nanotube métallique. D'après [37].

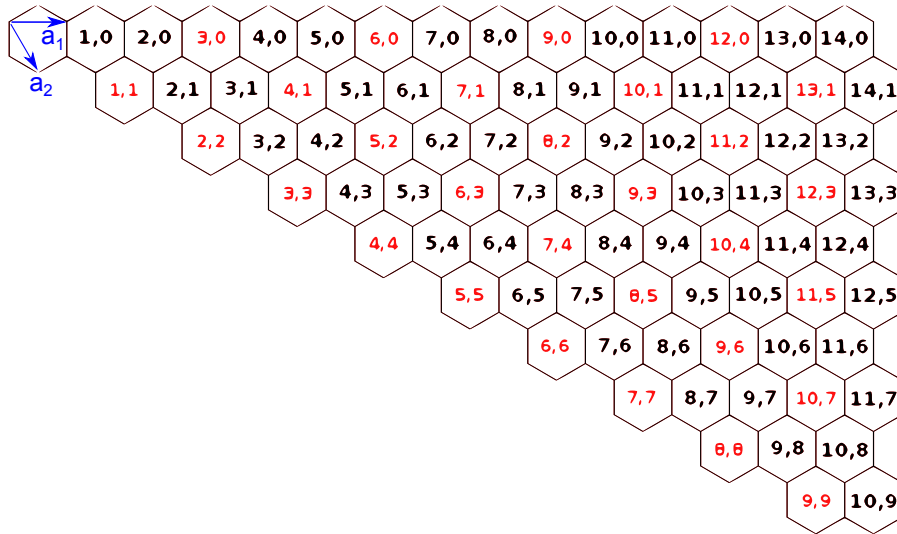


FIGURE 2.4 – Caractère métallique ou semiconducteur des nanotubes de carbone en fonction de la chiralité. On constate que $1/3$ des nanotubes de carbone ont un comportement métallique (en rouge) tandis que les $2/3$ restant ont un comportement semiconducteur (en noir).

intéresserons exclusivement aux nanotubes mono-paroi semiconducteurs (s-SWNT) car ce sont eux qui ont la propriété d'émettre de la lumière. Typiquement, le diamètre d'un s-SWNT est de 1 nanomètre pour une longueur de l'ordre du micromètre. Tous ces paramètres, diamètre, longueur et caractère mono ou multiparoï, sont toutefois fortement dépendants du procédé de synthèse employé pour la fabrication des nanotubes.

2.1.2 Synthèse des nanotubes de carbone

Parmi les techniques de synthèse des nanotubes de carbone disponibles à l'heure actuelle, on peut citer la méthode historique d'ablation par arc électrique, ou la déposition par voie chimique en phase gazeuse (en anglais *Chemical Vapor Deposition*, CVD), probablement la méthode la plus répandue pour les applications optiques des nanotubes.

Les nanotubes de carbone ont été pour la première fois rapportés dans la littérature en 1991 par S. Iijima [1]. Dans ces travaux, des résidus de synthèse de fullerènes obtenus par arc électrique étaient analysés en microscopie électronique en transmission. Parmi ces résidus se trouvaient des structures tubulaires hélicoïdales de carbone : les fameux nanotubes de carbone. C'est donc très logiquement que la méthode de synthèse par arc électrique fut la première étudiée pour la fabrication de nanotubes de carbone [38].

La figure 2.5 schématise un réacteur de synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique. La synthèse par arc électrique est fondée sur l'utilisation d'électrodes de graphite que l'on sublime localement en appliquant une forte puissance électrique. Dans un réacteur de synthèse par arc, deux électrodes sont placées très proches l'une de l'autre. Ces électrodes sont composées d'une part de graphite, source de carbone de la synthèse, et d'autre part de nanoparticules métalliques (nickel, cobalt, etc.) jouant le rôle de catalyseur de la synthèse. L'enceinte du réacteur est remplie d'un gaz inerte, hélium ou argon. On applique aux électrodes une différence de potentiel de l'ordre de la dizaine de volts ainsi qu'un courant de 50 A à 120 A. Dans ces conditions un plasma se forme entre les

électrodes, dont la température peut atteindre les 6000 K. Ce plasma contient du carbone sublimé qui, au niveau des catalyseurs métalliques, forme des nanotubes de carbone. L'ensemble est ensuite refroidi sous un fort gradient thermique.

Cette méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et de permettre de produire des quantités importantes de nanotubes, de l'ordre du gramme par jour [40]. Les nanotubes produits se présentent sous forme de mono-feuillets (SWNT) ou de multi-feuillets (MWNT), selon le catalyseur choisi, avec pour les simples feuillets des diamètres globalement $\leq 1.5nm$ [41]. Ce procédé de synthèse est particulièrement sensible à la nature et à la pression du gaz inerte employé, à la tension et au courant appliqués, à la distance entre les électrodes, ainsi qu'à la nature et à la proportion du catalyseur employé. Le principal inconvénient de cette technique de synthèse réside dans l'abondance de sous-produits de la réaction, puisque l'on constate une grande concentration d'impuretés dans les échantillons obtenus : carbone sous forme amorphe, coques carbonées, fullerènes ou encore nanoparticules métalliques.

La seconde méthode de synthèse particulièrement répandue est la CVD. Cette méthode emploie des gaz carbonés comme source de carbone tels que des hydrocarbures (CH_4 , C_6H_6 etc.), de l'éthanol ou du monoxyde de carbone, que l'on introduit dans une enceinte à haute température, de l'ordre de $1000^\circ C$. Dans cette enceinte, un substrat peut être placé sur lequel est déposé le catalyseur métallique sous forme de nanoparticules. Le cas échéant, le catalyseur produit à partir d'organométalliques volatils est introduit avant la phase gazeuse carbonée. Le gaz carboné vient se décomposer à la surface des nanoparticules métalliques pour former les nanotubes de carbone, ainsi que représenté à la figure 2.6.

Par cette méthode, les nanotubes produits sont exclusivement mono-paroi, avec des diamètres de l'ordre du nanomètre. L'emploi de monoxyde de carbone permet de réduire la quantité de carbones amorphes formés, sans pour autant s'en affranchir. Ce procédé de synthèse présente en outre l'avantage de pouvoir produire, sous certaines conditions de densité de catalyseur sur le substrat, des nanotubes de carbone alignés verticalement sur le substrat, ce qui est illustré à la figure 2.7. On parle alors de tapis ou de forêts de nanotubes [42]. Cette orientation des nanotubes peut s'avérer utile en mécanique ou électronique des nanotubes [43, 44].

La CVD se décline en plusieurs variantes, parmi lesquelles les procédés HiPCO et CoMoCAT. Les deux procédés emploient pour source carbonée du monoxyde de carbone CO à haute pression. La différence entre les deux techniques réside dans le choix des catalyseurs métalliques. Les nanotubes produits dans les deux cas sont essentiellement des monofeuillets avec une bonne pureté cristallographique, c'est-à-dire peu de défauts structuraux de type pentacènes, etc. Cependant, les deux méthodes diffèrent par la distribution en diamètre des nanotubes produits. Dans le cas des nanotubes HiPCO, les diamètres sont en moyenne plus grands que les nanotubes CoMoCAT. La distribution en diamètre des nanotubes HiPCO est centrée autour de 1 nm, ce qui les rend attractifs pour l'émission de lumière aux longueurs d'onde télécoms.

Nous noterons un fait important : quelle que soit la méthode de synthèse employée, le résultat est un mélange de carbones amorphes, de nanoparticules métalliques (catalyseur) et de nanotubes de carbone, présentant une distribution en chiralités plus ou moins large et des propriétés aussi bien métalliques (33% des chiralités) ou que semiconductrices (67% des chiralités). Cela tient au fait que les mécanismes de synthèse des nanotubes de carbone ne sont pas parfaitement compris. En particulier, la nucléation dans les premiers

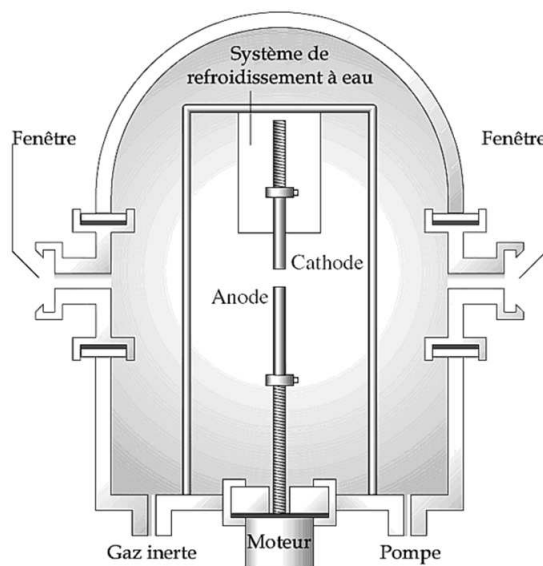


FIGURE 2.5 – Représentation d'un réacteur de synthèse par arc électrique. Entre les deux électrodes, le carbone est sublimé et forme des nanotubes de carbone au niveau des catalyseurs métalliques. D'après [39].

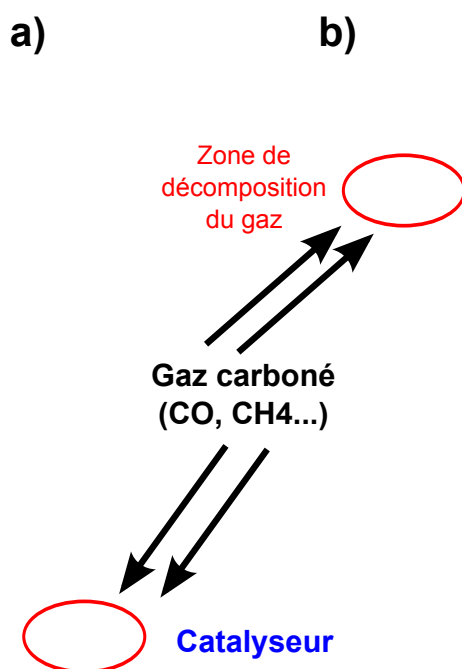


FIGURE 2.6 – Schéma de croissance d'un nanotube de carbone par CVD. Dans le cas où le catalyseur reste à la surface du substrat (a) on parle de *Root Growth*, si le catalyseur « monte » (b) avec le nanotube on parle de *Tip Growth*.

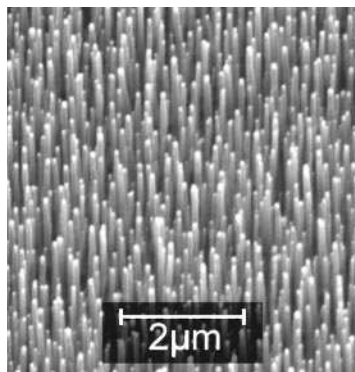


FIGURE 2.7 – Exemple de tapis de nanotubes obtenu par synthèse PECVD (*Plasma Enhanced CVD*) [42].

instants des nanotubes et l'interaction avec le catalyseur demeure sujette à discussion [45]. La conséquence est qu'aucune méthode de synthèse ne permet aujourd'hui d'obtenir des échantillons qui soient monochiraux avec une grande pureté cristallographique. Une partie importante de la recherche sur ces nanostructures s'est donc tournée vers les traitements *post* synthèse dans le but de purifier et trier les échantillons de nanotubes obtenus après synthèse. Ces procédés post-traitement sont d'autant plus importants pour l'optique que, comme évoqué précédemment, naturellement 1/3 des nanotubes synthétisés sont métalliques (contre 2/3 de semiconducteurs), ce qui est une source de recombinaison non-radiative dans un échantillon.

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone, une fois éliminées les différentes impuretés présentes dans un échantillon juste après synthèse, sont exceptionnelles que l'on se place d'un point de vu purement scientifique ou applicatif. En particulier les mécanismes excitoniques gouvernant la physique de ce matériau méritent que nous nous y attardions.

2.1.3 Propriétés optiques des nanotubes de carbone

Si les nanotubes de carbone ont rapidement intéressé la communauté scientifique en raison de leurs propriétés exceptionnelles, tant pour la mécanique [46–48] que l'électronique [3, 43, 49–53], leurs propriétés optiques n'ont été mises en évidence que plus tardivement [2].

Nous avons vu précédemment que les nanotubes de carbone pouvaient, en fonction de leur chiralité, présenter une bande interdite directe. Par conséquent, les nanotubes de carbone, à l'instar d'autres semiconducteurs à bande interdite directe, présentent des propriétés d'absorption et d'émission de lumière. Cependant, en raison du caractère fortement unidimensionnel des nanotubes, les paires électrons-trous photogénérées voient leur interaction Coulombienne fortement exaltée, à tel point que cette paire reste liée dans les nanotubes, avec une énergie de liaison très forte de plusieurs centaines de milli électrons-Volts (eV) [54–57], non négligeable devant l'énergie de la bande interdite (de l'ordre de l' eV). Cette *quasi* particule est nommée exciton. C'est elle qui régit les propriétés optiques des nanotubes de carbone.

Du fait de la présence d'excitons dans les nanotubes, les transitions optiques sont des « transitions excitoniques » et peuvent être représentées sur un diagramme énergétique excitonique, dans lequel les niveaux sont définis par rapport à un état de référence sans

exciton. Ce type de diagramme est illustré à la figure 2.8. On notera les deux premières transitions excitoniques E_{11} et E_{22} , ainsi que Δ_{11} et Δ_{22} les transitions électroniques. Les traits pleins indiquent les niveaux électroniques, les pointillés les niveaux excitoniques. De manière analogue aux paires électrons trous, les excitons triplets ne sont pas optiquement actifs en raison des spins parallèles de l'électron et du trou (principe d'exclusion de Pauli) [58]. De plus, parmi les excitons singulets, 4 types d'excitons correspondant à 4 états dégénérés peuvent exister. Ces 4 états dégénérés sont liés aux dégénérescences à la fois de la bande de conduction et de la bande de valence aux points K et K' de la zone de Brillouin. Seul l'exciton singulet $|K; K\rangle$ est optiquement actif : il est nommé *bright exciton* dans la littérature, tandis que les autres sont optiquement inactifs et référencés comme *dark excitons* [58]. Cet exciton correspond à une recombinaison sans changement du vecteur d'onde.

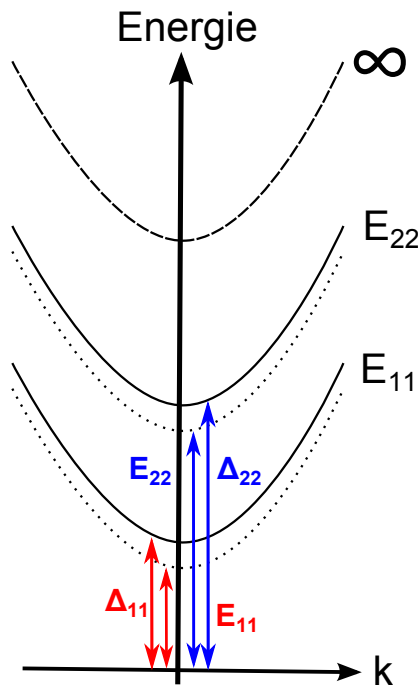


FIGURE 2.8 – Diagramme excitonique d'un nanotube de carbone. Les traits pleins indiquent les niveaux des bande électroniques tandis que les pointillés indiquent les niveaux excitoniques. Les deux premières transitions excitoniques sont repérées par des flèches de couleur.

L'exciton, qu'il soit optiquement actif ou non, a une durée de vie non-nulle dans le nanotube. Des travaux théoriques prédisent une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde [59, 60]. Pendant ce laps de temps, l'exciton peut diffuser le long du nanotube. Si le nanotube est parfait, c'est à dire qu'il ne présente aucun centre de recombinaison tel que des défauts cristallographiques ou des dopants en surface, l'exciton peut être délocalisé sur une distance de l'ordre de la longueur du nanotube. Le cas échéant, l'exciton rencontre un centre de recombinaison, on le caractérise alors d'exciton « diffusif » [61].

Nous noterons également que les propriétés de l'exciton dépendent de la chiralité du nanotube [54] : l'énergie de liaison de l'exciton est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube considéré, tandis que le diamètre de l'exciton est proportionnel au diamètre

du nanotube.

Dans le cas où l'exciton peut se déplacer sur une distance grande, relativement à la longueur du nanotube, ou si la densité d'excitons par nanotubes est importante, nous pouvons entrevoir une interaction entre excitons. L'effet Auger, aussi connu sous le nom d'annihilation exciton-exciton, est un phénomène très présent dans les nanotubes de carbone [62–64]. Le mécanisme est décrit schématiquement à la figure 2.9 : il consiste pour un exciton à transférer son énergie à un autre exciton. Le premier exciton se recombine donc de manière non-radiative tandis que le second est promu à un niveau d'énergie supérieur. Cet effet est dominant dans les nanotubes de carbone et a pour effet de limiter le rendement quantique interne de ces nanostructures.

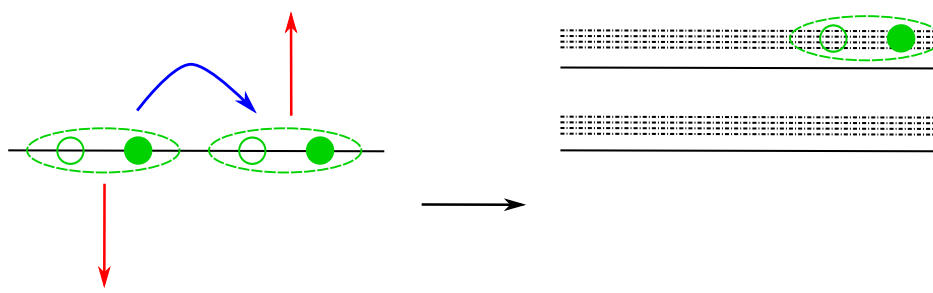


FIGURE 2.9 – Schéma de principe de l'effet Auger. Un exciton transfère son énergie à un autre exciton et se recombine non-radiativement. L'exciton ayant reçu de l'énergie est promu à un niveau supérieur, dans le *continuum* des états libres.

Pour qu'il y ait génération par voie optique d'excitons dans les nanotubes, il faut qu'il y ait absorption de lumière. Les nanotubes de carbone sont réputés pour être un matériau particulièrement opaque, par exemple, la section efficace d'absorption en résonance est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2/\text{atome}$ pour le nanotube (6,5). Cette valeur dépend de la chiralité du nanotube. Les valeurs de section efficace d'absorption sont particulièrement discutées et très peu sont connues à l'heure actuelle [65–68]. On notera tout de même que cette valeur de section efficace est élevée, ce qui rend les nanotubes de carbone attractifs pour l'optique, l'efficacité d'excitation par voie optique étant liée à ce paramètre d'absorption.

Outre la possibilité d'absorber de la lumière, les nanotubes de carbone peuvent émettre des photons au travers de leur gap direct. L'émission de lumière de ces nanostructures a été intensément étudiée [33, 69–80] depuis sa première observation [2]. Si la transition prédominante dans les SWNT inclut uniquement des excitons, des transitions supplémentaires assistées par phonons ont également été observées, à la fois au travers du gap direct ou bien entre vallées [81, 82].

Il est également possible d'envisager obtenir de l'émission de photons dans les nanotubes de carbone non pas en photogénérant un exciton, mais en injectant des électrons et des trous par voie électrique. La première démonstration de l'électroluminescence de nanotubes de carbone se fondait ainsi sur une structure de transistor ambipolaire [3] : les nanotubes peuvent en effet conduire à la fois les électrons et les trous. Ce caractère ambipolaire permet d'injecter simultanément les deux types de charges aux deux terminaisons de la structure pour obtenir de l'électroluminescence.

La dernière manière d'émettre de la lumière à partir de nanotubes de carbone est par échauffement des nanotubes [83]. Il a été démontré que des échantillons de nanotubes

de carbone soumis à un très fort courant pouvaient émettre de la lumière avec un profil spectral en accord avec le rayonnement du corps noir. Cette émission a été obtenue sur des fagots de nanotubes multi-parois, ce qui présente un intérêt en terme de simplicité de procédé. L'inconvénient d'une émission aussi large en fréquence est qu'il n'est pas possible d'utiliser cette configuration pour du multiplexage en longueur d'onde, ce qui serait souhaitable pour des applications en photonique sur silicium. D'autre part, la lumière émise n'est pas cohérente, prévenant toute utilisation de ce type de rayonnement pour la réalisation d'une source LASER. Enfin, le rendement énergétique de ce processus est faible devant les rendements de photoluminescence ou d'électroluminescence.

Les transitions excitoniques dans les nanotubes sont dépendantes de la structure électronique et donc de la chiralité du nanotube. Ces transitions sont uniques et permettent, dans le cas où l'on a accès à l'ensemble des transitions d'un échantillon donné, d'attribuer de manière certaine les chiralités de nanotubes aux signaux de luminescence observés. On utilise pour ce faire un diagramme de Kataura [84] tel que celui représenté à la figure 2.10. Sur ce diagramme sont représentées les deux premières transitions des nanotubes en fonction de leur diamètre, ce diamètre étant lié à la chiralité du tube. Les énergies des transitions représentées sur ce diagramme sont obtenues par le calcul, par la méthode des liaisons fortes (*tight-binding*). On notera que cette méthode est néanmoins peu précise dans le calcul en particulier des transitions des nanotubes de petit diamètre, en raison des effets de courbure (*trigonal warping*).

Une autre propriété remarquable des nanotubes de carbone est que leurs transitions excitoniques se font préférentiellement avec une polarisation colinéaire à l'axe du nanotube. Cette particularité peut être comprise comme un effet d'antenne : le dipôle du nanotube est orienté le long de l'axe de celui-ci [85, 86], ce qui explique que l'absorption comme l'émission des nanotubes soit plus intense lorsque la polarisation de la lumière est parallèle à l'axe du tube.

Le rendement quantique interne de luminescence des nanotubes est également sujet à discussions : les valeurs proposées dans la littérature varient de 0.01 à 10% [87–92]. Ce rendement est connu pour dépendre fortement de la chiralité du nanotube considéré, de sa qualité cristallographique (c'est-à-dire du niveau de défauts cristallographiques dans le nanotube), de son environnement diélectrique, de son niveau de dopage ou de fonctionnalisation, mais également de sa longueur, les extrémités des nanotubes se comportant comme des centres de recombinaison non-radiatifs.

L'environnement des nanotubes de carbone joue un rôle fondamental dans les propriétés physiques de ces nano-objets, donc *a fortiori* sur les propriétés optiques. La raison en est que les nanotubes représentent un cas extrême de semiconducteur : l'ensemble des atomes constitutifs d'un SWNT sont situés à la surface de celui-ci puisqu'il n'est formé que d'une monocouche de carbone. Par conséquent, c'est l'ensemble de l'objet qui est exposé à son environnement. On peut d'une autre façon dire que le rapport entre surface et volume est important dans les nanotubes, les effets surfaciques vont donc largement gouverner les propriétés du matériau [65]. Cette interaction particulièrement intense des nanotubes avec leur environnement peut être mise à profit pour la réalisation de capteurs, par exemple de gaz [93] ou de molécules biologiques [94–96].

Les nanotubes de carbone présentent également des propriétés non linéaires. Les susceptibilités de second et troisième ordre dans ce matériau ont été évaluées à $\chi^{(2)} \approx 5 \cdot 10^{-6} esu$ [97] et $\chi^{(3)} \approx 10^{-11} cm^2/W$ [98–100]. Ces susceptibilités non-linéaires ont pour

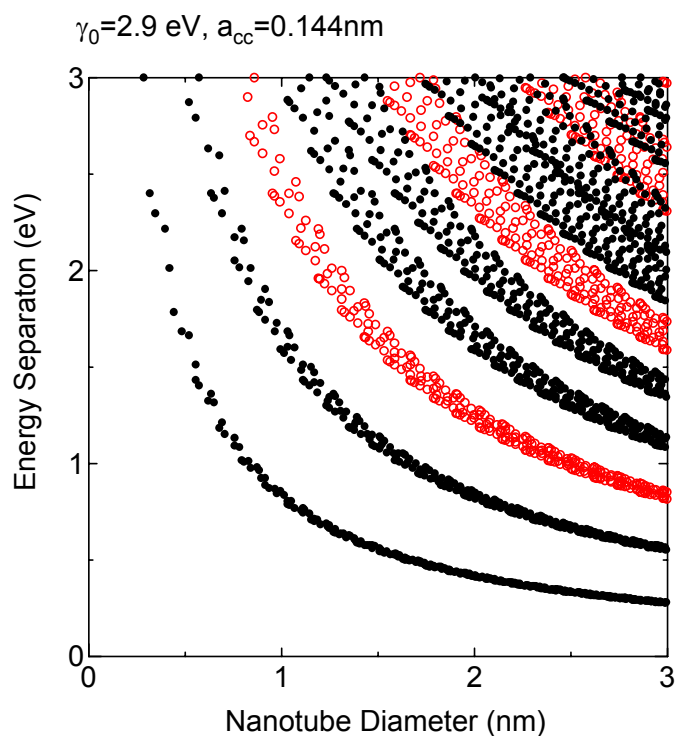


FIGURE 2.10 – Diagramme de Kataura représentant les différentes transitions électroniques des nanotubes de carbone en fonction du diamètre (et donc de la chiralité). Les points noirs représentent les transitions des nanotubes semiconducteurs, les points rouges les transitions des nanotubes métalliques. D'après [37].

conséquence la présence, dans les nanotubes de carbone, d'effets électro-optiques tels que l'effet Kerr [101], l'effet Franz-Keldysh [102] ou l'effet Stark [5, 103].

Enfin, du gain optique a récemment été mis en évidence pour le nanotube (8,7), émettant à 1300 nm [104]. Dans le cadre de cette étude, il a été démontré que des échantillons de s-SWNT extraits par le PFO, fortement centrifugés, déposés sur verre et excités par une pompe nanoseconde pouvaient présenter une signature de gain optique. L'origine du gain optique dans les nanotubes demeure cependant sujette à discussion. En particulier, l'influence du polymère ayant servi à l'extraction est questionnable. Une de ces interrogations provient de la présence de gain optique dans le polymère lui-même à 455 nm [105, 106]. Un autre point de cette démonstration n'a, à ce jour, pas été éclairci : les échantillons non-centrifugés ne présentent pas de trace de gain optique, contrairement aux échantillons fortement centrifugés. L'influence des paramètres de centrifugation dans l'apparition du gain demeure donc une question en suspens.

2.1.4 Techniques de caractérisation optique des nanotubes de carbone

Plusieurs moyens permettent de sonder les propriétés optiques des nanotubes de carbone, parmi lesquels la spectroscopie d'excitation de photoluminescence, la spectroscopie

d'absorption et la diffusion Raman sont probablement les plus employés.

Le principe d'une expérience de photoluminescence est de photogénérer des excitons dans les nanotubes puis d'observer les photons émis par les recombinaisons radiatives des excitons. L'excitation se fait au moyen d'une source monochromatique : soit une lampe spectrale filtrée au travers d'un réseau diffractif, soit une source laser. L'excitation en résonance, c'est-à-dire à hauteur de l'une des transitions excitoniques des nanotubes, permet d'obtenir la meilleure efficacité possible de photoluminescence. L'émission des nanotubes est traditionnellement analysée au moyen d'un réseau diffractif et d'un photodétecteur en silicium pour l'observation dans le domaine spectral de la lumière « visible », ou d'un photodétecteur en InGaAs pour l'observation dans le proche infrarouge. On obtient ainsi un spectre de photoluminescence des nanotubes pour une longueur d'onde d'excitation donnée.

En enregistrant des spectres de photoluminescence avec différentes longueurs d'onde de faisceau d'excitation, on peut construire une cartographie d'excitation de photoluminescence d'un échantillon. Ce type d'expérience permet de localiser les différentes transitions optiques ayant lieu au sein d'un échantillon de nanotubes et donc d'attribuer les chiralités présentes au moyen d'un diagramme de Kataura [84]. C'est l'une des méthodes les plus courantes permettant d'analyser la composition d'un échantillon de s-SWNT. Un exemple de spectroscopie d'excitation de photoluminescence est présenté à la figure 2.11. Sur cette cartographie sont représentées en fausses couleurs les intensités lumineuses mesurées par longueur d'onde d'émission, en fonction de la longueur d'onde de pompe. Les pics intenses correspondent aux transitions excitoniques des nanotubes présents dans l'échantillon. Dans le cas où les nanotubes ne sont pas individualisés mais forment des fagots, on observe un transfert énergétique des nanotubes de grande bande interdite vers les nanotubes de plus petite bande interdite [107], voire pas de luminescence s'il y a des nanotubes métalliques dans le fagot. Cela se manifeste sur les spectroscopies d'excitation de photoluminescence par la présence, à côté du pic de photoluminescence d'un nanotube à grande bande interdite, d'un second pic correspondant à l'émission d'un nanotube de plus petite bande interdite. D'autres pics annexes de faible intensité peuvent apparaître (non visibles ici), traces des transitions assistées par phonons évoquées précédemment.

Les nanotubes métalliques n'émettant pas de lumière, il faut avoir recours à des techniques complémentaires pour les identifier. La spectroscopie d'absorption permet de sonder à la fois l'absorption des nanotubes semiconducteurs et métalliques. Dans ce type d'expérience, l'absorbance d'un échantillon placé dans une cuve en quartz est mesurée au moyen d'une lampe blanche, d'un monochromateur et d'un photodétecteur. Un spectre typique d'absorbance de nanotubes HiPCO enrobés dans le PFO est présenté à la figure 2.12.

L'axe des ordonnées est gradué en densité optique. La densité optique est équivalente à l'absorbance, et se définit comme étant égale à :

$$A = \log_{10}\left(\frac{\phi_0}{\phi}\right) \quad (2.1)$$

où ϕ_0 est le flux énergétique incident à une longueur d'onde et ϕ le flux transmis. On note également ce rapport de flux la transmittance T du milieu. Le spectre d'absorbance présenté à la figure 2.12 nous permet, en connaissant la distribution en diamètres de l'échantillon (évaluée par exemple par spectroscopie Raman) et au moyen d'un diagramme de

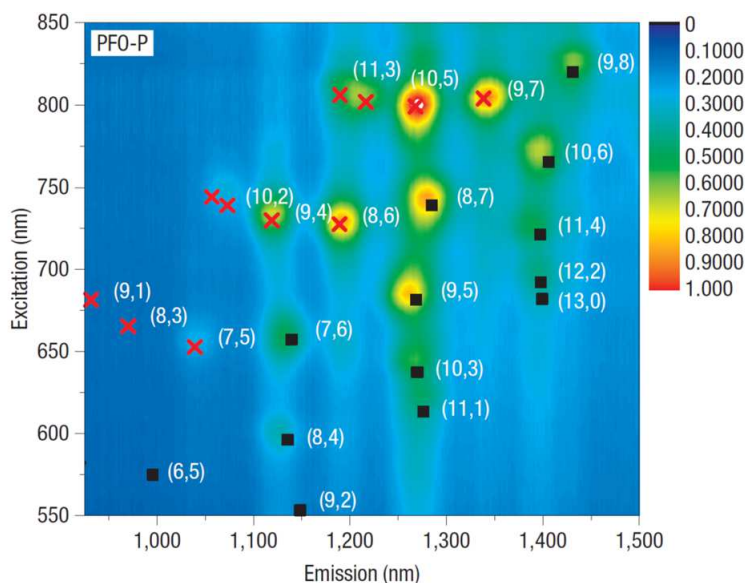


FIGURE 2.11 – Cartographie de photoluminescence de nanotubes de carbone HiPCO suspendus dans le PFO-P. En fausses couleurs est représentée l'intensité normalisée d'émission. Les différentes chiralités de nanotubes sont attribuées au moyen d'un diagramme de Kataura [108].

Kataura, d'identifier les chiralités de nanotubes aussi bien métalliques que semiconductrices présentes dans l'échantillon. Dans le cas des nanotubes HiPCO, la distribution en diamètres est centrée autour de 1 nm. Les nanotubes métalliques de ce type d'échantillon présentent des absorptions dans la région spectrale allant de 400 à 600 nm. Les pics observés dans la région de 600 à 900 nm correspondent aux secondes transitions excitoniques des nanotubes semiconducteurs considérés, tandis que les traces de la première transition excitonique des nanotubes couvrent la région de 1000 nm à 1400 nm.

Du fait de leur structure tubulaire nanométrique, les nanotubes de carbone présentent un certain nombre de modes de vibrations, ou modes de phonons. Les principaux modes existants (modes actifs au premier ordre) dans les nanotubes de carbone sont représentés schématiquement à la figure 2.13.

Le premier mode représenté correspond à un mode de respiration radial du nanotube (en anglais, *Radial Breathing Mode* RBM), dans lequel le nanotube voit son diamètre fluctuer autour de sa valeur moyenne. Le second mode est un mode d'élongation inhérent à la structure graphitique du nanotube dans laquelle les atomes de carbone sont en configuration sp^2 . Ce mode est logiquement dans la bande nommée « G » pour « *Graphite* », ou parfois mode TM pour « *Tangential Mode* ». Un troisième mode d'intérêt correspond à une transition inter-vallée assistée par défauts : on y réfère en parlant de la bande « D » pour « *Defects* ». D'autres modes Raman existent ($G^{+/-}$, $D + G$ etc.) mais leur analyse fine va au delà de ces travaux de thèse. Notons que la diffusion Raman dans les nanotubes de carbone est souvent utilisée en conditions de résonances, ce qui a permis d'obtenir des niveaux de signaux aisément mesurables et par conséquent permis le développement de la spectroscopie Raman pour l'étude de ce type de nanostructures.

Ces modes de vibration peuvent être sondés par voie optique en utilisant la spectroscopie par diffusion Raman. Pour cette technique, un faisceau laser excite l'échantillon. Les

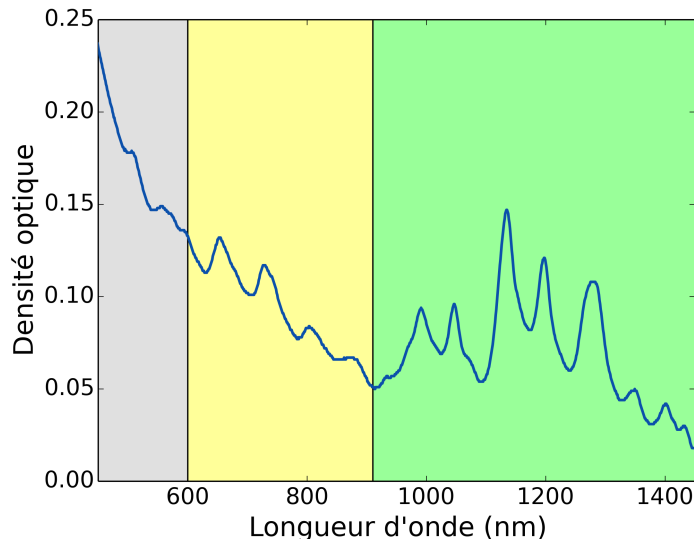


FIGURE 2.12 – Spectre d’absorption d’un échantillon de nanotubes de carbone enrobés dans du PFO après une courte centrifugation. L’axe des abscisses représente la longueur d’onde, l’axe des ordonnées la densité optique ou l’absorbance de l’échantillon testé. Les différentes bandes colorées permettent de délimiter les régions des différentes transitions excitoniques dans le matériau.

photons sont collectés après diffusion inélastique sur les nanotubes de carbone. Cette diffusion inélastique s’accompagne de la création d’un phonon (cas de la bande Stokes) ou de l’annihilation d’un phonon pré-existant (cas de la bande Anti-Stokes) dans les nanotubes sondés. Le mécanisme de diffusion inélastique est illustré à la figure 2.14.

Les photons sont collectés et analysés au moyen d’un monochromateur et d’un photodétecteur. Les phonons ayant des énergies bien déterminées, en fonction de la différence d’énergie entre photons incidents et photons collectés, on peut assigner les modes de vibrations observés sur un spectre de diffusion Raman. Un exemple de spectre de diffusion Raman est présenté à la figure 2.15. La longueur d’onde du laser d’excitation est de 532 nm. Les nanotubes sondés viennent d’être synthétisés par CVD sur substrat silicium. L’axe des abscisses est gradué en décalage Raman, c’est-à-dire en écart à la longueur d’onde du laser d’excitation. L’axe des ordonnées donne une intensité lumineuse en coups par secondes enregistrés sur le photodétecteur (ici, en silicium). Sur ce spectre sont marquées les différentes bandes observables : modes RBM des nanotubes, bandes D et G, ainsi que le pic Raman correspondant au silicium du substrat.

2.1.5 Applications optiques des nanotubes de carbone

Trois types de composants optiques à base de nanotubes de carbone ont jaloné la recherche sur les nanotubes de carbone depuis la mise en évidence des propriétés optiques de ces nano-objets : les transistors électroluminescents à s-SWNT unique, les cellules photovoltaïques et les capteurs à nanotubes.

L’utilisation des nanotubes de carbone comme canal dans les transistors à effet de champ (CNTFET) est une application des nanotubes de carbone établie depuis plusieurs

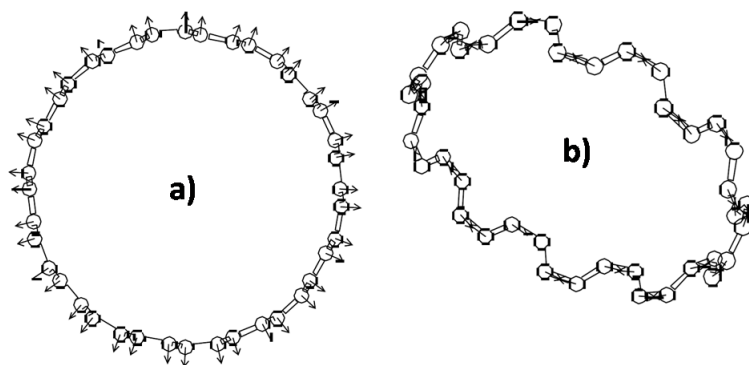


FIGURE 2.13 – Exemples de modes de vibration dans un nanotube de carbone. Le mode de « respiration » (a) est un mode de la bande RBM, le mode (b) est un mode de la bande G [109]. Les flèches indiquent le mouvement des atomes de carbone.

années déjà [110, 111]. L'obtention de l'électroluminescence dans un réseau de nanotubes nécessite d'une part d'utiliser un matériau de qualité optique, c'est-à-dire dans lequel les nanotubes métalliques ont été éliminés ainsi que les résidus de synthèse (particules métalliques et impuretés carbonées), d'autre part d'obtenir d'un chemin de percolation semiconducteur dans le réseau, et enfin de maintenir le caractère ambipolaire du transistor. Ainsi, le premier CNTFET montrant de l'électroluminescence fonctionnait sous vide pour le maintien du caractère ambipolaire. Ce caractère disparaît lorsque le nanotube est dopé à l'oxygène. Ce CNTFET utilisait par ailleurs un nanotube unique contacté entre électrodes métalliques, pour s'affranchir des problèmes de pureté et de percolation [3].

L'émission de lumière d'un CNTFET présente l'avantage de pouvoir être déplacée le long du canal en fonction de la polarisation appliquée aux électrodes de source et de drain. Ce phénomène est illustré à la figure 2.16 : le schéma montre un CNTFET à nanotube unique, long de $50 \mu m$, opérant à grille constante, et pour lequel la polarisation appliquée entre la source et le drain varie. En fausses couleurs est représenté le pic d'électroluminescence du nanotube de carbone. On constate que la position spatiale, le long du nanotube, des recombinaisons excitoniques est dépendante de la polarisation du transistor [112].

En raison de la variété de bandes interdites disponibles dans un échantillon de nanotubes de carbone, couvrant une large gamme spectrale de l'ultraviolet à l'infrarouge proche, ainsi que leur grande efficacité d'absorption, les nanotubes sont parfaitement indiqués pour une utilisation comme récepteur de lumière dans des cellules photovoltaïques [113]. Cependant, l'inconvénient des nanotubes est la présence d'excitons : les charges photogénérées dans les nanotubes ne sont pas libres, et une polarisation (interne ou externe) est nécessaire afin de dissocier l'exciton. De plus, dans un réseau de nanotubes les jonctions inter-nanotubes jouent un rôle encore mal appréhendé dans le transport électronique, mais sont tout de même connues pour limiter l'efficacité du transport : on perd ainsi le caractère ballistique qui rend les nanotubes si attractifs. De fait, le rendement externe de cellules photovoltaïques peine à dépasser les quelques % [114], ne plaçant pas ce matériau en concurrence avec les cellules organiques à polymères [115] ou les cellules inorganiques en silicium (rendement en moyenne de 25% [115]).

Les nanotubes de carbone n'en restent pas moins attractifs sur d'autres plans, tels que pour la réalisation de capteurs. Les nanotubes sont en effet constitués uniquement d'atomes de surface et représentent donc un cas extrême de matériau semiconducteur

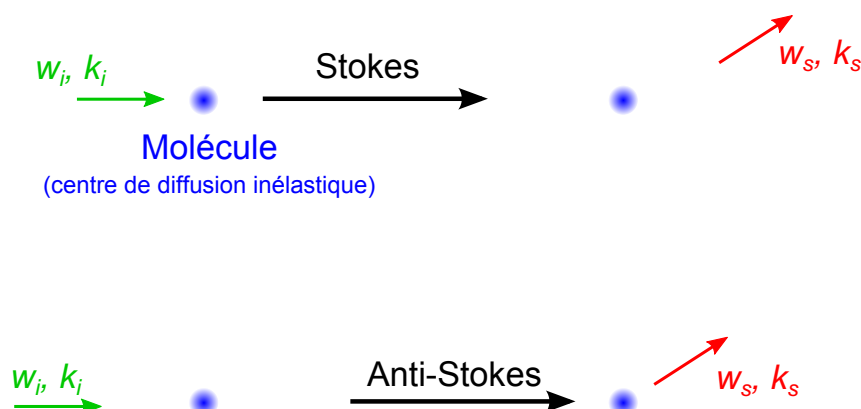


FIGURE 2.14 – Schéma de principe de la diffusion inélastique de la lumière sur une molécule quelconque. Dans le premier cas, le faisceau incident crée un phonon dans la molécule, dans le second cas, il annihile un phonon initialement présent. Le faisceau incident change de direction et d'énergie avec la diffusion.

surfactive, c'est-à-dire pour lequel le rapport atomes en surface sur atomes en volume est grand. Les effets de surface sont donc prédominants dans les propriétés des nanotubes. Une modification de l'environnement du nanotube ou de sa surface induira une réponse aisément repérable pour ce type de structure. C'est la raison pour laquelle les nanotubes ont été employés pour la réalisation de capteurs chimiques ou biologiques en structure de transistor à grille exposée [95] et plus récemment pour la détection par photoluminescence [96] de génotoxiques sans marqueur à la surface des nanotubes, ou encore pour la détection d'oxyde nitrique *in-vivo* [116].

2.2 Purification et tri des nanotubes de carbone pour la photonique

Nous avons vu dans la partie 2.1.2 que quelle que soit la méthode de croissance choisie, l'échantillon obtenu contiendrait à la fois des nanotubes métalliques et semiconducteurs, une distribution relativement large en chiralités, ainsi que des sous-produits de synthèse tels des coques carbonées amorphes, des fullerènes, mais aussi les nanoparticules métalliques ayant servi de catalyseur. On comprend dès lors la nécessité de purifier ces échantillons pour les applications optiques, d'une part en éliminant tout ce qui n'est pas des nanotubes de carbone, d'autre part afin de ne conserver que les nanotubes semiconducteurs si possible en ne sélectionnant qu'une chiralité bien définie. Enfin, les nanotubes étant souvent agrégés en « faisceaux » ou « fagots », il est nécessaire de les individualiser ou « exfolier » pour s'affranchir des effets de transferts inter-tubes au sein d'un même fagot [117].

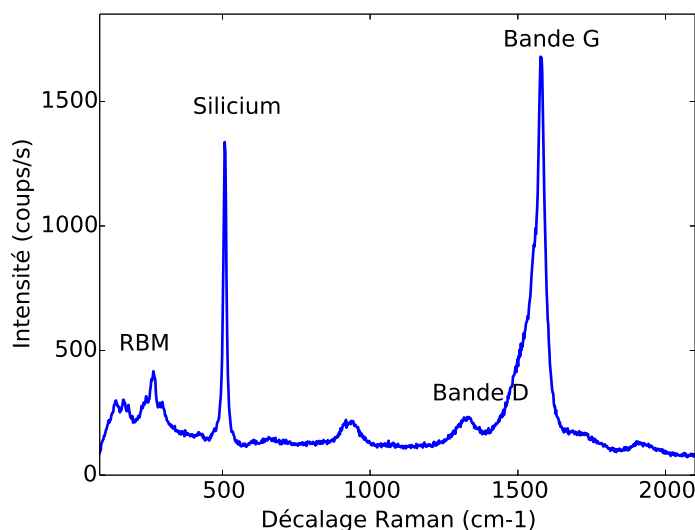


FIGURE 2.15 – Spectre Raman d’un échantillon de nanotubes de carbone après croissance par méthode CVD sur substrat de silicium. La bande des modes RBM s’étend de 85 à 300 cm^{-1} environ, le pic à 521 cm^{-1} correspond au substrat silicium, les bandes D et G se trouvent respectivement aux alentours de 1325 et 1575 cm^{-1} .

2.2.1 Diélectrophorèse

La méthode de diélectrophorèse permet à la fois de réaliser un alignement des nanotubes entre deux électrodes [118, 119], et de ne conserver que les nanotubes semiconducteurs en contrôlant les paramètres de diélectrophorèse [120–123] ou par claquage des nanotubes métalliques. Dans cette méthode, un échantillon de nanotubes en suspension dans un solvant est déposé sur un substrat sur lequel ont été formées des électrodes. En appliquant une tension entre les électrodes, c’est-à-dire en présence d’un champ électrique, un dipôle induit se forme dans les nanotubes de carbone. Dans le cas d’un champ électrique uniforme, la force de diélectrophorèse que subit le dipôle est nulle. Dans le cas contraire, les nanotubes s’orientent selon le gradient du champ électrique. L’expression de la force de diélectrophorèse est donnée par l’équation 2.2.

$$\overrightarrow{F_{DEP}} = \Gamma \cdot \epsilon_m \cdot Re(K_f(\omega)) \cdot \overrightarrow{\nabla} |E|^2 \quad (2.2)$$

où $\Gamma = \frac{\pi}{6} r^2 l$ est le facteur de forme, le nanotube étant assimilé à un cylindre de rayon r et de longueur l , ϵ_m la permittivité du milieu et K_f le facteur de Clausius Mossotti, dont l’expression est :

$$K_f = \frac{\bar{\epsilon}_t - \bar{\epsilon}_m}{\bar{\epsilon}_m} \quad (2.3)$$

où $\bar{\epsilon}_t$ et $\bar{\epsilon}_m$ sont les permittivités complexes du nanotube et du milieu, dont l’expression générale est $\bar{\epsilon} = \epsilon - j \cdot \frac{\sigma}{\omega}$ avec σ la conductivité et ω la pulsation du champ électrique sinusoïdal.

Afin de limiter les réactions d’oxydoréduction ayant lieu entre le solvant et le métal des électrodes, la tension appliquée est choisie sinusoïdale avec une composante continue nulle. On peut montrer que par diélectrophorèse, se sont principalement les nanotubes

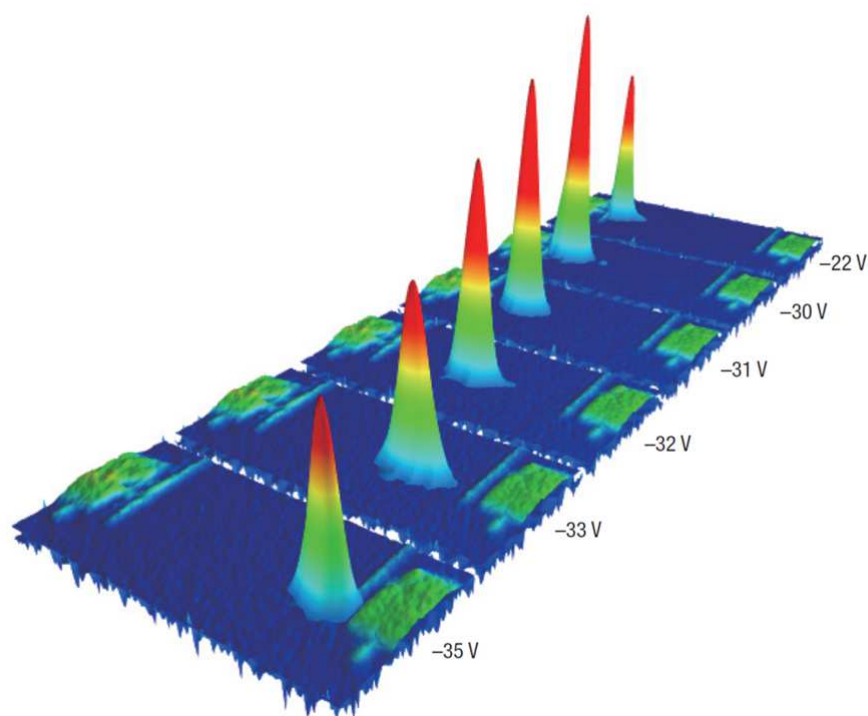


FIGURE 2.16 – Electroluminescence d’un transistor à nanotube de carbone unique. Le pic, en fausses couleurs, représente le lieu de recombinaisons radiatives des charges injectées électriquement. Les différences de potentiel source-drain appliquées sont indiquées à côté de chaque situation. Extrait de [112].

métalliques qui s’alignent selon le gradient de champ entraînant au passage les nanotubes semiconducteurs. Le résultat du processus de diélectrophorèse est donc un ensemble de nanotubes alignés préférentiellement entre les deux électrodes utilisées, tel que représenté à la figure 2.17.

Le tri des nanotubes se fait ensuite en exploitant une structure de transistor dans laquelle les nanotubes jouent le rôle de canal, les électrodes le rôle de source et de drain, et la grille est soit rapportée par le dessus, soit prise par le substrat dans le cas d’un dépôt sur puce de silice sur silicium. Le principe est de considérer que lorsque le transistor est dans un état fermé, les nanotubes semiconducteurs ne propagent pas le courant tandis que les nanotubes métalliques le laissent passer. En faisant circuler un courant intense entre les deux électrodes du transistor, les nanotubes métalliques claquent par effet « fusible », tandis que les semiconducteurs sont préservés.

Cette dernière affirmation doit être nuancée : en effet, lors du claquage des nanotubes métalliques il se produit un échauffement local des nanotubes en question ce qui, par transfert thermique, peut endommager également les nanotubes semiconducteurs situés à proximité. De plus, il doit y avoir percolation métallique (existence d’un chemin continu formé par un ou des nanotubes métalliques en contact) dans le réseau pour que le courant circule. Ainsi, un nanotube métallique qui ne serait en contact qu’avec des nanotubes semiconducteurs ne serait pas affecté par le passage du courant. De cette manière, seuls sont détruits les chemins de percolation métalliques existants dans la structure et non l’ensemble des nanotubes métalliques. Un autre inconvénient de cette technique est que

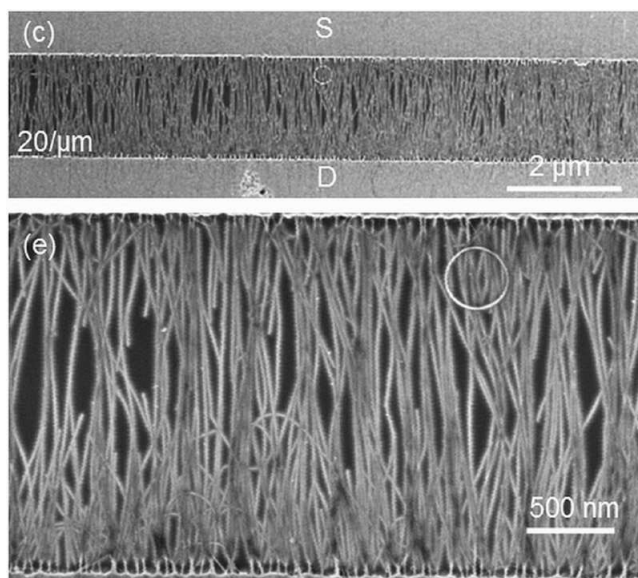


FIGURE 2.17 – Image en microscopie électronique à balayage de nanotubes de carbone alignés par diélectrophorèse entre deux électrodes métalliques. La figure du bas est un agrandissement de celle du haut. Les nanotubes sont alignés parallèlement aux lignes de champs dans la structure [124].

le claquage des nanotubes métalliques laisse inévitablement des résidus carbonés dans le réseau de nanotubes. Enfin, il est technologiquement difficile de récupérer les nanotubes ayant été déposés sur substrat, tant l'adhésion par les forces de van der Waals est importante entre les nanotubes et le substrat. Il n'est donc pas possible d'envisager l'utilisation de cette technique afin de purifier les nanotubes pour une utilisation ultérieure, autre que celle permise par la structure en transistor employée pour le tri.

2.2.2 Chimie chirale des nanotubes

La chimie chirale exploite les différences structurelles existantes entre nanotubes pour favoriser certaines réactions par rapport à d'autres. Les méthodes utilisées en chimie chirale permettent par exemple de rendre inactifs les nanotubes métalliques, d'ouvrir une bande interdite dans des nanotubes fonctionnalisés transformant des nanotubes métalliques en semiconducteurs, ou de détruire préférentiellement certains nanotubes.

En soumettant un échantillon de nanotubes de carbone à un gaz de fluorine à haute température, il a ainsi été démontré que les nanotubes métalliques de petits diamètres réagissaient préférentiellement avec le gaz, entraînant leur destruction [125]. Cette méthode ne permet pas de détruire les nanotubes métalliques de grand diamètre, ce qui n'est pas forcément gênant pour des échantillons de nanotubes de type HiPCO dont la distribution en diamètre est centrée autour de 1 nm. Cependant, cette méthode présente l'inconvénient de laisser les produits de réaction sur la surface de l'échantillon ce qui, de manière analogue au claquage des nanotubes, peut entraîner une dégradation des propriétés optiques des nanotubes subsistants.

La fonctionnalisation covalente des nanotubes métalliques par le dichlorocarbène est une méthode permettant l'ouverture d'une bande interdite dans les nanotubes concer-

nés [126]. L'avantage de cette méthode est de produire des nanotubes semiconducteurs à partir d'un échantillon contenant des nanotubes métalliques, ce qui augmente logiquement la quantité de nanotubes disponibles dans un échantillon pour des applications optiques. Pourtant, si cette méthode paraît intéressante pour l'optique, aucune preuve expérimentale de luminescence de ces nanotubes semiconducteurs « artificiels » n'a été apportée.

2.2.3 Ultrasonication des poudres de nanotubes de carbone

Un moyen d'individualiser les nanotubes présents naturellement sous forme de faisceaux ou fagots est de « soniquer » les échantillons après croissance. Cette méthode nécessite de mélanger les poudres de nanotubes avec un surfactant (SDS, SDBS, sodium cholate, sels de bile etc.) ou un polymère (PFO, porphyrines, ADN etc.) dans un solvant. Les échantillons sont par la suite ultrasoniqués au moyen d'une pointe à ultrasons permettant de séparer les nanotubes d'un fagot. Le surfactant ou le polymère introduit dans la solution peut alors s'intercaler entre les nanotubes du fagot, empêchant ce dernier de se reformer lors de l'arrêt de la sonication, ainsi qu'illustré sur la figure 2.18.

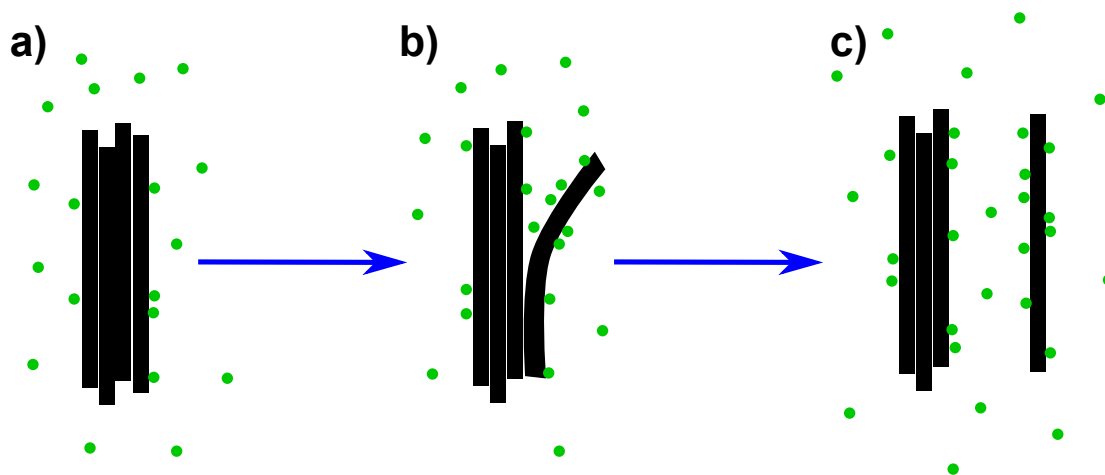


FIGURE 2.18 – Individualisation des nanotubes de carbone en fagots par ultrasonication. (a) un échantillon contenant des nanotubes en fagots (issus de la synthèse) est placé dans un solvant contenant un surfactant. Sous l'effet de la sonication, (b) les nanotubes se décrochent localement du fagot, permettant au surfactant de s'intercaler. Ce dernier empêche que le fagot se reforme lorsque la sonication est arrêtée ce qui conduit à une individualisation des nanotubes (c).

Le résultat de ce procédé est la mise en suspension de nanotubes de carbone individualisés, les impuretés et résidus de catalyse n'étant pas enrobés par le surfactant ou le polymère. Nous verrons par la suite que par la centrifugation des échantillons soniqués il est possible de séparer les nanotubes suspendus des autres composés présents dans la solution. Le choix du surfactant ou du polymère est crucial en fonction des applications visées : si généralement les surfactants ioniques sélectionnent à la fois les nanotubes semiconducteurs et métalliques, les polymères et en particulier les polyfluorènes vont avoir tendance à ne s'enrober qu'autour des nanotubes semiconducteurs, voire d'un nombre très réduit de chiralités [108, 127, 128], avec des paramètres géométriques bien déterminés. L'explication communément admise à cette sélectivité par les polymères est que ceux-ci

s'accrochent par recouvrement des orbitales π avec les nanotubes de carbone. Les nanotubes et les polymères présentant naturellement un angle similaire dans leur structure vont dès lors s'appairer plus efficacement [129].

Un certain nombre d'inconvénients sont toutefois inhérents à cette méthode. Tout d'abord, l'emploi des ultrasons entraîne une fracturation des nanotubes de grande longueur en nanotubes plus petits [130]. Les bords des nanotubes se comportant comme des centres de recombinaison non-radiatifs en raison de la présence de défauts dans ces régions, le rendement de luminescence de tels échantillons se trouve logiquement réduit. L'utilisation d'un composé pour la suspension des nanotubes pose également la question de son élimination : si la plupart des surfactants ioniques utilisés dans la littérature se rincent aisément à l'eau, les polymères, eux, sont plus difficiles à éliminer.

2.2.4 Chromatographie en gel

La chromatographie en gel permet la séparation d'espèces chimiques ayant des vitesses de migration différentes au travers d'un gel. Pour ce faire, on place un échantillon de nanotubes enrobés dans de l'ADN [131] ou un surfactant [132] au sommet d'une colonne de chromatographie contenant un gel approprié. La vitesse de migration des nanotubes dans la colonne dépend de leur chiralité, permettant ainsi de séparer les différentes espèces initialement présentes dans un échantillon. Cette méthode est particulièrement intéressante puisqu'elle permet d'obtenir une très bonne séparation des chiralités de nanotubes en fonction par exemple des brins d'ADN sélectionnés. En outre, le procédé est industrialisable et permet d'obtenir des quantités de matière importantes [133].

Un des inconvénients de cette technique est la contamination des échantillons de nanotubes par le gel employé par la chromatographie. D'autre part, les taux de pureté (en termes de chiralités) pouvant être atteints sont moins bons que par d'autres techniques de séparation, telle que l'ultracentrifugation assistée par polymère.

2.2.5 Ultracentrifugation par la méthode du gradient de densité (DGU)

Le principe de cette méthode est d'exploiter les différences de densité volumique existant entre nanotubes de chiralités différentes, encapsulés dans un surfactant, pour effectuer la séparation des espèces d'un échantillon [134]. On utilise pour cela un échantillon de nanotubes soniqué par la méthode décrite ci-dessus et placé dans un solvant présentant un gradient de densité. L'échantillon après sonication est ultracentrifugé avec une accélération angulaire typiquement de 150 000 g.

Le résultat, présenté à la figure 2.19, est une séparation des différents diamètres de nanotubes le long du gradient de densité du solvant. La photographie montre un tube à centrifuger après l'étape d'ultracentrifugation de l'échantillon. En fonction de la hauteur dans le tube, les spectres d'absorption présentent des différences notables que l'on peut relier à la présence majoritaire de certaines chiralités de nanotubes à ces endroits, soulignées par les bandes de couleur verticales sur les spectres. On constate que les nanotubes de plus petit diamètre, donc absorbant à basse longueur d'onde, se trouvent majoritairement en haut du tube à centrifuger, tandis que les nanotubes de plus fort diamètre se retrouvent majoritairement vers le bas de tube. De plus, les fagots de nanotubes présentant une forte

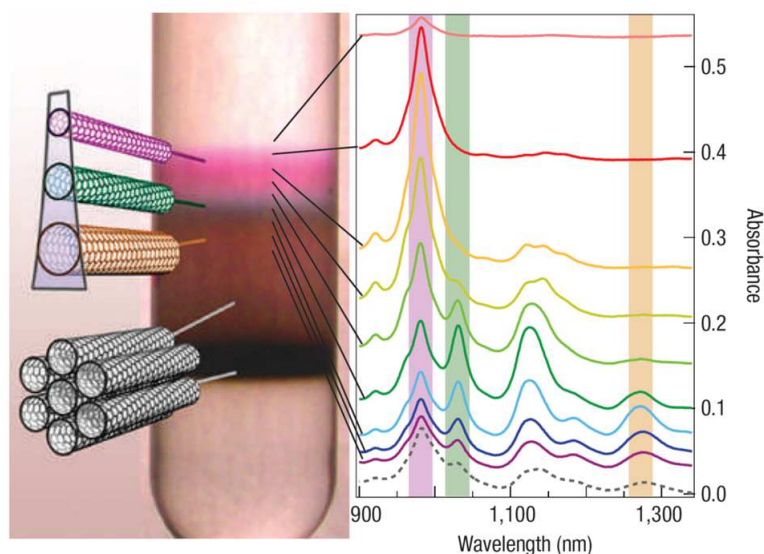


FIGURE 2.19 – Photographie d'un tube à centrifuger après extraction par la méthode DGU. On constate aisément la présence de plusieurs phases colorées, correspondant à différentes compositions du milieu en chiralités de nanotubes ainsi qu'illustré par les spectres d'absorption accolés [134].

densité, ceux-ci se retrouvent logiquement vers le fond du tube à centrifuger. Grâce à cette méthode, on obtient une bonne individualisation des nanotubes ainsi qu'un tri par le diamètre, permettant de choisir les diamètres de nanotubes par le prélèvement d'une seule fraction du solvant.

Le principal inconvénient de cette méthode est que des nanotubes métalliques restent présents dans l'échantillon. Si la pureté de ce type d'échantillon n'était initialement que de l'ordre de 95% [134], elle a été améliorée en jouant sur les surfactants employés jusqu'à atteindre un peu plus de 99% aujourd'hui [135]. Il reste donc un peu moins de 1% de nanotubes métalliques dans les échantillons purifiés.

2.2.6 Ultracentrifugation assistée par polymère

En choisissant non pas un surfactant ionique mais un polymère aromatique pour l'extraction des nanotubes, il est possible d'obtenir des puretés supérieures à la méthode DGU et donc plus intéressantes pour l'optique. Cette méthode se base sur l'emploi d'un polyfluorène, le poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-dyil) que l'on abrégera sous le nom de PFO [108, 129], ou de l'un de ses dérivés : PFH-A [129, 136], PFO-py [137], F8BT [108, 129, 138], PPhO [139] etc. La formule topologique du PFO est disponible à la figure 2.20.

On constate que le monomère du PFO est composé de deux cycles aromatiques, constituant ce que l'on nommera le squelette de la molécule, auquel sont fixées deux chaînes alkyles, que l'on appellera chaînes latérales. De manière analogue à la méthode par DGU, les poudres de nanotubes sont placées ici dans un solvant organique tel que le toluène ou l'oxyde de deutérium D_2O , puis ultracentrifugées typiquement à 200 000 g .

De ce procédé résulte la séparation des nanotubes suspendus de toutes les autres impuretés : fagots, carbones amorphes et nanoparticules métalliques. De plus, le PFO a la

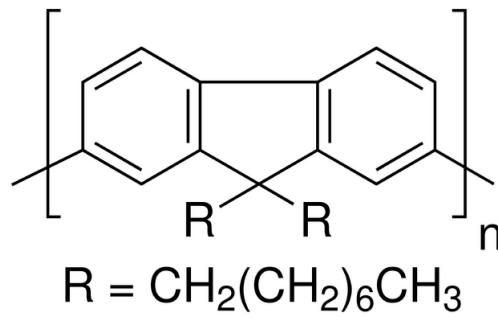


FIGURE 2.20 – Formule topologique du PFO [140].

propriété de sélectionner exclusivement les nanotubes semiconducteurs avec une distribution en chiralité très réduite [108]. Les échantillons ainsi obtenus ne présentent pas de trace détectable de nanotubes métalliques dans le cas d'une centrifugation très forte (200 000 g), ce qui est illustré sur le spectre d'absorption figure 2.21, pour des nanotubes HiPCO extraits par le PFO. Sur ce spectre ont été tracées les absorptions respectivement d'un échantillon faiblement centrifugé (en bleu) et d'un échantillon fortement centrifugé (en rouge). Les bandes de couleurs délimitent les régions spectrales dans lesquelles se trouvent les traces de l'absorption des nanotubes métalliques (gris) et semiconducteurs (vert pour la première transition excitonique, jaune pour la seconde).

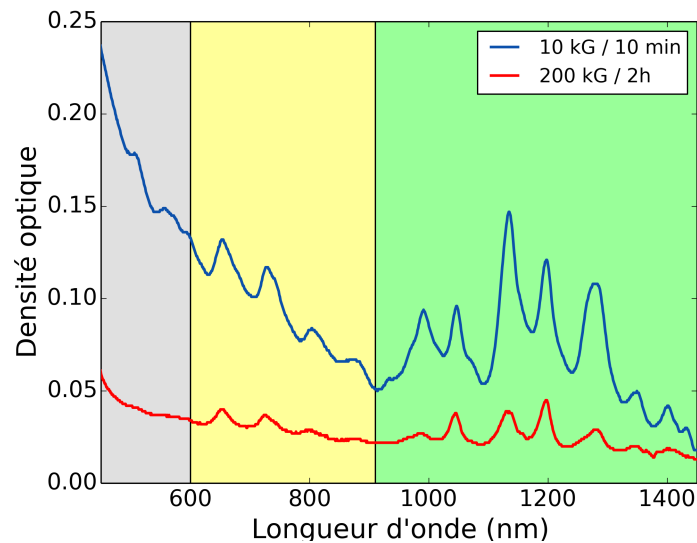


FIGURE 2.21 – Spectres d'absorption de deux échantillons de nanotubes suspendus dans le PFO. En bleu, un échantillon faiblement centrifugé, en rouge le même échantillon après une seconde centrifugation à haute vitesse. Les bandes de couleur marquent les positions des différentes transitions excitoniques observées : M_{11} (gris), E_{22} (jaune) et E_{11} (vert).

On constate qu'en augmentant la force de centrifugation, la trace de l'absorption des nanotubes métalliques disparaît. La présence de nanotubes métalliques n'est pas non plus détectable en spectroscopie de diffusion Raman [141], ce qui laisse penser que leur concentration est beaucoup plus faible qu'en DGU. D'autre part, le nombre de chiralités

suspendues par le PFO est très limité : on observe la présence dans cet échantillon des nanotubes (7,5), (7,6), (8,6), (8,7) et (9,7), qui sont des nanotubes de diamètre de l'ordre de 1 nm pour un angle chiral supérieur à 25°. La combinaison d'une source telle que les nanotubes HiPCO avec le PFO permet d'obtenir des nanotubes dont la première transition excitonique se situe aux longueurs d'onde télécoms. En effet, les nanotubes (8,7) et (9,7) émettent respectivement à 1280 nm et 1350 nm.

L'autre intérêt de cette méthode réside dans sa grande flexibilité : à partir d'une même source de nanotubes et en modifiant le squelette ou les chaînes latérales du PFO, il est possible de sélectionner d'autres chiralités de nanotubes, pour des émissions de photons à d'autres longueurs d'onde [108, 127, 138, 142, 143].

Les principaux inconvénients de cette technique sont d'une part la faible concentration finale en nanotubes, en raison de la forte sélectivité du polymère pour les nanotubes de carbone, et d'autre part la difficulté à ce jour d'enlever la gaine de polymère recouvrant les nanotubes. Des méthodes sont néanmoins proposées pour pallier à ces inconvénients, par échange de polymère [144] ou par l'emploi d'un polymère photo-clivable [145].

2.3 Conclusion

Les nanotubes de carbone présentent des propriétés exceptionnelles tant du point de vue de la mécanique que de l'électronique ou de l'optique. Nous avons abordé dans ce chapitre les différentes sources de nanotubes d'intérêt pour l'optique, puis les méthodes de purification et de tri *post-synthèse* des échantillons de nanotubes. Pour ces travaux de thèse, nous retiendrons la combinaison de nanotubes HiPCO avec une extraction assistée par PFO, ce couple étant connu pour conduire à des nanotubes de bonne qualité optique émettant aux longueurs d'onde télécoms.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la réalisation d'éléments actifs pour la photonique passait par l'intégration de différents matériaux tels les III-V ou le Ge, pour ne citer qu'eux. Cette intégration est nécessairement complexe puisqu'elle met en jeu un nombre important de procédés technologiques différents et pas nécessairement compatibles. Les nanotubes de carbone nous intéresseront tout particulièrement dans le contexte de la photonique silicium, car ils ont la propriété d'émettre de la lumière, de l'absorber, mais aussi de la moduler du fait de leurs propriétés électro-optiques. De fait, ils permettent d'envisager la réalisation de l'ensemble des briques élémentaires d'un lien optique.

Les nanotubes ont de plus été identifiés par l'ITRS [36] comme matériau pour les canaux des futurs transistors des circuits microélectroniques, ainsi qu'en remplacement du cuivre pour les vias traversants entre couches d'un circuit. L'utilisation d'un même matériau à la fois pour la partie électronique et pour la partie optique est à lui seul un avantage suffisant pour justifier de l'emploi de ces nanotubes pour la photoniques sur silicium.

Chapitre 3

Résonateurs optiques

Les résonateurs ou cavités optiques permettent d'obtenir une interaction exaltée avec un matériau, par recyclage de la lumière dans un espace confiné. Il en résulte une exaltation locale du champ électromagnétique. Des cavités aussi bien en espace libre qu'intégrées existent : elles sont principalement employées pour la réalisation de sources LASER. Dans ce chapitre, nous ferons le lien entre certaines cavités photoniques intégrées sur silicium et leur utilisation pour l'exaltation des propriétés optiques des nanotubes de carbone, qu'il s'agisse de leur photoluminescence ou de leur diffusion Raman. Nous présenterons dans un premier temps le principe de fonctionnement de ces cavités, puis nous discuterons des travaux d'intégration des nanotubes de carbone dans des résonateurs optiques, en espace libre ou en optique intégrée sur plateforme silicium.

3.1 Résonateurs photoniques : bestiaire et état de l'art

Une cavité optique a pour but de confiner le champ électromagnétique se propageant à l'intérieur du résonateur.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les cavités photoniques intégrées sur plateforme SOI nous intéresseront tout particulièrement. Nous verrons que des principes très différents existent pour obtenir cette exaltation de champ, que l'on peut classer en deux catégories : confinement de la lumière par le contraste d'indice optique (modèle Fabry-Pérot ou plus spécifique) ou confinement de la lumière par la bande interdite.

3.1.1 Paramètres communs à toutes les cavités

Si les cavités étudiées dans ce chapitre reposent sur des principes différents, il n'en existe pas moins des paramètres communs à même de les caractériser. Ces paramètres quantifient principalement la qualité de la cavité et l'intensité du champ existant à l'intérieur de celle-ci.

Concernant la qualité de la cavité, trois paramètres principaux permettent d'en donner une description, ces paramètres étant reliés entre eux [12]. La première de ces grandeurs physiques est le temps de vie des photons dans la cavité τ_p , la seconde est le facteur de qualité Q de la cavité, et enfin la dernière est la finesse \mathcal{F} . Le temps de vie des photons dans la cavité correspond au temps pendant lequel un photon introduit dans un milieu résonant restera piégé dans ledit milieu. Une expression de ce temps de vie est :

$$\tau_p = \frac{1}{c \cdot \alpha_r} \quad (3.1)$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide et α_r correspond aux pertes intrinsèques de la cavité par unité de longueur. Le second paramètre d'intérêt est le facteur de qualité Q de la cavité, défini par :

$$Q = 2 \cdot \pi \cdot \nu_0 \cdot \tau_p \quad (3.2)$$

où ν_0 est la fréquence de la résonance considérée. Cette expression définit le facteur de qualité comme étant le rapport entre l'énergie stockée dans le résonateur et l'énergie perdue par cycle, à 2π près. Une expression plus usuelle de Q introduit la largeur à mi-hauteur $\delta\nu$ (*Full-Width Half-Maximum*) de la résonance :

$$Q = \frac{\nu_0}{\delta\nu} \quad (3.3)$$

Une cavité idéale (sans pertes) aurait un facteur de qualité infini, puisque l'énergie perdue par cycle serait nulle. Dans la réalité, une petite fraction de l'énergie contenue dans le résonateur est perdue (du point de vue du résonateur) ce qui explique que les résonances aient une largeur spectrale non nulle.

Enfin la finesse d'une résonance est définie par l'équation :

$$\mathcal{F} = \frac{\pi \cdot r^{1/2}}{1 - r} \quad (3.4)$$

où r est le rapport d'amplitude entre deux ondes en phase dont l'une a parcouru un aller-retour de plus que l'autre dans la cavité, décrivant ainsi les différentes sources de pertes dans la cavité.

Dans le cadre de cavités n'ayant pas une seule mais plusieurs résonances distinctes, on introduit un paramètre supplémentaire décrivant l'espacement fréquentiel entre les différentes résonances : l'Intervalle Spectral Libre (ISL, en anglais : *Free Spectral Range*). C'est par exemple le cas des résonateurs en anneau, discutés dans la partie 3.1.3. On peut relier cet intervalle spectral libre à la finesse du résonateur et à la largeur à mi-hauteur des résonances par la relation :

$$ISL = \mathcal{F} \cdot \delta\nu \quad (3.5)$$

expression valable lorsque la finesse du résonateur est grande ($\mathcal{F} \gg 1$), ou encore :

$$ISL = \frac{(\lambda_0)^2}{2 \cdot D \cdot n_G} \quad (3.6)$$

où λ_0 est la longueur d'onde centrale de résonance, D la longueur de cavité et n_G l'indice de groupe de l'onde.

Enfin, le volume modal V_M d'une cavité correspond à l'extension spatiale du mode optique dans le résonateur. Il est défini comme étant le rapport de la distribution de champ dans l'espace sur le maximum de l'énergie électrique :

$$V_M = \frac{\iiint \epsilon(\vec{r}) \cdot |E(\vec{r})|^2 d^3r}{\max(\epsilon(\vec{r}) \cdot |E(\vec{r})|^2)} \quad (3.7)$$

où $E(\vec{r})$ est le champ électrique complexe et \vec{r} les coordonnées spatiales du point considéré. Ce volume modal est grand pour des résonateurs de type résonateurs en anneau, et généralement très faible dans le cas des cavités à cristaux photoniques, de l'ordre de la longueur d'onde au cube. Lorsque la cavité présente un faible volume modal, la lumière est fortement confinée dans un espace réduit et le champ électromagnétique est intense. Si de plus la cavité présente un fort facteur de qualité, c'est-à-dire si la lumière reste piégée à l'intérieur, alors l'interaction entre la cavité et un élément placé en son sein est d'autant plus exaltée. On décrit cette exaltation de l'interaction par le facteur de Purcell [146,147] :

$$F_P = \frac{3}{4\pi^2} \cdot \left(\frac{\lambda}{n}\right)^3 \cdot \frac{Q}{V_M} \quad (3.8)$$

L'interaction entre un élément actif et la cavité résonante dans laquelle il est introduit peut conduire à des modifications des temps de vie des photons. C'est par exemple le cas des cavités ayant un volume modal très faible. On parle alors d'électrodynamique quantique en cavité. Une des manifestations de cette interaction est la possibilité d'obtenir des non-linéarités à photons unique : c'est par exemple le cas du dédoublement de Rabi [148]. Enfin, la cavité peut exalter l'émission spontanée du dipôle par effet Purcell [146, 149], lorsque l'émission du dipôle coïncide avec l'un des modes de la cavité. A l'inverse, l'émission spontanée peut être fortement réduite voire supprimée par l'absence de modes autorisés dans la cavité, comme c'est le cas avec la bande interdite des cristaux photoniques.

Ces paramètres introduits, nous pouvons à présent nous intéresser à quelques unes des nombreuses cavités photoniques intégrées existant dans la littérature. Nous avons choisi de n'en traiter que certaines en raison de leur représentativité dans la famille des cavités intégrées et de leur utilisation ultérieure dans ces travaux de thèse.

3.1.2 Microdisques et microtorroïdes

Les microdisques et microtorroïdes en silicium sur pilier de silice sont des structures ayant un fonctionnement très similaire. Dans ce type de résonateur, un substrat SOI est structuré en lithographie optique ou électronique pour former un disque de silicium. Ce disque est ensuite partiellement suspendu par gravure humide à l'acide fluorhydrique sur un pilier de silice. Dans le cadre des microtorroïdes, une étape de recuit supplémentaire permet d'obtenir des bords arrondis pour le disque dans la direction perpendiculaire au substrat. La figure 3.1 représente une image obtenue en microscopie électronique à balayage d'un résonateur à microdisque et d'un microtorroïde (insert).

Tant pour les microdisques que les microtorroïdes, le confinement de la lumière est assuré par contraste d'indice entre le silicium du disque et l'air environnant. Les modes de cavité de telles structures sont appelés modes de galerie, en référence à leur découverte par Lord Rayleigh dans le domaine de l'acoustique. Une représentation d'un mode de galerie pour un microdisque, obtenu par simulation numérique, est présenté à la figure 3.2.

Sur cette simulation, représentant la composante H_z d'un mode TE, on constate qu'un grand nombre de « noeuds » et « ventres » (par analogie avec l'acoustique) sont présents dans ce mode de cavité. La nomenclature de ce type de mode consiste à dénombrer les « noeuds » par direction : le long du rayon du disque, sur la circonférence et dans la direction perpendiculaire à la surface du disque. Ainsi ce mode est nommé TE(2, 35, 0).

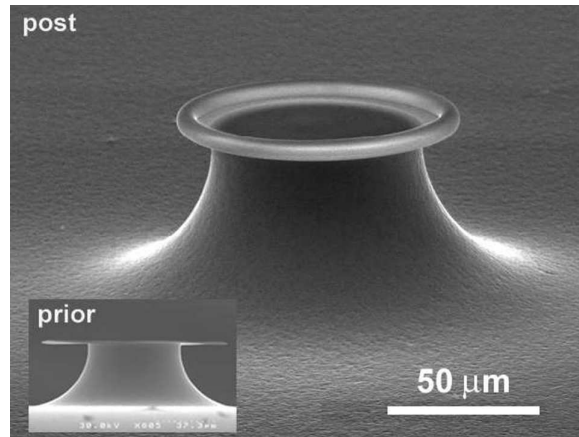


FIGURE 3.1 – Image en microscopie électronique à balayage d’un microdisque en silicium (inset) et d’un microtorroïde, suspendus sur pilier de silice. Le microtorroïde est obtenu par recuit du microdisque [150].

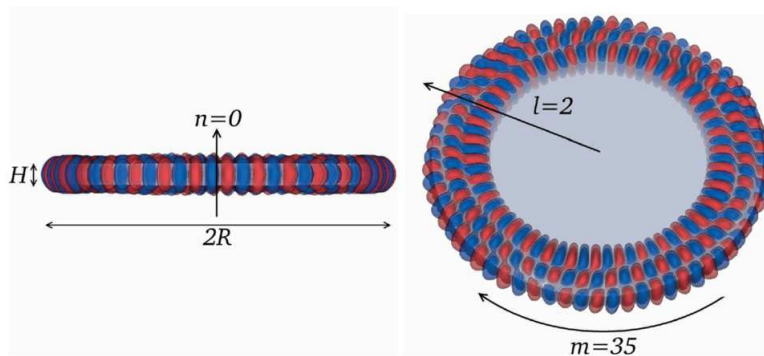


FIGURE 3.2 – Simulation d’un mode de galerie pour un microdisque en silicium. La composante représentée est H_z , pour un mode TE [16]. Le mode possède 2 noeuds selon son rayon, 35 sur la circonférence et aucun dans la direction normale au plan du disque.

Ces microdisques et microtorroïdes permettent d’obtenir des facteurs de qualité très élevés, de l’ordre de 10^8 [150]. Néanmoins, en raison du confinement du mode optique sur la périphérie du microdisque, on comprend que ceux-ci soient extrêmement sensibles aux états d’interface et notamment à la rugosité introduite par le procédé de fabrication. Ce point est critique pour l’obtention de facteurs de qualité élevés dans ces structures.

Les procédés technologiques mis en oeuvre pour la fabrication de ce type de cavités permettent d’envisager aisément une mise à l’échelle pour une production d’un grand nombre de résonateurs sur une même puce. Ces structures peuvent également être aisément couplées les unes aux autres, en plaçant plusieurs microdisques ou microtorroïdes côte-à-côte. Le principal inconvénient de ce type de microcavités réside dans l’étape de gravure humide nécessaire pour suspendre sur pilier de silice les disques : en procédant de la sorte, on ne peut pas envisager de placer aisément un guide d’onde à proximité du microdisque. Cette difficulté de couplage entre microdisque et guide d’onde pour l’injection ou la collecte de la lumière est donc un frein à leur intégration dans des structures photoniques réalisables sur le plan industriel.

3.1.3 Résonateurs en anneau

Les résonateurs en anneau sont probablement l'un des meilleurs compromis que l'on puisse trouver entre simplicité de conception et facteur de qualité élevé. Sous sa forme la plus simple, ce type de résonateur est composé d'un guide d'onde replié sur lui-même pour former un cercle. On peut envisager d'intercaler des sections de guide droit entre les deux demi-cercles du résonateur afin de réaliser une fonction de couplage avec un guide d'onde d'accès. On parle alors de résonateur en « stade », en raison de sa forme évocatrice des pistes d'athlétisme. La figure 3.3 illustre la structure d'un résonateur en stade. Sur cette figure sont également reportés les différents paramètres géométriques d'importance pour ces structures : largeur du guide d'onde W , rayon de courbure R_c , longueur de couplage L_c et distance guide-résonateur L_G .

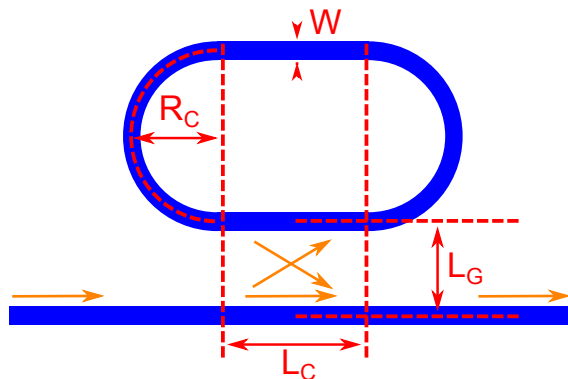


FIGURE 3.3 – Schéma de principe d'un résonateur en anneau en forme de stade. R_c est le rayon de courbure de chaque demi-cercle composant le résonateur, L_c la longueur des guides droits servant au couplage, L_G l'espacement entre les guides de couplage et W la largeur du guide d'onde sur l'ensemble de l'anneau. Les flèches oranges indiquent le trajet de la lumière.

Dans ce type de structure, la lumière est confinée par le contraste d'indice de réfraction entre le guide d'onde et le milieu environnant. Les modes résonants présentent une distribution de champ similaire à ce que l'on a vu pour des microdisques ou microtoroïdes, avec la présence de noeuds et de ventre dans la direction radiale.

Ce type de résonateur permet d'obtenir des facteurs de qualité de l'ordre du million [151], lorsque l'on symétrise leur structure sur SOI en les recouvrant de silice. Cependant ce type de résonateur s'étend sur une grande surface et par conséquent le volume modal de ce type de cavité est très grand, ne permettant pas d'obtenir de forts facteurs de Purcell. Néanmoins, du fait de leur grande flexibilité, de leur facilité de conception et des facteurs de qualité importants pouvant être obtenus, les résonateurs en anneau ont été employés pour des applications très variées : conversion paramétrique de fréquence [11], biocapteurs ultra-sensibles [17], filtres optiques ultra-étroits [152], etc.

L'un des avantages de cette catégorie de cavités est qu'elles sont naturellement couplables à un guide d'onde d'accès, par simple couplage évanescent entre guides d'onde, ainsi que le décrit la théorie des modes couplés vue dans la partie 1.2.4. Pour une telle structure, la puissance optique transmise I_t peut être exprimée comme [153] :

$$I_t = I_0 \cdot \frac{(K + T)^2 \cdot \tau^2 + T - 2\tau \cdot (K + T) \cdot |t| \cdot \cos(\Phi)}{1 + T \cdot \tau^2 - 2\tau \cdot |t| \cdot \cos(\Phi)} \quad (3.9)$$

où I_0 est la puissance incidente, K la fraction de puissance se couplant du guide à l'anneau et T la fraction de puissance transmise (sans couplage), $|t| = \sqrt{T}$ le coefficient de transmission du champ, ϕ le décalage de phase après un cycle dans l'anneau ($\phi = k_0 \cdot n_{eff} \cdot L_{eff}$), $\tau = e^{-\frac{\alpha \cdot L_{eff}}{2}}$ l'atténuation du champ après un cycle et α les pertes de propagation par unité de longueur.

La longueur de cavité est en outre modulable en ajustant les longueurs des différents éléments composant le résonateur ou en choisissant des structures un peu plus exotiques, comme les spirales archimédiennes [154]. De la sorte, on peut ajuster l'intervalle spectrale libre, puisque celui-ci est inversement proportionnel à la longueur de cavité, toutes choses étant égales par ailleurs.

On notera que le facteur de qualité d'une telle structure dépend fortement de plusieurs paramètres. Tout d'abord le rayon de courbure des sections circulaires de la cavité doit être choisi de manière à limiter les pertes : un rayon de courbure trop petit signifie un virage brutal pour la lumière, dans ces conditions, une partie de l'énergie peut alors « s'échapper ». Une autre source de perte provient de la rugosité des guides d'onde employés : la lumière étant confinée sur les bords du résonateur, le mode de cavité est très sensible à l'interface entre le guide d'onde et le milieu environnant, la qualité de cette interface va donc conditionner les pertes de la cavité et par conséquent son facteur de qualité. Enfin, l'ajout d'un guide d'onde pour le couplage de la lumière (injection ou collecte) introduit nécessairement deux nouveaux types de pertes : l'une est due à la lumière que l'on extrait par couplage évanescent, l'autre à la conversion de mode entre le mode de guide du résonateur et un pseudo mode de fente localisé au niveau du coupleur [155], lorsque l'espacement entre le guide de couplage et l'anneau est faible (typiquement 120 nm ou moins). En effet, lorsque les deux guides d'onde sont suffisamment rapprochés pour obtenir une interaction entre leurs ondes évanescentes respectives (ainsi que décrit par la théorie des modes couplés), on constate que le profil de champ dans cette zone est semblable à un mode de guide d'onde à fente. La transition entre le mode qui se propageait dans la cavité, qui est un mode de guide d'onde en ruban, et le mode quasi-fente de ce coupleur, induit nécessairement des pertes optiques.

En fonction de l'écart entre le guide d'onde d'accès et le résonateur, la quantité de lumière injectée ou extraite par le guide d'accès va différer. En résulte une situation dans laquelle les pertes internes de la cavité compensent l'injection de lumière : on parle alors de couplage critique dans l'anneau. La conséquence en est que toute lumière injectée par le guide d'onde d'accès est perdue pour celui-ci, puisqu'aucun photon ne ressortira de la cavité en direction du guide d'onde. En pratique, cette situation est à éviter puisque les signaux optiques ne sont pas mesurables dans ce cas.

En raison de leurs longueurs de cavités relativement importantes, les résonateurs en anneau peuvent présenter plusieurs résonances adjacentes, dont les longueurs d'onde sont espacées de l'intervalle spectral libre défini précédemment. Selon l'application recherchée, cette multitude de longueurs d'onde en résonance peuvent être aussi bien un avantage qu'un inconvénient : par exemple, c'est un inconvénient pour la pureté d'une source de lumière monochromatique, mais un avantage si l'on souhaite obtenir plusieurs sources sur des canaux adjacents.

3.1.4 Cristaux photoniques 1D et miroirs de Bragg

Nous avons abordé dans le premier chapitre la possibilité de confiner de la lumière dans des milieux périodiques nommés cristaux photoniques. Ces milieux présentant une bande interdite, il est possible d'envisager leur utilisation dans le cadre de la réalisation de cavités photoniques intégrées.

Une cavité classique envisageable à partir d'un cristal photonique se compose de trous disposés de part et d'autre d'une cavité en guide d'onde, en d'autres termes autour d'un défaut linéique introduit dans la structure périodique du cristal. Un miroir correspondant à cette situation est représentée schématiquement à la figure 3.4a.

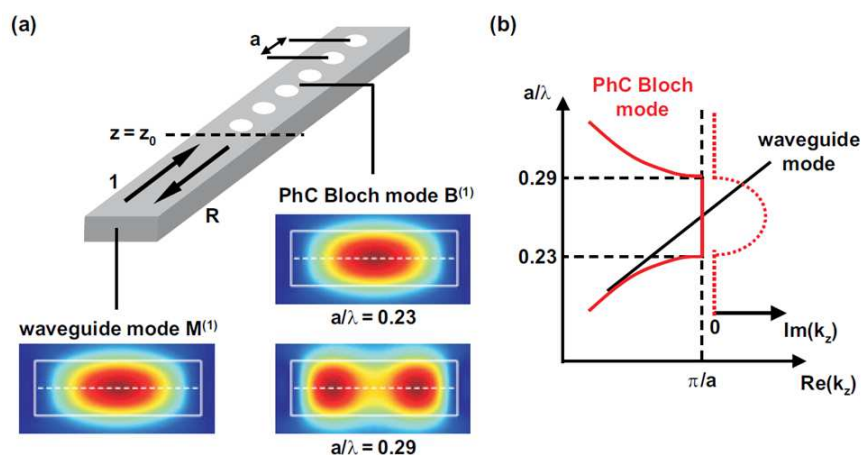


FIGURE 3.4 – Principe d'un miroir à cristal photonique. La lumière incidente (guide droit en ruban) est réfléchi à l'interface avec le cristal photonique en raison du désaccord de profil optique entre le mode de guide $M^{(1)}$ et le mode de Bloch du cristal $B^{(1)}$. Les structures de bande du cristal photonique et du guide d'onde sont représentées sur le diagramme de droite, dans lequel on observe la présence d'une bande interdite photonique pour le cristal, tandis qu'il y a continuité d'états (vecteurs k) dans le cas du guide droit [156].

Dans cette situation, le guide d'onde central et les deux sections de guide à cristaux photoniques présentent des dispersions différentes, ainsi qu'illustré sur le diagramme figure 3.4b. Sur ce diagramme est représenté la dispersion du cristal photonique (en rouge) et celle du guide d'onde (en noir), en fonction de la fréquence normalisée par le paramètre de maille du cristal a . On constate que le cristal photonique présente une bande interdite entre $a/\lambda = 0.23$ et $a/\lambda = 0.29$. Cette différence entre les diagrammes de dispersions signifie que les modes optiques se propageant dans chacune de ces parties n'ont pas le même vecteur d'onde : il y aura donc réflexion du mode du guide central aux interfaces avec les deux cristaux photoniques, qui par conséquent se comportent comme des miroirs. En d'autres termes, la bande interdite du cristal photonique n'autorise pas la propagation du mode de la cavité dans les miroirs, résultant en un confinement du mode du guide d'onde dans la partie centrale de la structure.

L'interface entre les miroirs et le guide central peut être adaptée pour réduire les pertes par radiation hors-plan aux dites interfaces, du fait d'un couplage avec les modes de Bloch dans le cône de lumière. Il est pour cela nécessaire d'utiliser un *taper* : par

exemple, un élargissement progressif des trous du cristal peut réaliser cette fonction. Cette situation est représentée schématiquement à la figure 3.5a, accompagnée du diagramme de bandes correspondant figure 3.5b et d'un exemple de réalisation (3.5c). On constate dans cette situation que le mode du guide d'onde ruban passe beaucoup plus près de la bande permise par le cristal. Cette adaptation entre les deux modes optiques permet d'améliorer grandement le facteur de qualité d'une telle cavité [156], à l'instar d'une adaptation d'impédance en électronique.

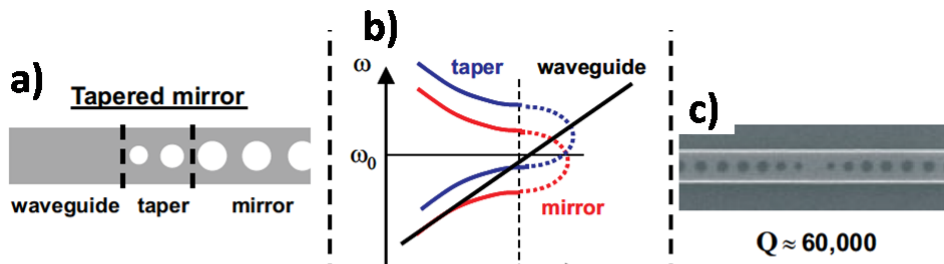


FIGURE 3.5 – Principe de l'adaptation de mode par un *taper* pour un cristal photonique 1D. Le *taper* permet de déplacer la bande interdite du cristal par modulation progressive du rayon des trous, de sorte à rapprocher le mode de guide de la bande permise par le cristal. Cette situation est représenté sur la figure (b), où l'on constate que le diagramme de bande du *taper* (en bleu) est spectralement décalé du diagramme de bande du cristal photonique (en rouge) Cette adaptation de mode permet d'augmenter le facteur de qualité de près d'un rapport 10 par rapport à la situation sans *taper* [156].

La géométrie du milieu périodique peut être différente de celle évoquée ci-dessus, et l'on peut envisager de réaliser ce type de cavité en utilisant non pas des « trous » mais dans « bandes » ouvertes ou partiellement gravées dans un guide d'onde. La structure ainsi obtenue est représentée schématiquement à la figure 3.6. Il s'agit de miroirs de Bragg intégrés, analogues à ceux pouvant être obtenus en espace libre (cavités Fabry-Pérot).

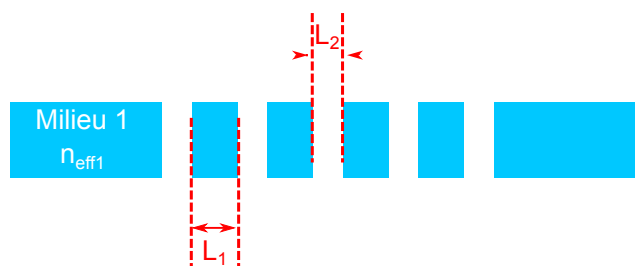


FIGURE 3.6 – Schéma de principe d'un miroir de Bragg (sans adaptation de mode). Le miroir est formé par l'alternance périodique de « tranches » de deux milieux optiques différents, d'indices de réfraction effectifs respectivement n_{eff1} et n_{eff2} .

Ce type de structure peut être décrite comme un cristal photonique unidimensionnel, ainsi que nous l'avons présenté jusqu'ici, ou de manière similaire à leurs analogues en espace libre. Considérons que chacune des bandes, qu'elle soit dans le matériau du guide d'onde (milieu 1) ou dans le matériau environnant le guide (milieu 2), introduit le chemin optique suivant pour l'onde :

$$\delta_{1/2} = L_{1/2} \cdot n_{eff1/2} \quad (3.10)$$

selon le milieu traversé. Pour qu'il y ait une interférence constructive dans la cavité, il faut qu'après un aller-retour sur une période du miroir, l'onde réfléchie revienne en phase, ce que l'on peut traduire par la condition d'accord de phase du miroir de Bragg [12] :

$$\lambda_B = 2 * (L_1 \cdot n_{eff1} + L_2 \cdot n_{eff2}) \quad (3.11)$$

La bande passante d'un miroir de Bragg est définie comme :

$$BP = \frac{4 \cdot \lambda_B}{\pi} \arcsin\left(\frac{\Delta n_{eff}}{\Sigma n_{eff}}\right) \quad (3.12)$$

avec $\Delta n_{eff} = n_{eff1} - n_{eff2}$ et $\Sigma n_{eff} = n_{eff1} + n_{eff2}$, en supposant $n_{eff1} > n_{eff2}$.

Les cavités à cristaux photoniques 1D, tout comme les cavités à miroirs de Bragg, présentent l'avantage d'un faible encombrement spatial et d'une grande modularité dans le choix des longueurs d'onde de résonance. Ces deux types de structures présentent l'avantage en outre d'un volume modal faible et donc d'un fort confinement de la lumière dans la cavité. Les cavités à miroirs de Bragg présentent des bandes passantes « larges », jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, au contraire des cavités à cristaux photoniques qui ont des bandes passantes de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres. A l'inverse, les facteurs de qualité que l'on peut obtenir dans ces structures sont en faveur des cristaux photoniques, avec des valeurs disponibles dans la littérature de $Q = 2.6 \cdot 10^4$ pour les Bragg [157] et de $Q = 6 \cdot 10^4$ pour les cristaux photoniques 1D [158].

On notera que ces deux types de cavités sont aisément intégrables dans une structure de guide d'onde en raison de leur géométrie linéaire.

3.1.5 Cristaux photoniques 2D

Les cristaux photoniques peuvent également être conçus de manière à réaliser une structuration périodique du milieu dans un plan ou un volume. On parle, dans les deux derniers cas, respectivement de cristaux photoniques 2D et 3D. La principale différence entre ces diverses dimensionnalités de cristaux photoniques est la nature du confinement de la lumière : pour un cristal 2D, la lumière est confinée dans le plan du substrat par la bande interdite du cristal, tandis que dans la direction perpendiculaire au plan c'est le contraste d'indice entre silicium et silice ou air qui assure ce confinement. Dans le cas d'un cristal 3D, la lumière est entièrement confinée par la bande interdite du cristal. Le confinement par la bande interdite permet d'obtenir des cavités avec des facteurs de qualité théoriques de l'ordre de 10^9 [159], ce qui est plus élevé que pour les cavités à confinement par l'indice, mais plus complexe en termes de conception. Les cristaux photoniques 3D requièrent des procédés technologiques de fabrication complexes et ne sont pas compatibles avec les procédés CMOS, aussi nous ne les traiterons pas dans ce manuscrit.

Trois types de cavité sont représentatives de la recherche sur les résonateurs à cristaux photoniques 2D : il s'agit des cavités dites « A1 », « L3 » et les cavités « à hétérostructure ». Des exemples de ces trois types de cavités sont représentés à la figure 3.7. Dans tous les cas, les cavités à cristaux photoniques ont pour but d'introduire des états localisés dans

la bande interdite du cristal photonique par l'ajout d'un « défaut » dans la conception du cristal, tout comme dans le cas 1D. La lumière sera donc piégée autour de ces états par la présence d'un milieu à bande interdite photonique environnant la cavité.

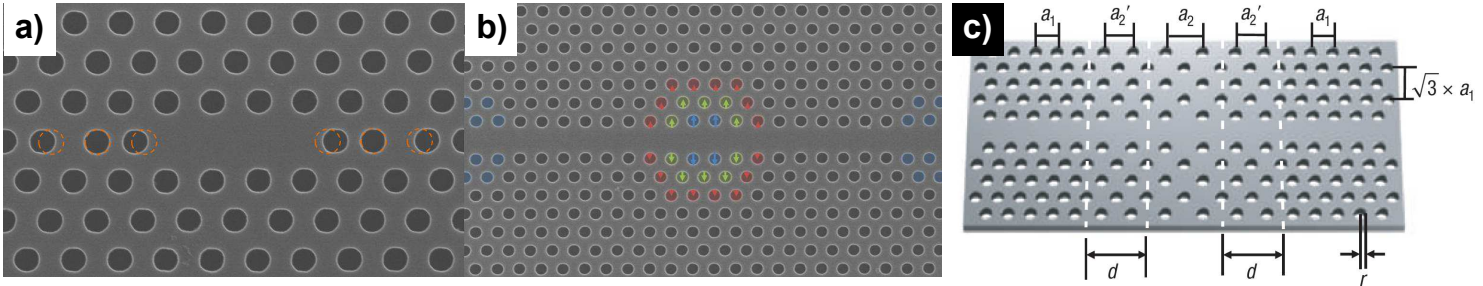


FIGURE 3.7 – Structure des principales cavités à cristaux photoniques 2D : (a) image MEB d'une cavité L3 [20], (b) image MEB d'une cavité A1 [20] et (c) représentation schématique d'une cavité à hétérostructure [160]. Les pointillés (a) et les fausses couleurs (b) permettent d'apprécier visuellement les décalages de position des trous autour de chaque cavité. Ces décalages permettent d'améliorer les facteurs de qualité des cavités en réalisant une adaptation modale aux interfaces.

Le premier type de cavité, nommé « L3 », est obtenu par suppression de trois trous dans le cristal photonique, d'où son nom puisqu'il s'agit d'introduire un défaut linéique de 3 trous dans le cristal. Ce type de cavité, sans plus d'effort de conception, présente des facteurs de qualité relativement peu élevés : cela tient au fait que le confinement dans ce type de résonateur n'est pas progressif et qu'existent des pertes aux interfaces (problème d'adaptation modale). Le décalage des premiers trous entourant la cavité permet de réhausser le facteur de qualité à près de 10^5 [161]. Le couplage de ce type de résonateur s'effectue aisément au travers d'une barrière vers un guide d'onde à cristal photonique.

Le second type de cavité, nommé « A1 », est obtenu par modulation locale de la position des trous dans le guide à cristal photonique [162] autour du défaut linéique. On forme ainsi une cavité au milieu d'un guide à cristal photonique, piégeant la lumière au centre de la zone modulée. Ce type de cavité présente un facteur de qualité allant jusqu'à $8 \cdot 10^8$ et permet de piéger la lumière pendant près d'une nanoseconde [163]. La structure de cette cavité s'organise naturellement autour d'un guide à cristal photonique, ce qui facilite son couplage pour injecter ou collecter la lumière.

Le dernier type de cavité, dite « à hétérostructure », repose sur une modulation de la période du cristal autour de la cavité. De la sorte, on forme littéralement des miroirs à cristaux photoniques et ce type de cavité peut-être décrite par le modèle simple d'une cavité Fabry-Pérot. Par adaptation progressive de la période entre les deux miroirs et la cavité, les facteurs de qualité obtenus peuvent dépasser $9 \cdot 10^6$ [164] sur membrane, et pourraient en théorie même atteindre 10^9 [159]. Ce type de cavité, de manière analogue à la cavité « A1 », s'organise naturellement autour d'un guide d'onde à cristal photonique ce qui facilite son couplage à d'autres structures photoniques.

Ces trois types de cavités présentent donc plusieurs avantages. Tout d'abord il est possible d'obtenir des facteurs de qualité supérieurs au million avec ces structures. Les volumes modaux de ces cavités sont naturellement très petits, inférieurs à $(\frac{\lambda}{n})^3$. On obtient ainsi des facteurs de Purcell très élevés dans ce type de structures, ce qui s'avère utile pour

la réalisation de LASERS à cristaux photoniques à faible courant de seuil [165]. D'autre part, même si les guides à cristaux photoniques ont naturellement une bande interdite étroite, il est possible de mettre à l'échelle toutes les dimensions du cristal pour changer de fréquence de résonance, et donc de couvrir ainsi une large bande spectrale [166]. Ces cavités se couplent relativement facilement à un guide d'onde à cristal photonique, la difficulté pour leur intégration résidant plutôt du côté de la reproductibilité d'une cavité à l'autre (facteur de qualité et longueur d'onde de résonance).

Le principal inconvénient de ce type de structure réside dans leur grande sensibilité vis-à-vis de la qualité et de la précision des procédés de fabrication. Les cristaux photoniques sont extrêmement sensibles aux défauts d'interface : la rugosité des trous en particulier peut fortement dégrader leurs propriétés, et donc les facteurs de qualité de ces nano-cavités. Les cristaux photoniques ayant par ailleurs une bande passante étroite, les dispersions dans les procédés de fabrication peuvent introduire un décalage des bandes du cristal qui ont rapidement un effet désastreux sur la longueur d'onde visée. En témoigne cet effet intéressant, le « *Random Lasing* » [167], exploitant le désordre dans les cristaux photoniques et donc révélateur de l'importance de celui-ci.

3.1.6 Récapitulatif

Nous avons abordé un certain nombre de cavités photoniques intégrées réalisables sur plateforme silicium, des microdisques aux cristaux photoniques en passant par les résonateurs en anneau. Leurs principales propriétés sont rappelées dans le tableau 3.1.

Type de cavité	Difficulté de conception	Difficulté de fabrication	Bande passante	Facteur de qualité (record)	Volume modal	Intégrabilité (couplage)	Tolérance aux erreurs de fabrication
Microdisques et microtorroïdes	Faible	Modérée à moyennement élevée	Large	$\approx 10^9$	Moyen	Difficile	Bonne
Résonateurs en anneau	Faible	Faible	Large	$\approx 10^5$	Très grand	Facile	Très bonne
PhC 1D	Moyenne	Moyenne	Très étroite	$\approx 10^5$	Faible	Facile	Mauvaise
Bragg	Faible	Faible	Large	$\approx 10^4$	Moyen	Facile	Bonne
PhC 2D - Cavité A1	Elevée	Elevée	Très étroite	$\approx 10^6$	Très faible	Moyenne	Très mauvaise
PhC 2D - Cavité L3	Elevée	Elevée	Très étroite	$\approx 10^6$	Très faible	Moyenne	Très mauvaise
PhC 2D - Cavité Hétérostructure	Elevée	Elevée	Très étroite	$\approx 10^6$	Faible	Moyenne	Très mauvaise

TABLE 3.1 – Propriétés des cavités photoniques intégrées abordées dans ce chapitre

Précisons que le volume modal est lié, pour certaines cavités, à leur longueur qui est modulable. Le volume modal donne également une idée de l'empreinte physique de la cavité, et donc de son encombrement sur une puce.

3.2 Etat de l'art des nanotubes de carbone en cavité

Nous avons jusqu'ici présenté d'une part les propriétés, en particulier optiques, des nanotubes de carbone, et d'autre part la possibilité d'employer des cavités optiques pour l'exaltation locale du champ électromagnétique et donc une interaction plus intense avec un matériau placé au sein de ladite cavité. C'est donc tout naturellement que des travaux de recherche se sont tournés vers l'intégration de nanotubes de carbone dans diverses cavités optiques. Le but recherché est d'obtenir soit une exaltation du signal de photoluminescence des nanotubes, soit une exaltation de leur signal Raman, soit les deux.

Au début de ces travaux de thèse, l'intégration de nanotubes de carbone dans des cavités optiques passait uniquement par des cavités en « espace libre » c'est-à-dire non-intégrée sur plateforme silicium. Dans un premier temps, nous développerons ce thème puis nous nous intéresserons à des travaux concurrents publiés durant la progression de cette thèse et portant cette fois sur des cavités photoniques intégrées sur plateforme silicium.

3.2.1 Cavités en espace libre

Les premiers travaux intégrant des nanotubes de carbone dans une cavité optique sont le fait de l'équipe de Ph. Avouris, en 2008 [168]. Dans ces travaux, l'électroluminescence de s-SWNT uniques insérés en cavité à miroirs métalliques est étudiée. Le schéma d'intégration est le suivant : sur un substrat de silicium fortement dopé p, un miroir d'argent est déposé par évaporation à faisceau d'électrons. Ce miroir est ensuite recouvert de silice, puis d'une couche d'oxyde d'aluminium pour améliorer l'interface de la silice, obtenu par déposition de couches atomiques. Des nanotubes synthétisés par arc électrique sont alors dispersés sur l'échantillon, avec une concentration de départ suffisamment faible, de telle sorte qu'un nanotube unique soit présent dans la structure. Des électrodes métalliques (Ti-Pd-Au) sont fabriquées aux extrémités du nanotube, puis la structure est recouverte d'un espaceur en PMMA. Enfin, un miroir en or est déposé sur le PMMA par évaporation à faisceau d'électrons. Ce schéma d'intégration est illustré à la figure 3.8. La structure choisie permet à la fois de former une cavité optique, mais aussi de placer le nanotube de carbone en configuration transistor pour l'électroluminescence, avec une grille prise par le substrat, isolée du nanotube par la couche de silice, et deux électrodes de source et de drain aux extrémités du nanotube.

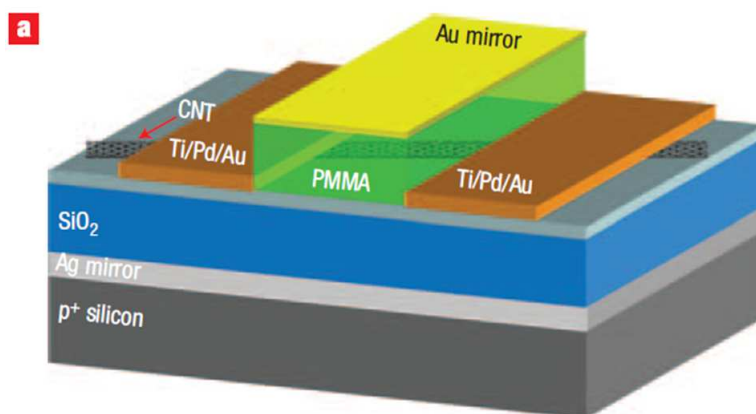


FIGURE 3.8 – Schéma d'intégration d'un nanotube de carbone unique en cavité photonique. Les miroirs sont formés d'une couche d'argent (miroir inférieur) et d'une couche d'or (miroir supérieur), entre lesquels se trouve un nanotube unique ainsi que deux espaceurs (silice/PMMA). Les électrodes latérales permettent l'injection de porteurs dans le nanotube pour l'obtention de l'électroluminescence [168].

Les différentes chiralités de nanotubes sont attribuées en déterminant le diamètre du nanotube par spectroscopie Raman (analyse des modes RBM), puis en comparant l'énergie

centrale de l'électroluminescence avec un diagramme de Kataura. Cette méthode permet aux auteurs d'affirmer que le processus d'électroluminescence a lieu sur la transition E_{11} des nanotubes considérés.

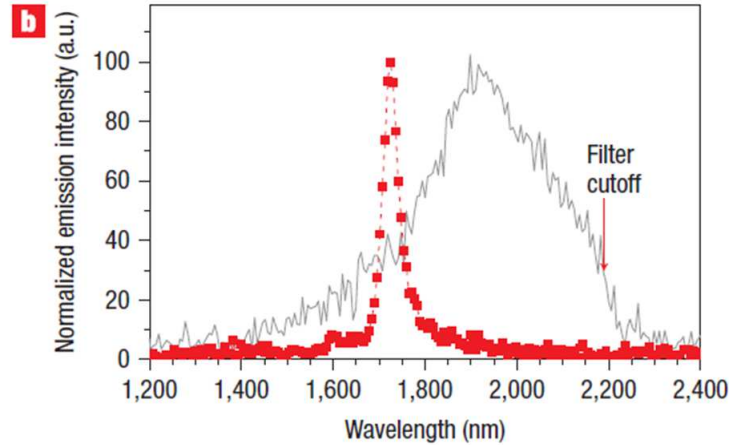


FIGURE 3.9 – Spectre d'électroluminescence d'un nanotube de carbone avant dépôt du miroir d'or (en gris) et après dépôt du miroir (en rouge). L'émission du nanotube en cavité complète présente un fort rétrécissement spectral, et une émission centrée autour du mode optique de la cavité (déterminé par spectroscopie en réflexion, non montré ici). La flèche indique la limite spectrale de détection du banc de mesure [168].

L'émission des différentes structures réalisées est alors mesurée en champ lointain, ainsi que représenté figure 3.9. Pour une même structure est tracé en gris le spectre d'électroluminescence du nanotube de carbone avant dépôt du second miroir, et en rouge le spectre du même nanotube après dépôt de ce miroir. On constate immédiatement un très fort rétrécissement spectral de l'émission du nanotube en cavité ainsi qu'un décalage du maximum d'émission : les photons collectés ont en effet des longueurs d'onde en accord avec le mode de la cavité optique (mode déterminé par spectroscopie en réflexion, non montré ici), preuve du couplage entre l'émission du nanotube et le mode de cavité. Le facteur de qualité d'émission mesuré par les auteurs est de 40, et l'intensité d'électroluminescence est améliorée d'un facteur 4 par rapport à la situation sans cavité.

Cette démonstration constitue la première preuve expérimentale du couplage entre l'émission de lumière issue de nanotubes de carbone et le mode optique d'une cavité, ouvrant ainsi la voie à la fabrication de sources optiques basées sur ce matériau en configuration cavité. Ce principe est essentiel dans l'optique de la réalisation de sources LASER.

Les seconds travaux ayant porté sur l'intégration de nanotubes de carbone en cavité « espace-libre » ont été réalisés à l'IEF. Ici, des nanotubes de carbone extraits par ultracentrifugation assistée par PFO sont déposés par spin-coating sur un miroir de Bragg diélectrique silice/nitride de silicium SiO_2/Si_3N_4 . Une vue de profil réalisée au microscope électronique à balayage du miroir inférieur est disponible à la figure 3.10.

La structure est symétrisée par dépôt d'un second miroir de même nature sur la couche de nanotubes, formant de la sorte une cavité Fabry-Pérot à miroirs de Bragg. Les dimensions du miroir sont choisies de façon à transmettre dans le visible et à réfléchir la lumière dans le proche infrarouge : de cette façon, il est possible de pomper optiquement

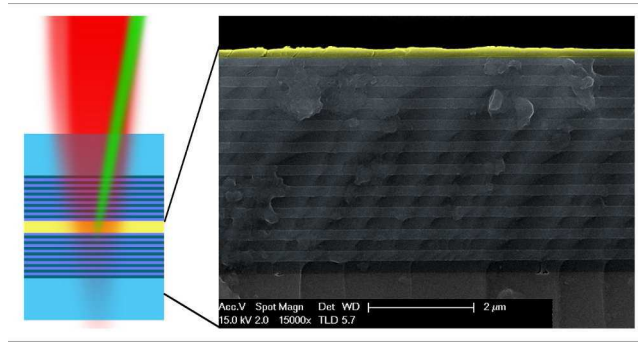


FIGURE 3.10 – Image en microscopie électronique à balayage du profil du miroir de Bragg silice/nitruure. En fausse couleur (jaune) est soulignée la position de la couche de nanotubes de carbone déposée par spin-coating [169].

les nanotubes de carbone sur la transition E_{22} et de réfléchir dans la cavité l'émission sur la E_{11} .

Les nanotubes de carbone sont caractérisés en photoluminescence après dépôt sur le miroir puis en cavité. Les cartographies d'excitation de photoluminescence correspondantes sont présentées à la figure 3.11.

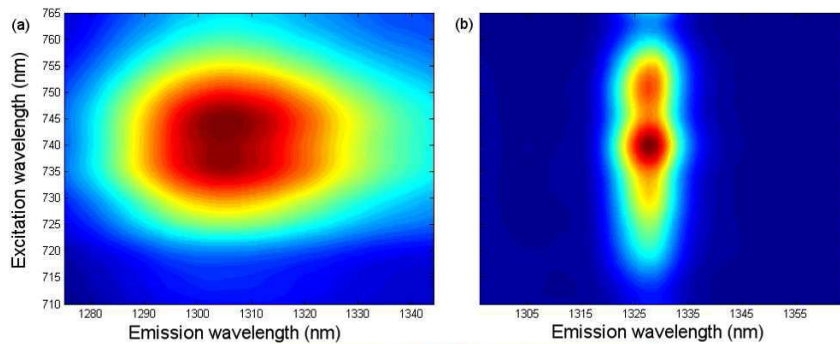


FIGURE 3.11 – Cartographie d'excitation de photoluminescence (unités arbitraires) des nanotubes de carbone après dépôt sur le miroir (à gauche) et en cavité complète (à droite). On note un rétrécissement spectral de l'émission des nanotubes en cavité par rapport à la situation sur miroir simple [169].

L'émission ici étudiée est celle du nanotube (8,7). On constate que lorsque les nanotubes sont confinés dans la cavité Fabry-Pérot, leur émission est réduite spectralement. Cette émission réduite est centrée autour de 1330 nm, ce qui est attribué au mode de cavité de la structure. Le facteur de qualité mesuré pour l'émission est de $Q = 160$. De plus, le signal de photoluminescence des nanotubes en cavité est 30 fois plus intense que la photoluminescence de la couche de nanotubes sur miroir.

Ces travaux apportent une nette amélioration des performances par rapport au précédent schéma d'intégration. De plus, les nanotubes ici sélectionnés émettent à des longueurs d'onde compatibles avec la bande de fréquence des télécoms. Cela constitue un avantage certain pour l'utilisation de telles structures dans des composants réalistes à base de nanotubes de carbone.

Plus récemment, des travaux portant sur l'intégration de nanotubes de carbone dans

des cavités métal-diélectrique ont été menés [170]. Ici, des nanotubes de carbone CoMoCAT dispersés dans le PMMA sont déposés par spin-coating sur un miroir diélectrique formés de couches SiO_2/Ta_2O_5 . La structure complète est obtenue par dépôt d'un miroir d'argent à la surface de la couche de nanotubes de carbone, ainsi que représenté schématiquement à la figure 3.12. On forme ainsi une cavité Fabry-Pérot hybride avec un miroir métallique et un miroir diélectrique.

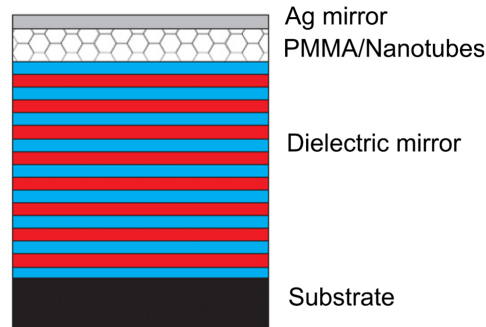


FIGURE 3.12 – Représentation schématique de la cavité Fabry-Pérot, composée d'un miroir diélectrique SiO_2/Ta_2O_5 , d'une couche de nanotube de carbone encapsulés dans le PMMA et d'un miroir métallique en argent [170].

Un spectre de photoluminescence des nanotubes de carbone avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) dépôt du miroir métallique est tracé à la figure 3.13. En configuration cavité, la photoluminescence est exaltée d'un facteur 3 par rapport à la PL sur le seul miroir diélectrique. Le facteur de qualité de l'émission mesuré est $Q = 40$.

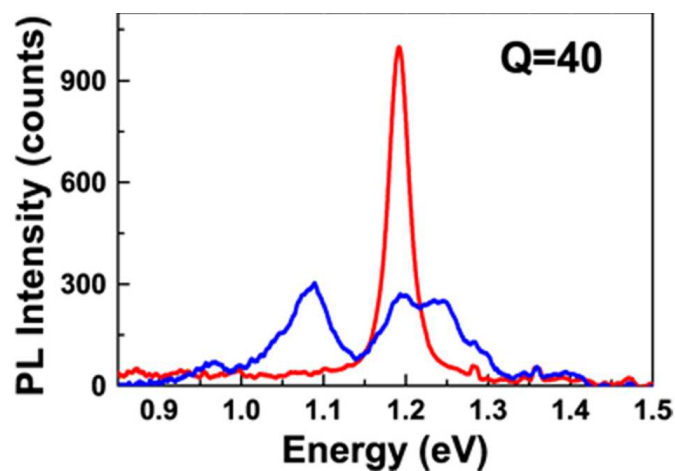


FIGURE 3.13 – Spectres de photoluminescence des nanotubes de carbone en demi-cavité (bleu) et en cavité (rouge). On constate une exaltation de la photoluminescence du nanotube (7,5) à 1.192 eV (1040 nm) en raison de la présence du mode de cavité à cette longueur d'onde [170].

D'autre part, les auteurs démontrent qu'en faisant varier l'angle d'incidence de la lumière, ils peuvent accorder la position de la résonance de la cavité et donc l'émission des nanotubes de carbone, cette dernière étant centrée sur le pic de la cavité. Sur la figure

3.14, sont représentés à la fois les spectres de réflectivité et d'émission de la cavité pour différents angles d'incidence.

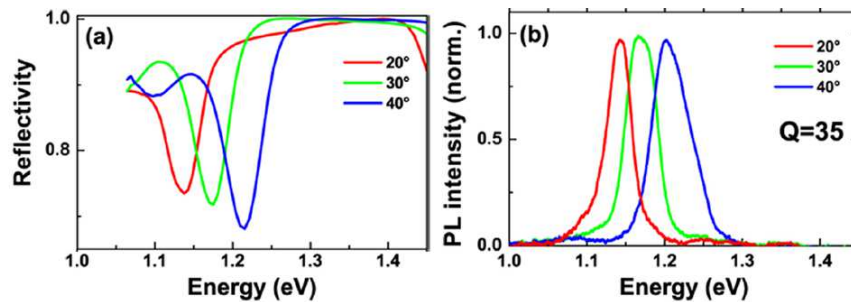


FIGURE 3.14 – Réflectivité de la cavité (a) et photoluminescence des nanotubes de carbone (b) pour différents angles d'incidence. En fonction de l'angle choisi, la longueur d'onde centrale du mode de cavité est décalée [170].

Ce dernier aspect est particulièrement intéressant puisqu'il permet d'envisager la réalisation de sources optiques ajustables spectralement à partir de nanotubes de carbone comme matériau actif.

Enfin, les derniers travaux publiés à ce jour en cavité espace-libre portent sur l'émission de lumière par rayonnement du corps noir de nanotubes de carbone en cavité Fabry-Pérot [171]. Cette étude repose sur deux types de résonateurs : le premier est une cavité à miroirs métalliques en or, au centre de laquelle des nanotubes de carbone sont directement synthétisés par CVD à l'éthanol. Deux électrodes or/titane sont ajoutées au design pour l'injection de porteurs, ainsi que représenté schématiquement à la figure 3.15a. Un espaceur est de plus ajouté à la structure pour obtenir une cavité $\lambda/2$. Le second schéma d'intégration emploie des miroirs de Bragg diélectriques SiO_2/TiO_2 au centre desquels une cavité est formée de nanotubes HiPCO dispersés dans du SDS déposés par spin-coating. Ce second schéma d'intégration est représenté à la figure 3.15b. A la cavité sont une fois de plus ajoutées des électrodes, ici en palladium.

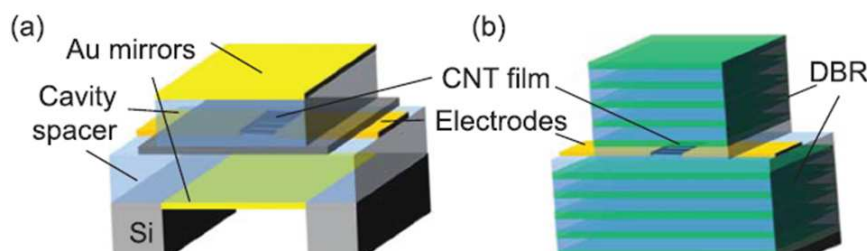


FIGURE 3.15 – Deux résonateurs Fabry-Pérot à nanotubes de carbone : avec miroirs métalliques (a) et avec miroirs diélectriques (b). Les électrodes latérales permettent l'injection de courant dans les nanotubes pour l'émission de corps noir [171].

Les spectres de la figure 3.16a et b correspondent respectivement à l'émission du résonateur à miroirs métalliques et du résonateur à miroirs de Bragg. Les différents spectres représentés sont obtenus en faisant varier la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes d'injection.

Les facteurs de qualité obtenus sont $Q \approx 50$ et $Q \approx 190$, respectivement. Cependant, les auteurs affirment ne pas observer d'amélioration de l'émission dans ces microcavités

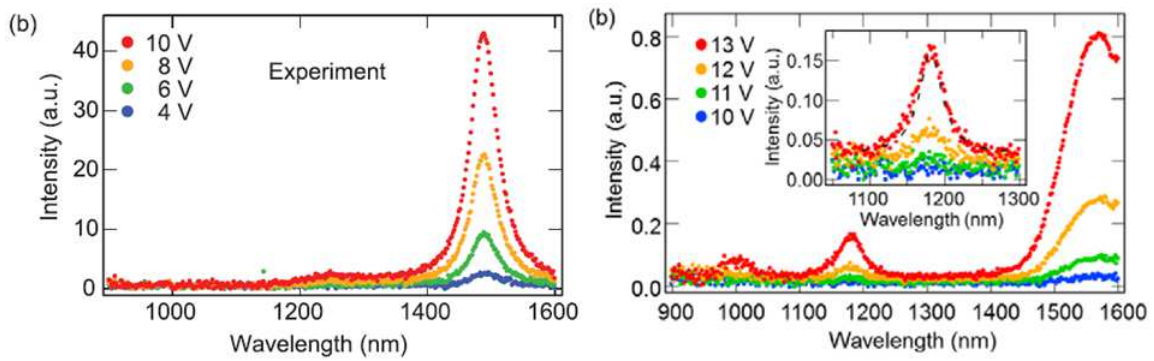


FIGURE 3.16 – Spectres d’émission de corps noir des nanotubes de carbone à travers les deux cavités : à gauche le résonateur à miroirs métalliques, à droite celui à miroirs diélectriques. Les différentes courbes (couleurs) correspondent aux tensions source/drain indiquées sur la gauche de chaque graphique [171].

par rapport aux mêmes films de nanotubes en configuration de demi-cavité, avant dépôt du second miroir. L’avantage de ce type de structures réside donc uniquement dans l’emploi du rayonnement du corps noir. Ce choix d’émission présente la particularité d’être présent dans les nanotubes aussi bien métalliques que semiconducteurs, il n’est donc pas nécessaire d’effectuer de tri des nanotubes après synthèse. Cette possibilité d’intégrer un matériau « juste-synthétisé », sans post-traitement, est selon les auteurs préférable pour une intégration à grande échelle de nanotubes de carbone dans le cadre de la réalisation de composants optiques. Néanmoins, l’émission de corps noir est particulièrement peu efficace en termes de rendement. De plus, il n’est pas possible d’obtenir d’effet LASER à partir de ce type de rayonnement.

3.2.2 Cavités photoniques intégrées

Les premiers travaux portant sur l’intégration de nanotubes de carbone en cavité photonique sur plateforme silicium ont été réalisés en 2012 par l’équipe de Y. K. Kato [172]. Le résonateur optique choisi pour cette étude est une cavité à cristal photonique de type L3, fabriqué par lithographie électronique, gravé par RIE puis suspendu par gravure humide à l’acide fluorhydrique. Des nanotubes de carbone, extraits par ultracentrifugation en micelles de sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) sont déposés par spin coating sur la surface de l’échantillon puis le solvant (eau) est évaporé. On peut s’attendre à ce que les nanotubes déposés de la sorte aient un positionnement et une orientation aléatoire à la surface du cristal.

De plus, un dépôt par spin coating en solution aqueuse produit nécessairement une couche de faible épaisseur de nanotubes à la surface de l’échantillon, en raison de la très faible viscosité de l’eau. On s’attend donc à ce que les photons émis par les nanotubes de carbone soient entièrement couplés au cristal photonique. Une cartographie spatiale de photoluminescence, telle que celle présentée à la figure 3.17, permet d’illustrer le couplage entre la cavité et l’émission des nanotubes de carbone.

En comparant les images (a) et (b), on remarque que le maximum d’émission des nanotubes se situe bien au niveau de la cavité L3. De plus, en raison de la présence de la

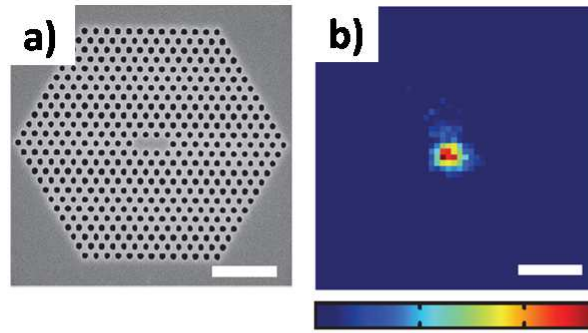


FIGURE 3.17 – Image obtenue en microscopie électronique à balayage de la cavité à cristal photonique L3 (a) et cartographie spatiale de photoluminescence des nanotubes de carbone à la surface du cristal. En fausse couleur est représentée l'intensité de photoluminescence enregistrée à 1395 nm (correspondant à la résonance de la cavité). La barre d'échelle correspond à $2 \mu m$ [172].

bande interdite du cristal photonique, il n'y a pas ou très peu d'émission de lumière de la part des nanotubes autour de la cavité.

Si le facteur de qualité mesuré n'est que de 3800, les auteurs estiment qu'il est probablement limité par le système de mesure, les cristaux photoniques présentant généralement des facteurs de qualité élevés, ainsi que nous l'avons abordé précédemment. En effet, l'emploi d'un réseau diffractif pour l'analyse de la photoluminescence induit nécessairement une limitation sur la résolution spectrale, fonction de la dispersivité du réseau et de la distance focale du spectromètre dans lequel est placé le réseau.

L'avantage des cristaux photoniques, ainsi que nous l'évoquons dans la section 3.1.5, est que l'on peut changer la longueur d'onde de résonance de la cavité par une simple mise à l'échelle des dimensions du cristal photonique (rayon des trous et/ou paramètre de maille du réseau triangulaire). Cette possibilité est illustrée à la figure 3.18 : ici les auteurs ont fait varier le paramètre de maille a du cristal photonique et ont observé la photoluminescence des nanotubes de carbone déposés sur ladite cavité. Plusieurs modes de cavité semblent exister pour de telles structures puisque plusieurs pics étroits sont visibles sur les spectres de photoluminescence présentés. On constate qu'en changeant le paramètre de maille du cristal, les résonances de la cavité se décalent spectralement et sont donc excitées par les nanotubes émettant à des longueurs d'onde différentes.

Ces travaux constituent la première preuve de concept rapportée, dans la littérature, d'un couplage entre une cavité photonique sur silicium et la photoluminescence des nanotubes de carbone.

Les seconds travaux d'intégration de nanotubes de carbone sur cavité à cristaux photoniques se sont intéressés au couplage des modes Raman des nanotubes avec le résonateur [173]. Ici, un cristal photonique comportant une cavité de type H1 (un seul trou est retiré dans la structure du cristal) est fabriqué par lithographie électronique, gravée par RIE puis suspendu par gravure humide. Des nanotubes de carbone synthétisés par arc électrique puis purifiés, sont déposés sur le cristal photonique, et le solvant est évaporé (éthanol). Les nanotubes ainsi déposés ont donc une répartition et une orientation aléatoire sur la cavité, ainsi que représenté à la figure 3.19.

La résonance du cristal photonique est localisée spectralement en excitant la cavité

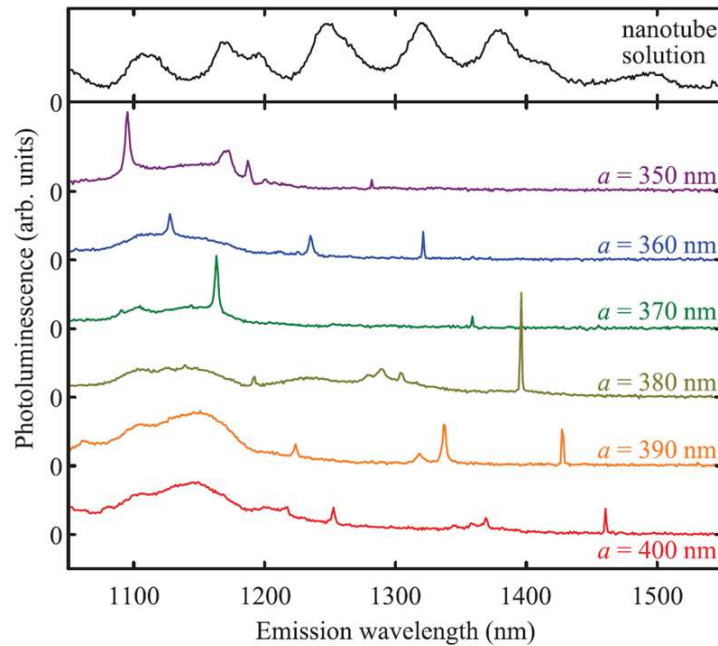


FIGURE 3.18 – Spectre de photoluminescence en phase liquide des nanotubes de carbone (en haut) dispersé dans le SDBS et spectres des mêmes nanotubes déposés sur des cavités L3 (en bas) dont le paramètre de maille a du cristal photonique est changé. Les différentes valeurs de a sont indiquées sur la droite des spectres [172].

avec un spot laser UV à 375 nm. Cette résonance se situe à 1117.4 nm, très proche de la bande interdite du silicium. Le facteur de qualité mesuré est de 700, pour un facteur de qualité théorique de 1950. La différence de facteur de qualité entre expérience et simulation est attribuée à l'absorption due aux porteurs libres dans le silicium à ces longueurs d'onde. Une fois la résonance localisée, les nanotubes de carbone sont pompés optiquement entre 940 et 950 nm et la lumière ayant diffusé inélastiquement est collectée en champ lointain. Ces travaux se sont focalisés sur la bande Raman G des nanotubes, située à environ 1590 cm^{-1} de la ligne laser.

Le résultat central de ces travaux est qu'en faisant varier la longueur d'onde du laser, et donc la position de la bande G des nanotubes, on constate que l'intensité du pic Raman varie. Cette évolution est représentée sur la cartographie Raman figure 3.20, où l'on constate que le maximum d'intensité du pic Raman coïncide avec la longueur d'onde de résonance de la cavité H1 déterminée en photoluminescence (courbe blanche).

L'intérêt de l'approche par spectroscopie des modes de vibration de la bande G est qu'elle est indépendante de la chiralité des nanotubes étudiés. En effet, l'émission dans la bande G correspond au mode de vibration inhérent à la structure graphitique de base des nanotubes de carbone. Ce mode est donc présent à la même position pour tous les nanotubes, contrairement par exemple aux modes RBM dont la position dépend de la chiralité du nanotube considéré.

L'inconvénient de la structure étudiée ici est qu'elle présente une émission très proche de la bande interdite du silicium, ce qui est un frein à son utilisation couplée à des guides d'onde pour propager les photons Raman, car le silicium absorbe en partie la lumière à ces longueurs d'onde.

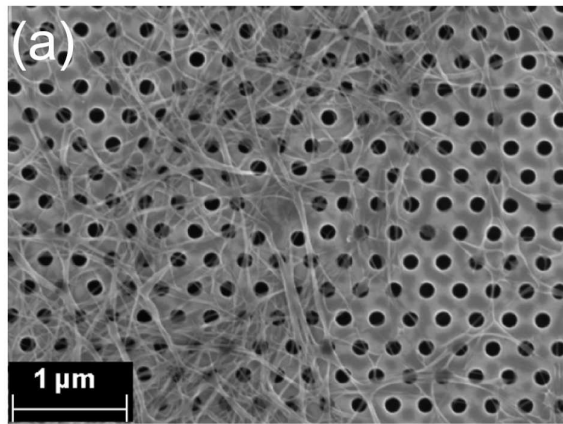


FIGURE 3.19 – Image obtenue en microscopie électronique à balayage de la cavité à cristal photonique après dépôt des nanotubes de carbone. On note que tant leur positionnement que leur orientation sont aléatoires sur le cristal [173].

Enfin, les derniers travaux publiés à ce jour sur l'intégration de nanotubes de carbone avec des cavités photoniques sur plateforme silicium portent sur les microdisques en silicium sur pilier de silice [174]. Dans ces travaux, des microdisques suspendus sur silice sont lithographiés puis gravés à l'acide fluorhydrique. Une étape supplémentaire de lithographie permet de former un catalyseur proche du microdisque. Un nanotube de carbone est alors synthétisé par CVD, de sorte qu'il se trouve suspendu entre le microdisque et le silicium qui n'a pas été lithographié, ainsi que représenté à la figure 3.21.

En focalisant un spot laser sur la section suspendue du nanotube de carbone, puis en faisant varier la longueur d'onde du laser, une cartographie d'excitation de photoluminescence, mesurée en champ lointain, a été réalisée permettant d'identifier la chiralité du nanotube de carbone : il s'agit du (10,8), dont les premières transitions excitoniques sont situées respectivement à 1425 nm et 857 nm.

L'intérêt de ces travaux réside dans la démonstration du couplage de la PL du nanotube de carbone avec les modes de galerie du disque. Pour ce faire, le spot laser est maintenu sur la section suspendue du nanotube tandis que la lumière est collectée à l'autre extrémité du disque, ainsi que représenté schématiquement à la figure 3.22. A cet endroit, le signal collecté met clairement en évidence un pic étroit surimposé à la PL du nanotube de carbone. Ce pic correspond au mode TE_{15} du microdisque, ainsi que confirmé par des simulations numériques. Les photons émis par le nanotube excitent donc ce mode de galerie, qui est observable même lorsque l'on ne se situe pas exactement au dessus du nanotube. Le facteur de qualité associé à ce pic est de l'ordre de 3000, bien que la mesure soit probablement limitée par la résolution du monochromateur.

Cependant, ainsi que nous l'avons évoqué précédemment, les résonateurs à microdisques sont difficilement couplables avec des guides d'onde, ce qui est un facteur limitant pour leur implémentation dans des circuits optiques. En effet, ici encore l'émission des nanotubes est collectée en champ lointain. Cette approche, bien qu'intéressante d'un point de vue scientifique, reste donc peu pratique dans le but de concevoir une source optique totalement intégrée à base de nanotubes de carbone.

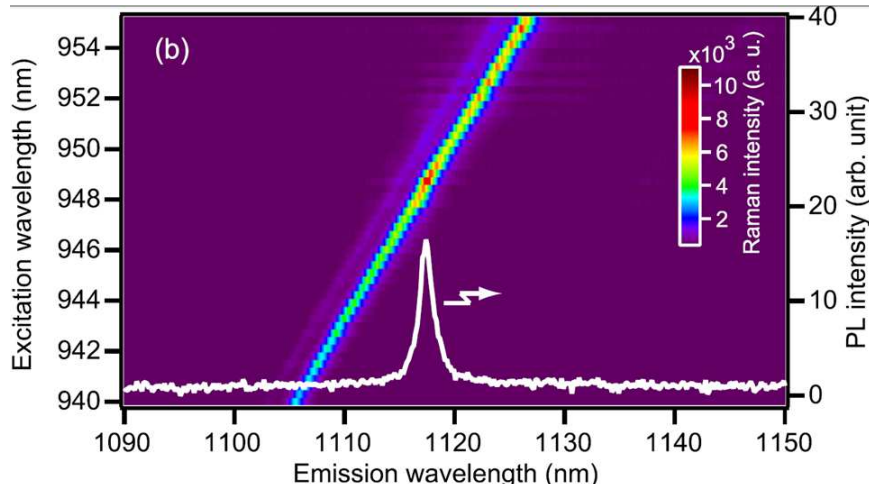


FIGURE 3.20 – Cartographie Raman de la bande G des nanotubes de carbone déposés sur la cavité H1 du cristal photonique. En fausses couleurs est représentée l’intensité de la bande G, et en blanc est surimposé le spectre de photoluminescence de la cavité. On constate un bon accord entre la position du pic de PL et du maximum d’intensité Raman [173].

3.2.3 Positionnement par rapport à l’état de l’art

Les différents travaux que nous venons d’aborder couvrent un éventail relativement large de possibilités d’intégration des nanotubes de carbone en microcavité, qu’elles soient en « espace libre » ou intégrées sur plateforme silicium. Afin de comprendre les choix de résonateurs retenus pour ces travaux de thèses, le lecteur est invité à garder en mémoire les éléments suivants.

Au commencement de ces travaux, aucune étude ne portait sur l’intégration de nanotubes de carbone en cavité SOI. Ce verrou devait impérativement être levé pour pouvoir envisager utiliser des nanotubes en photonique sur silicium, et nos travaux autant que ceux d’autres équipes concurrentes ont permis d’y parvenir simultanément. D’autre part, les différents travaux publiés intégrant des nanotubes en cavité photonique sur silicium ne proposaient en aucun cas de schéma d’intégration guide d’onde-cavité-SWNT, mais uniquement des cavités « micro-photoluminescence », ce qui est également une des pierres angulaire de la photonique des nanotubes de carbone sur silicium.

D’un point de vue du matériau, il faut noter que les travaux rapportés n’ont jamais employé un matériau d’une grande pureté optique tel que celui avec lequel nous avons choisi de travailler : des nanotubes extraits par le PFO. Ce matériau semble être le plus prometteur, en particulier pour la réalisation d’une source LASER intégrée sur silicium, puisqu’il a été démontré qu’il présentait du gain optique [4]. Enfin, l’approche la plus intéressante pour des applications des nanotubes de carbone en photonique est de travailler sur des ensembles de nanotubes et non un nanotube unique obtenu par croissance. La raison en est simple : la croissance des nanotubes n’étant pas maîtrisée, la chiralité obtenue est aléatoire et ne permet pas d’obtenir une grande reproductibilité, ce qui à l’inverse est le cas d’un matériau « extrait » dans lequel les chiralités présentes (et donc les longueurs d’onde de travail) sont bien maîtrisées. S’ajoute à cela la facilité du procédé de dépôt à partir d’une solution contenant un ensemble de nanotubes, tel que le spin

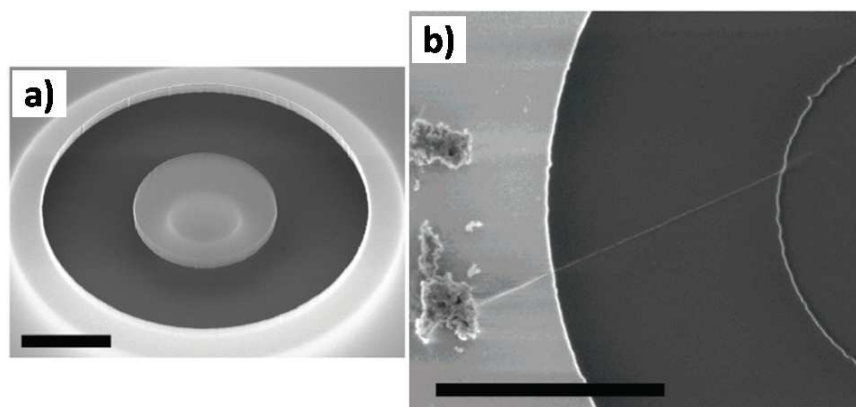


FIGURE 3.21 – Image obtenue en microscopie électronique à balayage du microdisque avant (a) et après croissance du nanotube de carbone (b). Le nanotube est suspendu entre le silicium non lithographié (à gauche) et le microdisque (à droite). La barre d'échelle représente $2 \mu\text{m}$ dans les deux cas. On remarque sur la gauche de la figure (b) la présence du catalyseur métallique, à partir duquel le nanotube de carbone a été synthétisé [174].

coating, plutôt que la croissance par une méthode de CVD qui nécessite un recuit haute température, souvent très contaminant et incompatible avec des procédés antérieurs. De plus, la présence de résidu métallique à proximité du résonateur, en raison de l'emploi de nanoparticules de catalyseur en cobalt, nickel etc., est encore une fois un frein à l'utilisation de la croissance de nanotubes pour l'intégration en cavité optique, puisque les particules métalliques constituent un canal de recombinaison non-radiatif.

Nous retiendrons donc les cavités suivantes pour ces travaux de thèse : tout d'abord, nous avons étudié l'intégration de nanotubes de carbone sur microdisque en silicium sur pied de silice. Ce type de résonateur est aisément conçu et fabriqué, ce qui en fait le candidat idéal pour une première démonstration. Néanmoins, son intégration avec des guides d'onde n'est pas aisé et nous avons étudié par la suite les cavités à miroir de Bragg. Ces cavités présentent l'avantage d'être parfaitement ajustables en termes de longueurs d'onde de résonance et de s'intégrer naturellement dans des guides d'onde. La recherche de cavités avec de meilleurs facteurs de qualité que les Fabry-Pérot à base de miroirs de Bragg nous a conduit étudier les résonateurs en anneau, dont les résonances multiples constituent un atout pour la caractérisation. Ils permettent en effet d'obtenir plus facilement des résonances au voisinage du maximum d'émission des différentes chiralités de tubes. Enfin, l'intégration de nanotubes de carbone sur cavité à cristaux photoniques 2D sera étudiée. Ces cavités sont probablement les résonateurs ultimes, présentant à la fois des facteurs de qualité très importants et un très faible volume modal.

3.3 Conclusion

Nous avons vu au cours de ce chapitre qu'il existait un grand nombre de cavités photoniques intégrables sur plateforme silicium. Chacune de ces cavités présente des caractéristiques distinctes, en termes de position des résonances, de facteur de qualité, de volume modal, d'intégrabilité, etc. Pour des applications en photonique silicium, et no-

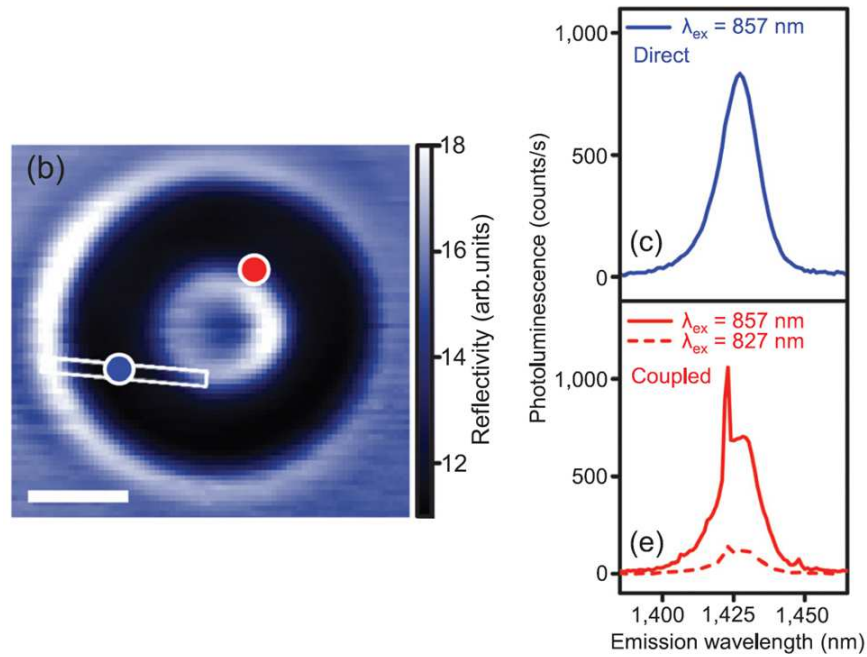


FIGURE 3.22 – A gauche : réflectométrie du microdisque étudié. La position du nanotube de carbone est schématisé par l’encadré blanc. Les deux ronds de couleurs représentent les différentes positions où sont mesurés les spectres de PL à droite. La barre d’échelle représente $2 \mu\text{m}$. A droite : en bleu, PL collectée avec le spot d’excitation et l’objectif au-dessus du nanotube de carbone, en rouge PL collectée avec l’excitation au même endroit et l’objectif de collecte au point rouge sur la figure de gauche [174].

tamment pour la réalisation d’une source laser, ce sont ces cavités intégrées qui sont les plus indiquées.

D’autre part, les nanotubes de carbone ont été intégrés par différentes équipes tant dans des cavités en espace libre, de type Fabry-Pérot, que dans des cavités intégrées sur silicium. Cependant, aucun des schémas d’intégration proposés ne met en oeuvre un couplage complet entre nanotubes, cavité et guide d’onde pour les communications optiques sur puce. Nos travaux se concentreront logiquement sur ce point, par l’étude de quatre types de cavités photoniques différentes sur silicium, dont trois directement intégrables avec des guides d’onde pour la réalisation de sources optiques à base de nanotubes de carbone.

Chapitre 4

Spectroscopie transitoire des nanotubes de carbone : expériences de pompe-sonde

La démonstration du gain optique dans les nanotubes de carbone [4] a mis en évidence l'influence des paramètres de centrifugation dans l'obtention d'un effet d'amplification optique dans ce matériau. Néanmoins, à ce jour aucune explication n'a été apportée à cet effet de la centrifugation. Nous avons choisi d'étudier les dynamiques excitoniques dans les nanotubes de carbone afin de mieux comprendre le rôle de la centrifugation sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone et dans l'apparition du gain optique dans les nanotubes. Une telle étude peut être menée par spectroscopie pompe-sonde. Nous avons pour cela travaillé en collaboration avec Christophe Voisin et Benjamin Langlois du Laboratoire Pierre Aigrin, à l'ENS Ulm, ainsi que Jean-Sébastien Lauret, du laboratoire Aimé Cotton, à l'Université Paris-Sud.

Nous verrons dans ce chapitre qu'il est possible, en fonction du modèle retenu, d'interpréter les dynamiques excitoniques en termes de temps de vie des excitons dans les nanotubes de carbone. Nous étudierons alors l'influence des paramètres de centrifugation sur les temps de vie des excitons et proposerons une interprétation de cette observation en termes de densité de défauts dans les nanotubes.

4.1 Présentation de la méthode

4.1.1 Principe de la mesure

La spectroscopie pompe-sonde est une méthode de spectroscopie transitoire permettant de sonder les dynamiques excitoniques dans les nanotubes de carbone. Cette méthode de spectroscopie repose sur l'emploi de deux faisceaux : un premier est dit faisceau de « pompe », le second faisceau de « sonde ». Dans les deux cas, les faisceaux employés sont issus d'une source pulsée et présentent des impulsions courtes, de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Le faisceau de pompe permet d'exciter les nanotubes de carbone à hauteur de leur seconde transition excitonique E_{22} . Ce faisceau est intense, de sorte que le matériau est « blanchi », c'est-à-dire que l'on sature les niveaux excitoniques. Le faisceau de sonde traverse alors l'échantillon avec un retard temporel par rapport au faisceau de

pompe. La sonde est ajustée sur l'énergie de la transition E_{11} et permet ainsi de mesurer la transmission de l'échantillon après un temps t et donc d'avoir une information sur le dépeuplement du niveau excitonique sondé au cours du temps. Le transfert énergétique entre les deux niveaux excitoniques a lieu en $130 fs$ [175], ce qui est inférieur à la durée de nos impulsions ($\approx 200 fs$). Nous pourrions donc faire l'hypothèse que ce transfert a lieu de manière instantanée et que l'instant « zéro » en pompe-sonde (pompe et sonde arrivant sans retard sur l'échantillon) correspond bien à un niveau E_{11} peuplé en excitons.

L'information que l'on souhaite obtenir est sous la forme d'une transmission différentielle $\frac{\Delta T}{T_0}$. Le signal effectivement mesuré est l'intensité du faisceau de sonde après traversée de l'échantillon, ce dernier ayant été préalablement excité par le faisceau de pompe. Cette intensité, notée I , est comparée à l'intensité I_0 du faisceau de sonde transmise en l'absence de faisceau de pompe. La transmission T de l'échantillon est définie comme étant le rapport des intensités I avec et sans échantillon :

$$T = \frac{I \text{ (avec pompe et échantillon)}}{I \text{ (avec pompe, sans échantillon)}} \quad (4.1)$$

De même, on définit la transmission de référence T_0 comme étant le rapport des intensités I avec et sans échantillon, en l'absence du faisceau de pompe :

$$T_0 = \frac{I \text{ (sans pompe, avec échantillon)}}{I \text{ (sans pompe, sans échantillon)}} \quad (4.2)$$

La transmission différentielle de l'échantillon est alors :

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{T - T_0}{T_0} = \frac{\frac{I \text{ (avec pompe et échantillon)}}{I \text{ (avec pompe, sans échantillon)}} - \frac{I \text{ (sans pompe, avec échantillon)}}{I \text{ (sans pompe, sans échantillon)}}}{\frac{I \text{ (sans pompe, avec échantillon)}}{I \text{ (sans pompe, sans échantillon)}}} = \frac{\Delta I}{I_0} \quad (4.3)$$

Cette équation permet de relier la transmission différentielle avec les signaux I mesurés.

Le banc de mesure de pompe-sonde est représenté schématiquement à la figure 4.1. Il est constitué d'une source impulsionnelle délivrant des impulsions femtosecondes à une cadence de 1 kHz. En sortie de la source impulsionnelle, le faisceau est divisé en deux de façon à mettre en forme les faisceaux de pompe et de sonde. Le faisceau de pompe est ajusté par effets non-linéaires pour pomper les nanotubes sur leur transition E_{22} , celui de sonde est ajusté sur la transition E_{11} des nanotubes étudiés. Le schéma de pompage est rappelé sur le diagramme excitonique de la figure 4.2. Les deux faisceaux étant polychromatiques, un filtrage spectral est appliqué afin de sélectionner les longueurs d'onde d'intérêt.

Le décalage temporel entre les impulsions de pompe et de sonde est obtenu grâce à une ligne à retard placée sur le chemin de la sonde. Cette ligne est constituée d'un coin de cube monté sur une platine motorisée. En déplaçant la platine, le chemin parcouru dans l'air par le faisceau de sonde est ajusté, ce qui permet de moduler l'instant d'arrivée de l'impulsion sonde. Pour des raisons pratiques, l'intervalle temporel d'étude sera découpé en 3 sous-intervalles : un premier intervalle de 0 à 4 ps dans lequel le pas d'acquisition est de 50 fs, un second intervalle de 4 à 35 ps avec un pas de 500 fs et un dernier intervalle de 35 jusqu'à 600 ps avec un pas de 1 ps.

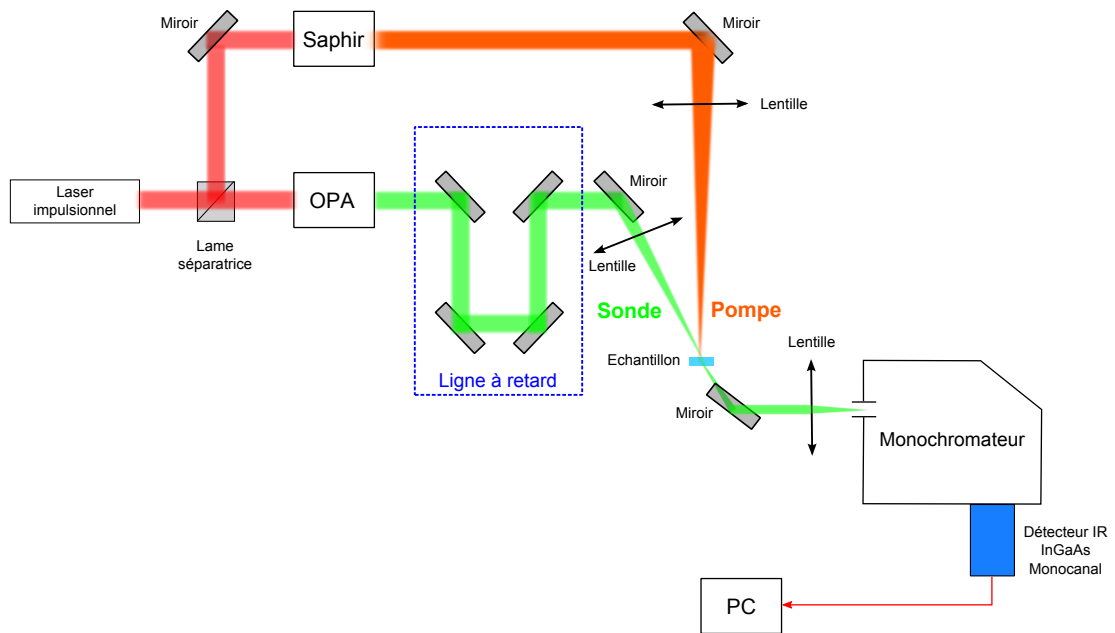


FIGURE 4.1 – Représentation schématique du banc de pompe-sonde employé au LPA. Le laser impulsionnel délivre des impulsions femtosecondes ($\approx 200 fs$) à une cadence de $1 kHz$. Le faisceau est séparé en deux, l'un servant de pompe, l'autre de sonde. Une ligne à retard placée sur le trajet du faisceau de sonde permet de décaler temporellement la sonde par rapport à la pompe. Les faisceaux de pompe et sonde sont ensuite focalisés sur le même point de l'échantillon. La transmission différentielle est par la suite analysée au moyen d'un monochromateur et d'un détecteur InGaAs monocanal.

L'acquisition des signaux se fait au moyen d'un spectromètre diffractif HR320 de Jobin-Yvon et d'un détecteur InGaAs monocanal refroidi par Pelletier. Les signaux sont mesurés au moyen d'une détection synchrone (*Lock-In Amplifier*).

Sur la figure 4.3 est représenté un exemple de spectre obtenu en pompe-sonde sur une couche de nanotubes de carbone. On note que la transmission différentielle est nulle dans les premiers instants (la pompe arrive après la sonde) puis croît rapidement. La transmission décroît ensuite progressivement, alors que la sonde arrive à des instants de plus en plus éloignés de la pompe. Ainsi que nous l'avons mentionné en début de cette partie, la décroissance progressive de la transmission nous renseigne sur la vitesse à laquelle est dépeuplé le niveau excitonique sondé. La quantification de cette rapidité de recombinaison excitonique requiert un modèle physique permettant l'interprétation des spectres de pompe-sonde.

Le modèle que nous avons retenu pour l'ajustement des signaux de pompe-sonde est un modèle de données en double exponentielle [59,176]. Ce modèle décrit la dynamique de relaxation des excitons comme la résultante de deux mécanismes, l'un « rapide » de l'ordre de la dizaine de picosecondes, l'autre « lent » de l'ordre de la centaine de picosecondes. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$N(t) = C \cdot e^{-t/\tau_A} + (1 - C) \cdot e^{-t/\tau_B} \quad (4.4)$$

avec τ_A, τ_B les deux temps de vie excitoniques (ici, $\tau_A \leq \tau_B$) et C décrit la prédominance, en amplitude, de la composante rapide.

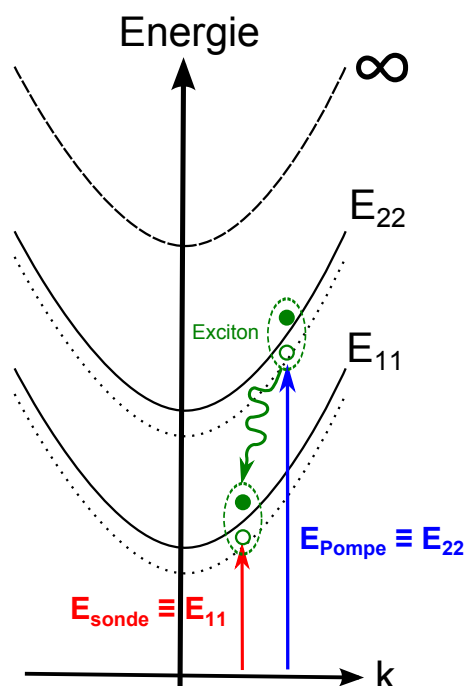


FIGURE 4.2 – Diagramme excitonique des nanotubes de carbone permettant de visualiser les énergies de pompe et sonde. Le faisceau de pompe est accordé en énergie avec la transition excitonique E_{22} des nanotubes, le faisceau de sonde est accordé avec la transition E_{11} . Après pompage de l'exciton sur la E_{22} , celui-ci relaxe rapidement (≈ 130 fs) vers le niveau E_{11} . Le faisceau de sonde génère des excitons sur la E_{11} . En fonction du remplissage préalable de ce niveau, plus ou moins de l'intensité de sonde est absorbée par les nanotubes.

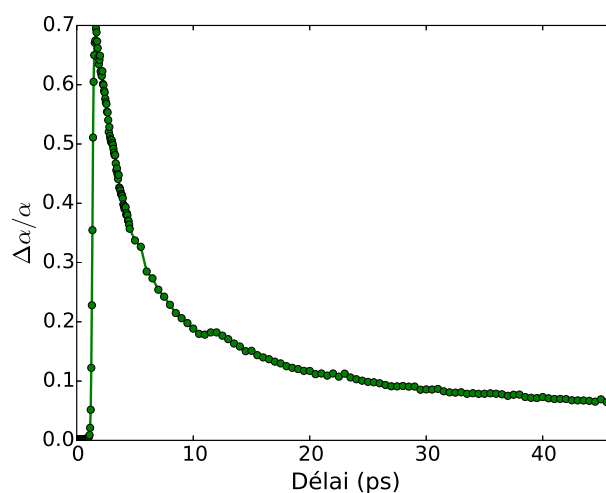


FIGURE 4.3 – Absorption différentielle d'un échantillon de nanotubes de carbone enrobés dans le PFO, après ultrasonication (15 min) et ultracentrifugation (200 kG 2 h).

Deux mécanismes ont été proposés [177] pour interpréter la première composante, qui est synonyme de recombinaisons non-radiatives. Ces mécanismes sont représentés schématiquement sur la figure 4.4.

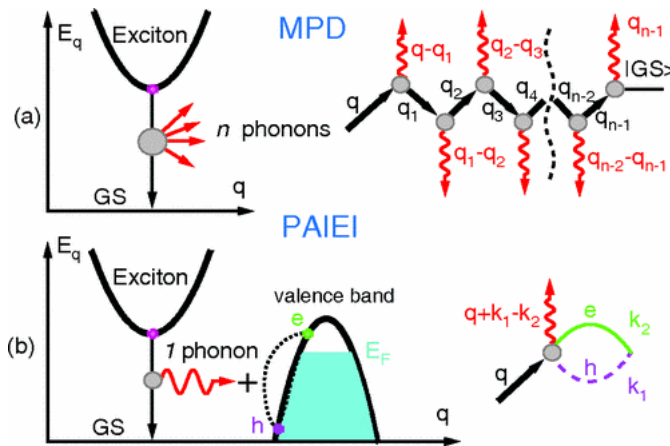


FIGURE 4.4 – Processus de recombinaisons non-radiatifs dans les nanotubes de carbone : (a) *Multiple Phonon Decay* et (b) *Phonon Assisted Indirect Exciton Ionization* [177].

Ces deux mécanismes peuvent être résumés ainsi : dans le premier cas (MPD), il s'agit d'une recombinaison à plusieurs phonons d'un exciton localisé, c'est à dire qu'un grand nombre de phonons se répartissent progressivement la totalité de l'énergie de l'exciton. Dans le second cas (PAIEI), il s'agit d'un processus d'ionisation de l'exciton assisté par phonon, ce dernier étant créé par la présence de porteurs libres dans le nanotube. En d'autres termes, un nanotube dopé P (ce qui est le cas de nos nanotubes exposés à l'air) a un niveau de Fermi situé dans la bande de valence. Un exciton peut exciter un phonon, ce dernier excitant par la suite une paire électron-trou dans la bande de valence, l'électron étant promu au dessus du niveau de Fermi mais ne quittant pas la bande de valence. Dans les deux cas, MPD et PAIEI, la présence de défauts dans les nanotubes devrait accélérer ce processus (donc réduire τ_A). La seconde composante, plus lente, est liée aux recombinaisons radiatives des excitons dans les nanotubes de carbone.

4.1.2 Echantillons étudiés

Dans le but, mentionné en introduction de ce chapitre, d'étudier l'influence des paramètres de centrifugation sur les temps de vie des excitons dans les nanotubes et leurs propriétés de diffusion, nous avons réalisé et caractérisé un certain nombre d'échantillons de nanotubes de carbone enrobés dans le PFO. Nous avons choisi d'étudier un échantillon dispersé par ultrasons (15 min) et non centrifugé, que nous appellerons « Brut », un échantillon faiblement centrifugé à 10 kG pendant 15 min « Faible-G », un échantillon moyennement centrifugé à 150 kG pendant 1 h « Moyen-G » et enfin un échantillon fortement centrifugé à 200 kG pendant 2 h « Fort-G ». Ce dernier échantillon a été centrifugé dans des conditions similaires à celui ayant permis la démonstration du gain optique [4]. Par ailleurs, une solution de nanotubes très fortement soniqués (1h30) et faiblement centrifugés (10 kG 15 min, « Faible-G+ ») a été fabriquée, dans le but d'étudier l'influence des défauts sur les temps de vie excitoniques dans les nanotubes. Les échantillons de nanotubes sont réalisés par *drop-casting* sur quartz de 100 μL des solutions précédemment évoquées. Enfin, une référence fabriquée dans des conditions similaires est obtenue en employant du PFO seul, sans nanotubes de carbone.

Un spectre de photoluminescence de deux des échantillons de nanotubes de carbone

déposés sur quartz est représenté à la figure 4.5. Les dépôts sont réalisés respectivement à partir de la solution $10\text{ kG } 15\text{ min}$ et de la solution $200\text{ kG } 2\text{ h}$, ainsi que le spectre de l'échantillon de référence constitué de PFO sans nanotubes. Ces spectres correspondent à la photoluminescence émise par les nanotubes lorsqu'ils sont excités par une source laser à 734 nm . On remarque que si l'intensité des pics est modulée par la centrifugation en raison de la sélection opérée par le PFO [141], la position des pics est inchangée. Cela signifie que les transitions excitoniques, pour une espèce de nanotubes donnée, s'opèrent toujours aux mêmes énergies entre les différents échantillons.

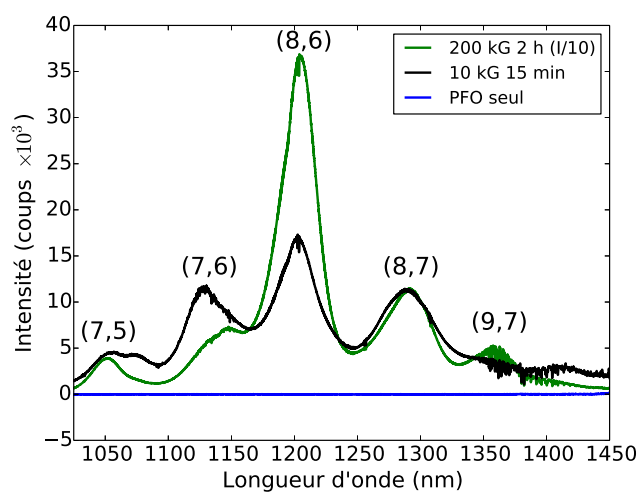


FIGURE 4.5 – Spectres de photoluminescence de deux échantillons de nanotubes de carbone déposés sur quartz : en noir, le $10\text{ kG } 15\text{ min}$ et en vert le $200\text{ kG } 2\text{ h}$. Le spectre bleu correspond au signal du PFO sans nanotubes de carbone. L'intensité de PL de l'échantillon de nanotubes centrifugés à 200 kG a été divisée par 10 pour faciliter la comparaison des deux spectres avec nanotubes.

Les pics de photoluminescence de ces spectres peuvent être attribués à 5 chiralités de nanotubes. De gauche à droite, nous avons les nanotubes (7,5), (7,6), (8,6), (8,7) et (9,7). Pour cette étude, nous nous sommes concentrés sur le nanotube présentant la plus grande intensité de photoluminescence, à savoir le nanotube (8,6) dont les transitions excitoniques sont situées à $E_{11} = 1200\text{ nm}$ et $E_{22} = 735\text{ nm}$ sur quartz. Ce sont donc ces longueurs d'onde qui seront celles de nos faisceaux de sonde et de pompe, respectivement. D'autre part, l'expérience de contrôle nous permet de nous assurer que le PFO ne perturbe pas les signaux de photoluminescence issus des nanotubes aux longueurs d'onde d'étude.

Un point important qu'il convient de rappeler est que les échantillons étudiés sont composés d'un ensemble de nanotubes de carbone : les mesures effectuées sont donc à interpréter d'un point de vue statistique sur les propriétés des nanotubes sondés.

4.2 Mesures de transmission différentielle : dynamiques excitoniques

La première expérience de pompe-sonde consiste à vérifier que le PFO n'influe pas sur les signaux excitoniques mesurés. Pour ce faire, nous avons mesuré une dynamique

excitonique sur l'échantillon de PFO sans nanotubes, déposé sur quartz. La dynamique ainsi obtenue est tracée à la figure 4.6. On constate que le signal observé est composé uniquement de bruit, dont la valeur moyenne est nulle. Nous pouvons donc affirmer que dans la suite, les signaux étudiés ont pour origine les excitons dans les nanotubes de carbone. En particulier, le PFO possède une transition optique dans l'ultraviolet, comprise entre 350 et 430 nm selon sa conformation. Cette expérience nous permet de vérifier qu'il n'y a pas de processus d'absorption à deux photons dans les conditions de nos expériences.

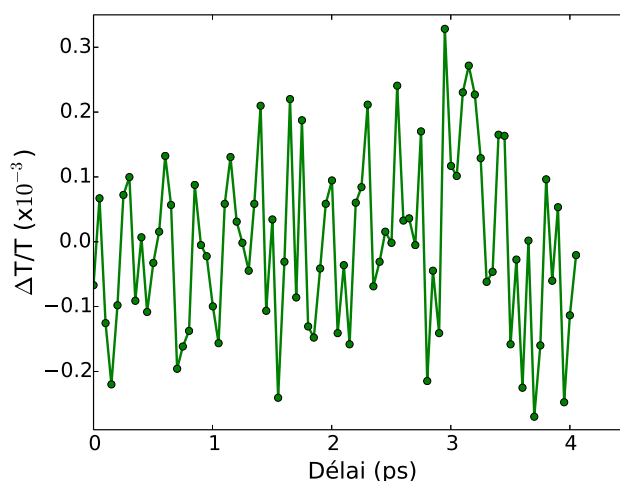


FIGURE 4.6 – Transmission différentielle de l'échantillon composé de PFO sans nanotubes, pour $\lambda_{sonde} = 1200 \text{ nm}$ et $\lambda_{pompe} = 735 \text{ nm}$. Le signal observé correspond au bruit de mesure, ce qui nous permet d'affirmer que le polymère n'influence pas les signaux de pompe-sonde des nanotubes dans la gamme spectrale étudiée.

La figure 4.7 présente les dynamiques excitoniques aux temps courts, c'est-à-dire sur les 3 premières ps , des différents échantillons réalisés. Les spectres ont été normalisés par leur *maximum* respectif, ce qui facilite la comparaison pour chaque expérience de l'évolution de la population excitonique. Notons que les instants initiaux des spectres sont de plus modifiés, c'est-à-dire que les débuts de chaque spectre sont repositionnés temporellement pour faire concorder les instants de montée.

Nous observons sur ces différentes données que la pente de la décroissance est affectée par les paramètres de centrifugation. Il y a donc bien, qualitativement, une corrélation entre temps de vie des excitons dans les nanotubes de carbone enrobés dans le PFO et paramètres d'ultracentrifugation. Nous observons également une différence de temps de montée et des palliers de saturation que nous ne sommes pas en mesure d'expliquer à l'heure actuelle.

Afin de quantifier l'évolution des temps de vie excitoniques avec les paramètres de centrifugation, nous avons ajusté les différentes données, enregistrées pour des retards pompe-sonde allant jusqu'à 400 ps , avec le modèle en double exponentielle. Sur la figure 4.8 est représenté un exemple d'ajustement pour les données de l'échantillon centrifugé à 10 kG pendant 15 min .

De l'ajustement ci-dessus, nous avons extrait $\tau_1 \approx 2.7 \text{ ps}$ et $\tau_2 \approx 129.3 \text{ ps}$. L'ensemble des valeurs obtenues par ajustement sont rapportées dans le tableau 4.1 ci-dessous.

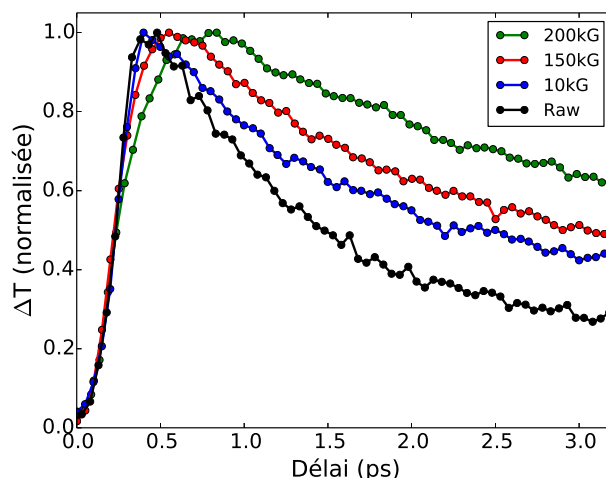


FIGURE 4.7 – Comparaison de la transmission normalisée pour des dépôts de nanotubes centrifugés dans des conditions différentes, aux temps courts ($\lambda_{sonde} = 1200 \text{ nm}$ et $\lambda_{pompe} = 735 \text{ nm}$). On remarque immédiatement la différence de pente des différents signaux, qui traduit la différence de temps de vie des excitons dans les nanotubes en fonction des paramètres de centrifugation.

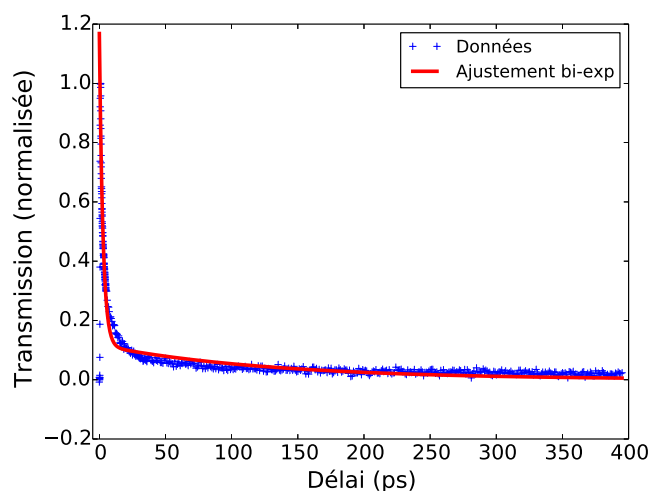


FIGURE 4.8 – Ajustement en double exponentielle des données de pompe-sonde pour un échantillon centrifugé à 10 kG pendant 15 min , avec $\lambda_{sonde} = 1200 \text{ nm}$ et $\lambda_{pompe} = 735 \text{ nm}$. Les points correspondant aux données sont représentés en bleu et le résultat de l'ajustement en rouge. De cet ajustement, nous pouvons extraire les temps de vie des excitons τ_1 et τ_2 .

Si les premiers temps de vie semblent évoluer avec le paramètre de centrifugation, le comportement des seconds ne permet pas de conclure à une corrélation entre temps de vie et paramètres de centrifugation. Néanmoins, nous pouvons nuancer les valeurs de ces seconds temps de vie : en effet, les mesures sont effectuées sur des temps de 400 ps , or pour résoudre un temps de vie de l'ordre de 150 ps cette valeur peut sembler insuffisante. Nous avons pu constater sur les données de l'échantillon Raw qu'en prenant en compte des

Echantillon	$\tau_1(ps)$	$\tau_2(ps)$
Brut	1.59 ± 0.02	155.5 ± 6.1
Faible-G	2.69 ± 0.05	129.3 ± 6.1
Moyen-G	3.37 ± 0.05	151.2 ± 6.0
Fort-G	4.96 ± 0.07	146.9 ± 4.7

TABLE 4.1 – Paramètres extraits des ajustements des données de pompe-sonde pour des échantillons de nanotubes présentant différents degrés de centrifugation.

temps allant jusqu'à 600 *ps*, nous trouvons $\tau_1 \approx 1.7$ *ps* et $\tau_2 \approx 243.3$ *ps*. Si la variation sur τ_1 est raisonnable, celle sur τ_2 indique une sous-évaluation de cette constante de temps.

D'autre part, le modèle choisi semble mal ajuster les données pour des temps proches de 10 *ps*, puis pour les temps très longs, au delà de 300 *ps*. La qualité de ce modèle est donc discutable pour l'interprétation des signaux observés dans nos échantillons.

Les valeurs de temps de vie mesurées sont à comparer à celles disponibles dans la bibliographie pour des nanotubes enrobés dans le PFO [176] : pour des paramètres de centrifugation relativement proches de notre échantillon 10 *kG* 15 *min* (13 *kG*, 5 *min* dans la référence [176]), les valeurs rapportées par les auteurs sont de l'ordre de $\tau_1 \approx 45$ *ps* et $\tau_2 \approx 200$ *ps*. Les deux temps de vie mesurés dans notre étude (cf. tableau 4.1) sont donc largement inférieurs à ceux rapportés par les auteurs. Une explication plausible tient au fait que les auteurs ont mesuré ces temps de vie en solution et non en phase solide, comme c'est le cas dans notre étude. La différence d'environnement diélectrique mais aussi l'éventuelle présence de contrainte dans le film peuvent expliquer ces diminutions de temps de vie. Une autre piste d'explication proviendrait d'une trop grande différence de fluence de pompe entre les deux expériences : il est possible que dans notre cas, l'annihilation exciton-exciton (AEE, voir partie 2.1.3) domine les recombinaisons non-radiatives dans les nanotubes de carbone. En effet, à forte fluence de pompe la densité d'excitons photogénérés augmente dans le nanotube, donc la probabilité de recombinaisons non-radiatives par effet Auger augmente, ce qui implique une diminution des temps de vie des excitons.

Nous avons donc fait varier la puissance de pompe sur l'échantillon 200 *kG* 2 *h*, qui est celui pour lequel les signaux pompe-sonde possèdent le meilleur rapport signal à bruit. Les différents spectres obtenus sont tracés à la figure 4.9(a) en transmission différentielle : nous avons choisi une échelle logarithmique afin de permettre leur comparaison. A la figure (b), les deux puissances extrêmes sont tracées en transmission normalisée, afin de comparer plus efficacement les pentes.

Ces différents spectres indiquent que les dynamiques excitoniques sont les mêmes, quelle que soit la puissance de pompe employée ici. Nous pouvons donc exclure l'hypothèse précédente, selon laquelle les différences de temps de vie seraient dues à un effet d'AEE. Ainsi, les différences de temps de vie observées entre les expériences rapportés dans la référence [176] et nos expériences semblent inhérentes au changement d'environnement diélectrique. Il est en effet connu que l'environnement diélectrique influe fortement sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone, et donc sur leurs temps de vie excitoniques [59]. Ce type de constatation n'a cependant jamais été rapportée pour des nanotubes encapsulés dans le PFO. Nos mesures effectuées en phase solide pourraient ainsi être complétées par des mesures en phase liquide, afin d'étudier l'influence de l'environnement diélectrique sur les temps de vie excitoniques de nanotubes encapsulés dans le PFO.

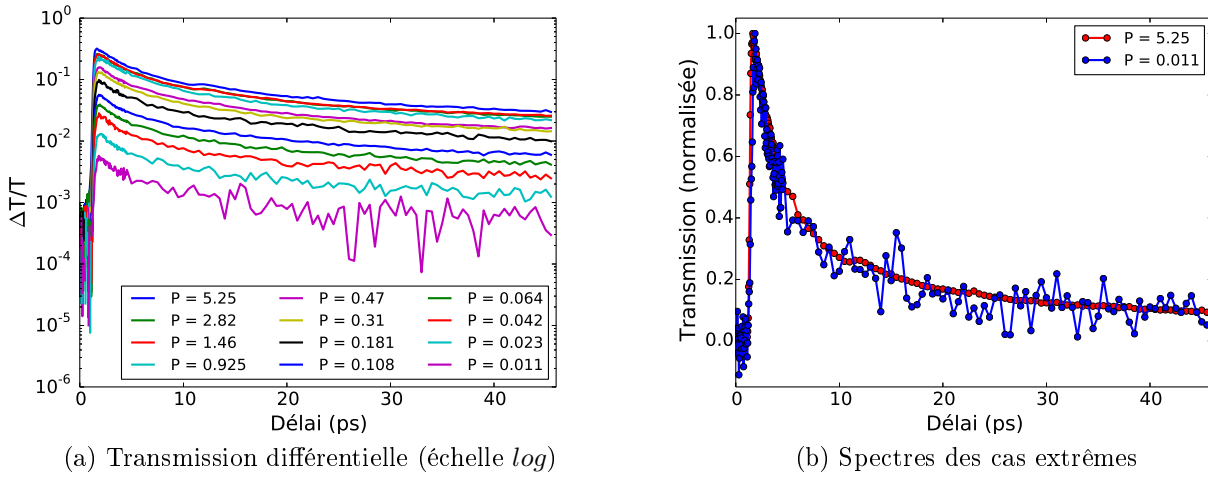


FIGURE 4.9 – Transmission différentielle d’une couche de nanotubes centrifugés à 200 kG pendant 2 h ($\lambda_{sonde} = 1200$ nm et $\lambda_{pompe} = 735$ nm). Les différentes puissances ayant servi à réaliser les spectres sont indiquées dans la légende de la figure (a), en mW . La figure (b) reprend, en transmission normalisée, les spectres correspondant aux valeurs extrêmes de puissance utilisées : $P = 5.25$ mW et $P = 11$ μW .

Enfin, nous avons recherché une différence dans les signaux de pompe-sonde entre deux échantillons ayant des taux de défauts plus importants. Pour ce faire, nous avons choisi de soniquer plus extensivement un échantillon de nanotubes de carbone : au lieu des 15 min habituelles, nous avons poussé le temps de sonication à 1 h 30. La sonication étant connue pour fracturer les nanotubes [130], la densité de défauts devrait être augmentée dans nos nanotubes. Les nanotubes ainsi soniqués ont de plus été centrifugés ultérieurement à 10 kG pendant 15 min .

A la figure 4.10 sont tracées les dynamiques excitoniques pour deux échantillons centrifugés dans les mêmes conditions, mais soniqués soit 15 min (en bleu), soit 1 h 30 (en vert). Pour comparer aisément les pentes, les dynamiques ont été tracées en transmission normalisée et les zéros « recallés ».

On ne note pas de différence significative de durée de vie excitonique entre les deux échantillons étudiés. On remarque tout de même que le spectre correspondant à la plus forte sonication semble légèrement plus bruité. Nous attribuons cette différence à la puissance de pompe plus faible disponible pour cette expérience par rapport à la précédente.

Trois hypothèses se détachent de l’analyse de ces résultats. La première est que la présence de défauts n’influe que très peu sur les dynamiques excitoniques, cependant une telle hypothèse est contre-intuitive et à l’encontre des résultats rapportés dans la littérature [178], aussi nous pouvons la rejeter. La seconde explication serait que la longueur de diffusion des nanotubes est faible devant la densité de défauts : une analyse en spectroscopie Raman de la densité de défauts serait alors nécessaire pour confirmer cette hypothèse. Enfin, nous pouvons également supposer que notre échantillon ne contenait finalement pas plus de défauts après la sonication longue que celui à sonication courte : en effet, la centrifugation ayant eu lieu après la sonication, celle-ci peut avoir sélectionné des nanotubes présentant peu de défauts. Encore une fois, une analyse en spectroscopie Raman de la bande de défauts dans les nanotubes permettrait de trancher.

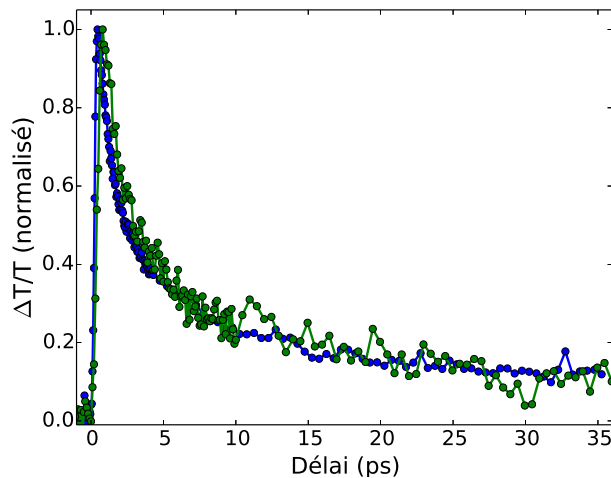


FIGURE 4.10 – Transmission différentielle (normalisée) de deux échantillons de même centrifugation mais de sonication différente : en bleu, une sonication de 15 min (paramètres habituels) et en vert, une sonication de 1h30 ($\lambda_{sonde} = 1200 \text{ nm}$ et $\lambda_{pompe} = 735 \text{ nm}$).

4.3 Conclusion

Le modèle d'interprétation des signaux de pompe-sonde que nous avons retenu indiquait que, quelle que soit l'hypothèse sur l'origine du premier mécanisme de recombinaisons non-radiatives, le premier temps de vie devait être sensible au taux de défauts dans les nanotubes. Nous avons vu que la centrifugation semble effectivement influencer sur la dynamique rapide, ce que l'on pourrait relier à une diminution de la densité de défauts dans les nanotubes étudiés. Par ailleurs, il est en l'état impossible de conclure à une influence de la centrifugation sur la dynamique radiative (seconde dynamique, lente). Pour compléter nos mesures et confirmer ces observations, une analyse de la densité de défauts en spectroscopie de diffusion Raman serait souhaitable.

Nous avons vu que les temps de vie de luminescence étaient difficiles à résoudre par spectroscopie pompe-sonde. Il serait alors utile d'étudier l'évolution de ces temps de vie par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps. D'autre part, des mesures en phase liquide seraient intéressantes dans le but d'étudier l'influence de l'environnement diélectrique sur les temps de vie excitoniques de nanotubes encapsulés dans le PFO. Corréliées à des mesures sur d'autres polymères, ces expériences permettraient de mieux comprendre l'impact du PFO sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone.

Ces différentes informations, à savoir une confirmation de l'influence de la centrifugation en termes de défauts dans les nanotubes de carbone et une étude des temps de vie de luminescence, peuvent apporter un éclairage nouveau sur le processus physique de sélection des nanotubes par le PFO. Si de plus les temps de vie de luminescence peuvent être reliés à une diminution des densités de défauts, cette information constituerait une piste intéressante de compréhension de l'apparition de gain optique dans les nanotubes de carbone à forte centrifugation.

Chapitre 5

Les s-SWNT en photonique silicium : intégration sur guide d'onde

La méthode de couplage entre guides d'onde et nanotubes de carbone présente des spécificités qu'il convient d'expliciter dans ce chapitre. Nous détaillerons les principales contraintes de conception des structures photoniques en vue de l'intégration de nanotubes, puis nous détaillerons les procédés technologiques mis en oeuvre pour la fabrication des puces photoniques. Enfin, nous nous intéresserons à la photoluminescence des nanotubes, laquelle peut être mesurée en sortie de guide d'onde. Nous tâcherons pour finir d'évaluer l'efficacité de couplage entre la photoluminescence des nanotubes et le mode optique du guide d'onde évanescent.

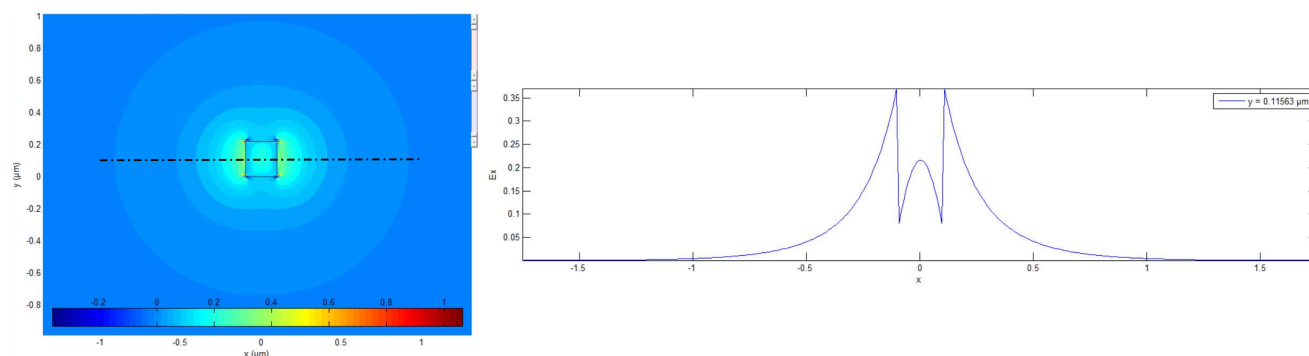
5.1 Conception des guides silicium

5.1.1 Couplage évanescent

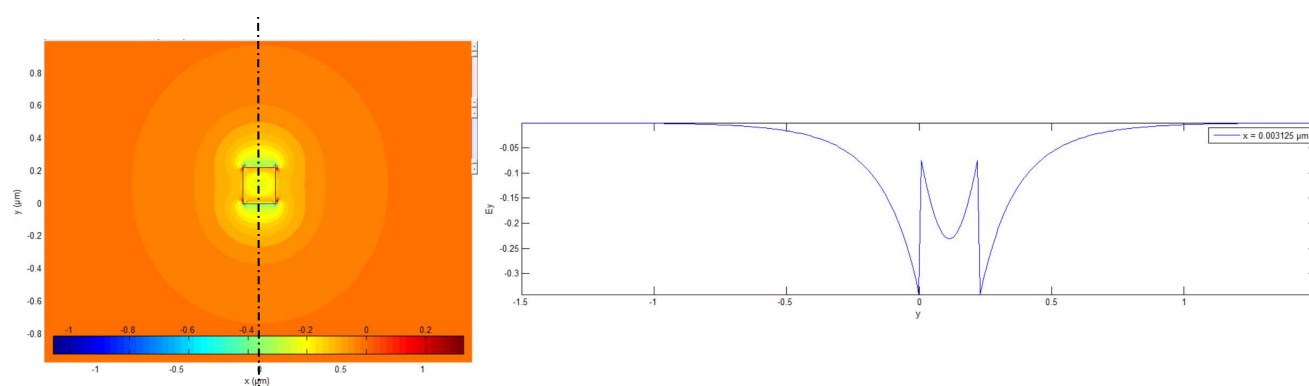
Nous avons vu dans la partie 1.2.3 que la propagation de lumière était rendue possible par l'emploi de guides d'onde en silicium. L'onde guidée s'accompagne de la présence d'une onde évanescente se propageant à l'extérieur du guide, avec une intensité décroissant exponentiellement à partir de la surface du guide. La présence de ces ondes évanescentes est illustrée à la figure 5.1, pour une polarisation TE et TM. Sur les coupes réalisées selon les pointillés noirs, le champ électromagnétique apparaît particulièrement intense à l'extérieur du guide (pointillés rouges) lorsque l'on réduit la largeur de celui-ci.

La conséquence de la présence de cette onde évanescente est qu'une partie du mode optique du guide d'onde interagit avec le milieu environnant le guide. Dès lors, on peut envisager le dépôt d'un matériau à la surface du guide d'onde et obtenir de la sorte un couplage entre les propriétés de la lumière dans le guide et les propriétés du matériau déposé.

Par retour inverse de la lumière, un dipôle émetteur placé dans le volume où se trouve le champ évanescent du guide d'onde peut coupler son émission sur le mode optique du guide. Le dipôle excite alors le mode guidé, en l'absence de source lumineuse préalable dans le guide d'onde. La lumière émise par le dipôle couplée dans le guide est alors confinée et guidée. On nomme ce type de couplage entre un dipôle et un guide d'onde un « couplage évanescent », puisqu'il se fait au moyen de l'onde évanescente existante avec



(a) Champ E_x pour une polarisation TE (à gauche) et profil de champ correspondant à la coupe suivant les pointillés noirs (à droite)



(b) Champ E_y pour une polarisation TM (à gauche) et profil de champ correspondant à la coupe suivant les pointillés noirs (à droite)

FIGURE 5.1 – Modes optiques (calculés à $\lambda = 1300 \text{ nm}$) et profils de champ permettant d'apprécier la présence d'une onde évanescente (pointillés rouges), à la fois en polarisation TE (a) et en polarisation TM (b).

le mode optique guidé.

C'est ce type de couplage que nous retiendrons pour l'interaction entre un guide d'onde en silicium et les nanotubes de carbone déposés à la surface de la structure. L'utilisation des nanotubes de carbone permet dès lors la fabrication de sources lumineuses intégrées sur silicium.

Nous avons également abordé la possibilité du guidage de la lumière dans des guides d'onde sur substrat SOI. Ce type de substrat est disponible commercialement avec des épaisseurs de silicium et de silice enterrés différentes. Les deux configurations disponibles à l'IEF sont les suivantes : $Si : 220 \text{ nm}/SiO_2 : 2 \mu\text{m}$ et $Si : 260 \text{ nm}/SiO_2 : 1 \mu\text{m}$. Les figures 5.2 (a) et 5.2 (b) présentent respectivement les indices effectifs calculés, par un solveur de mode, pour des guides d'onde réalisés sur substrat de 260 nm et 220 nm .

Dans le cadre de ces travaux de thèse, rappelons que nous concevons des guides évanescents propageant uniquement les modes fondamentaux, guides que l'on nommera « monomodes » par la suite. Les régions en bleu sur les deux graphiques sont donc à éviter puisqu'il s'y propage au moins un mode d'ordre supérieur. Les guides d'onde devront donc ne pas dépasser une largeur critique W_c , dont la valeur dépend du type de substrat SOI sélectionné.

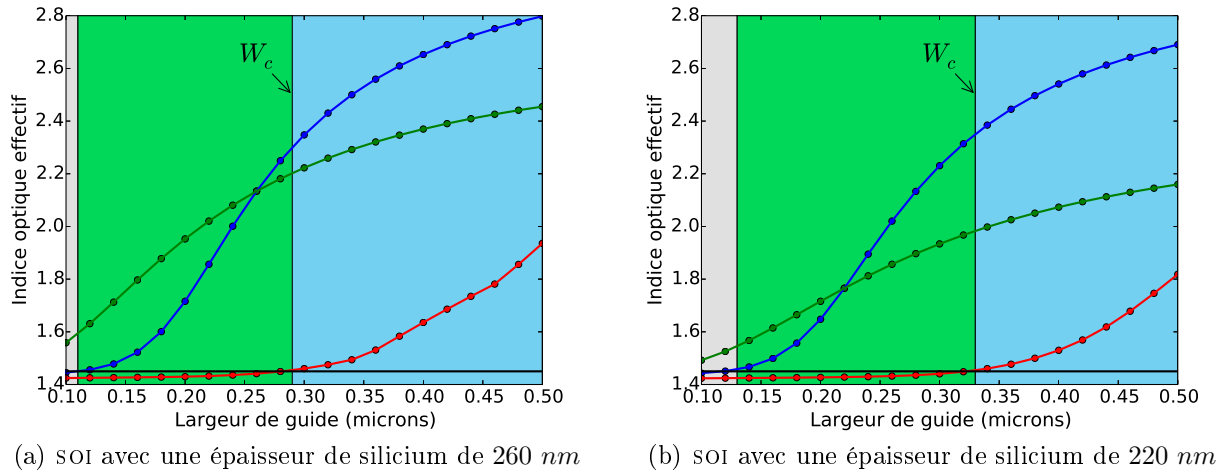


FIGURE 5.2 – Indice effectif d'un guide d'onde en silicium (calculé à $\lambda = 1300 \text{ nm}$) de hauteur 260 nm (a) et 220 nm (b) sur SOI. La courbe bleue représente le mode TE fondamental, la courbe verte le mode TM fondamental. La courbe rouge correspond au troisième mode, apparaissant pour des largeurs de guides plus grandes, de polarisation hybride TE/TM. Le domaine gris symbolise la région dans laquelle seul un des deux modes fondamentaux se propage (TM), le domaine vert la région où les deux polarisation fondamentales sont autorisées et le domaine bleu la région dans laquelle apparaît au moins un mode d'ordre supérieur.

D'autre part, les procédés technologiques induisent une rugosité inévitable à la surface des guides d'onde en silicium. Pour diminuer les pertes par diffusion, inhérentes à cette rugosité des guides, il est préférable de sélectionner des guides dont le mode optique est peu influencé par ces états de surface : cela peut être réalisé en choisissant des guides aussi larges que possible tout en restant monomode. Par cette méthode, on réduit le rapport $\Delta W/W$ où ΔW est la variation de largeur du guide induite par les procédés technologiques de fabrication. On constate immédiatement que les substrats de SOI de 220 nm permettent de relaxer cette condition par rapport aux substrats 260 nm, puisqu'ils sont monomodes jusqu'à $W_c \approx 340 \text{ nm}$ contre $W_c \approx 280 \text{ nm}$ pour les substrats 260 nm.

Enfin, les nanotubes de carbone constituent un matériau particulièrement absorbant. La conséquence pour la propagation de lumière dans un guide d'onde évanescent entouré d'un milieu contenant des nanotubes est que les pertes par absorption vont être particulièrement importantes. Il est donc préférable de limiter l'évanescence du mode pour réduire ces pertes par absorption, ce qui va dans le sens de la précédente contrainte de conception, à savoir la pertinence des guides permettant de maximiser la largeur tout en conservant leur caractère monomode.

Les éléments de conception présentés jusqu'ici concernent les structures interagissant avec les nanotubes de carbone. D'autres éléments de routage et de couplage doivent être ajoutés afin de faciliter la caractérisation des structures intégrant des nanotubes.

5.1.2 Conception des éléments passifs

La première des contraintes fortes pour la conception des structures est liée au banc de caractérisation : celui-ci permet l'injection de lumière dans les structures photoniques par la méthode de couplage par la tranche. Cette méthode est détaillée dans la partie 5.3.1. et nous noterons ici que nous utiliserons, pour ce couplage par la tranche, un guide d'accès « large » pour l'injection de lumière, de l'ordre de $W \approx 3 \mu m$.

Toutes les structures envisagées commencent par ce type de guide d'onde d'accès de grande largeur, or ceux-ci sont multimodes. Nous avons abordé dans la partie 1.2.3 la nécessité de s'affranchir des problèmes de dispersion modale et donc de ne sélectionner que les modes optiques fondamentaux. Il est donc crucial d'ajouter une section de guide d'onde monomode dans les structures conçues.

Le passage d'un guide d'onde d'accès de largeur $3 \mu m$ à un guide évanescent de largeur de l'ordre de $350 nm$ nécessite d'adapter le mode optique adiabatiquement. Cette adaptation s'effectue au moyen d'un *taper*, permettant la réduction progressive de la largeur du guide. Dans un cas général où l'on souhaite passer d'un guide de largeur W_1 à un guide de largeur W_2 , la longueur du *taper* L sera choisie de manière à se placer à angle faible. Nous retiendrons ainsi $\alpha \leq 0.5^\circ$ où α est l'angle du *taper*. Par le calcul, nous pouvons montrer que cela se traduit par :

$$L \approx 57.3 \cdot \Delta W \quad (5.1)$$

Les virages permettent de distribuer les signaux optiques mais aussi de désaligner l'entrée et la sortie de nos structures. De la sorte, la caractérisation des structures photoniques est facilitée car les modes guidés par le substrat (dits « modes de substrat ») et les modes de guide ne se trouveront physiquement pas à la même position en sortie de puce et pourront ainsi être séparés efficacement. Afin de limiter les pertes optiques dans un virage, celui-ci doit être de préférence monomode. Il faut cependant ne pas trop réduire sa largeur sous peine de pertes importantes liées à la présence d'une onde évanescente. L'optimum sera choisi de façon à conserver le caractère monomode du guide avec une largeur maximale aux alentours de $350 nm$ pour un substrat SOI de $220 nm$. Néanmoins, l'ajout de virages dans les structures photoniques induit des pertes légèrement plus élevées qu'une section équivalent de guide droit. Dans certains cas où les signaux recherchés seront particulièrement faibles, nous nous affranchirons de ces éléments afin de préserver le maximum de signal.

Une autre contrainte de conception provient du système de lithographie électronique en lui-même. Pour obtenir les meilleurs résultats sur le système NanoBeam NB4 disponible à l'IEF, la dimension du point de lithographie doit être de $5 nm$. Les champs d'écriture seront choisis à $300 \mu m$ pour le champ principal et $10 \mu m$ pour le champ d'écriture secondaire. La plus petite structure pouvant être fabriquée à partir de ce système de lithographie fait environ $40 nm$ de côté, en partie limitée par l'effet de la gravure.

Enfin, les paramètres de lithographie et de gravure ont été optimisés pour plusieurs résines électroniques. Notre choix se portera sur la ZEP520A de Dow Corning, qui est une résine électrosensible positive. Les motifs que l'on souhaite éliminer par gravure sont insolées avec cette résine : les guides d'onde sont alors fabriqués en éliminant une partie du silicium les entourant. La distance de « détournement » de ces guides est essentielle puisque les effets de proximité influent fortement sur la qualité de la lithographie électronique. Ainsi, nous retiendrons un détournement de $3 \mu m$ de chaque côté d'un guide d'onde, conduisant

à un facteur de correction des dimensions de 30 nm pour prendre en compte les effets liés à la sur-insolation. Cette sur-insolation permet en outre de s'affranchir des erreurs de raccord de champ du système de lithographie, qui sont inférieurs à 30 nm .

5.1.3 Contraintes de conception liées aux nanotubes de carbone

Une des particularités des nanotubes de carbone tient à l'effet d'antenne mentionné dans la partie 2.1.3. La conséquence est que le dipôle d'émission formé par un nanotube de carbone excité s'oriente le long de l'axe du nanotube. Si les nanotubes de carbone émettent des photons dans toutes les directions de l'espace, la polarisation d'émission est orientée le long de l'axe du nanotube. Il en va de même pour l'absorption des nanotubes de carbone.

Dans le cas de nanotubes de carbones non alignés à la surface d'un substrat, les orientations des nanotubes peuvent être considérées comme aléatoires. Bien que les nanotubes puissent être incurvés, pour des raisons de simplicité nous considérerons uniquement des nanotubes de carbone selon l'un des axes géométrique du système, toute autre orientation de nanotube pouvant être projetée sur une base orthonormée.

La disposition des nanotubes selon les axes du système est donc un élément important pour le couplage avec un guide d'onde. Les guides pouvant propager deux polarisations avec des profils spatiaux différents, TE et TM, toutes les orientations de nanotubes de carbone ne seront pas équivalentes pour le couplage. Les différentes situations envisageables sont représentées à la figure 5.3. Dans le cas où les nanotubes sont perpendiculaires au plan du substrat (a), les nanotubes peuvent coupler leur photoluminescence au mode TM du guide. Si les nanotubes sont dans le plan du substrat et perpendiculaires au guide (b), ils peuvent alors exciter le mode TE. Enfin, si les nanotubes sont dans le plan du substrat et parallèles au guide d'onde (c), leur polarisation d'émission se trouve dans le sens de la propagation de la lumière : ils n'excitent donc aucun mode optique du guide. Notons qu'en toute rigueur, les modes optiques sont *quasi* TE/TM, mais les composantes du champ selon l'axe de propagation possèdent une intensité beaucoup plus faible que celles perpendiculaires à l'axe de propagation, aussi nous pourrions les négliger dans la suite.

Lors d'un dépôt de type *drop-casting*, on peut considérer que toutes les orientations sont équiprobables (33% de chances), la couche formée étant d'épaisseur supérieure à la longueur moyenne des nanotubes. Dans le cas d'un dépôt par *spin-coating*, l'épaisseur de la couche formée est de $\approx 5nm$ et l'on peut raisonnablement considérer que les nanotubes sont dans le plan du substrat (50% de chances pour chacune des deux orientations dans le plan).

Une autre contrainte forte de conception de structures photoniques intégrant des nanotubes de carbone est liée à la forte absorption de ce matériau. Des nanotubes déposés sur l'ensemble d'un guide d'onde de plusieurs millimètres réabsorberaient l'intégralité de l'énergie propagée par l'onde située dans le guide et le signal lumineux ne serait pas observable en sortie de puce. Il est nécessaire de définir des zones d'interaction, dans lesquelles les nanotubes sont au contact du guide et peuvent interagir avec celui-ci. En dehors de ces zones, les guides d'onde doivent être protégés par encapsulation afin de limiter leur interaction avec les nanotubes. Deux méthodes ont été développées à l'IEF pour la définition de ces zones d'interaction : l'une emploie des « piscines » de nanotubes, l'autre une

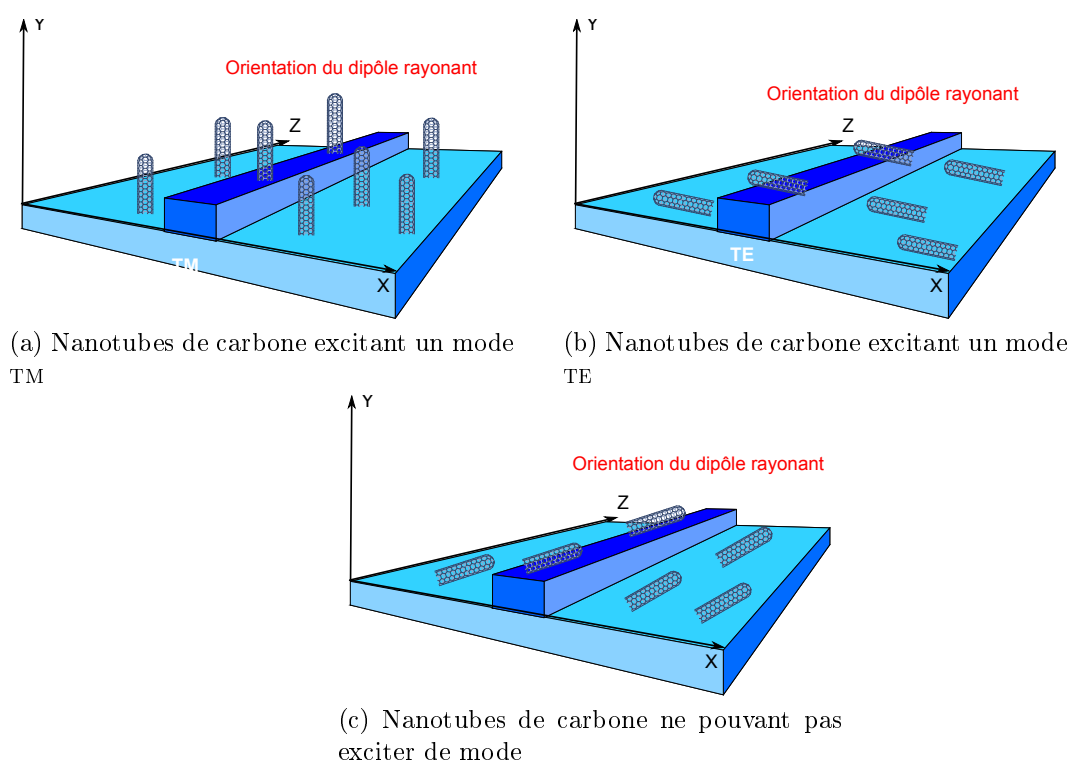


FIGURE 5.3 – Couplage entre mode optique guidé et dipôle des nanotubes de carbone en fonction de leur orientation. Les nanotubes peuvent exciter un mode guidé de polarisation TM (a) ou TE (b) en fonction de leur orientation, pourvu qu'ils ne soient pas alignés parallèlement au guide d'onde (c).

résine HSQ (*Hydrogen SilsesQuioxane*, $H_8Si_8O_{12}$) protégeant les guides d'onde.

La première de ces méthodes a été développée par Etienne Gaufres durant ses travaux de doctorat avec l'aide de Xavier Le Roux [179]. Elle repose sur une gravure partielle du silicium du guide d'onde, puis un dépôt de silice PECVD et une gravure d'ouvertures dans la silice pour l'interaction avec les nanotubes. Les nanotubes de carbone en suspension sont alors déposés par *drop-casting* et le solvant évaporé. Enfin, une couche de silice basse température est déposée sur l'échantillon puis gravée en dehors des zones d'interaction. Les nanotubes exposés sont finalement éliminés par gravure RIE, ne laissant que des nanotubes dans une « piscine » au dessus des zones d'interaction, puis recouverts de silice. Sur la figure 5.4a sont présentées une image en microscopie électronique d'une piscine avant remplissage (à gauche) et deux photographies optiques de la piscine avant (en haut à droite) et après (en bas à droite) remplissage de la piscine de nanotubes et encapsulation en silice basse température.

L'inconvénient principal de ce type de procédé tient au grand nombre d'étapes technologiques nécessaires à la fabrication de la piscine de nanotubes.

Nous avons donc choisi d'introduire une seconde méthode pour la définition des zones d'interaction, employant une résine électronique HSQ. Cette résine a la particularité, après insolation et recuit, de former une couche d'un matériau proche en composition de la silice [180], ce qui en fait un bon substitut à de la silice déposée par PECVD. La HSQ est déposée par *spin-coating* à la surface de l'échantillon puis lithographiée électroniquement de manière à ne recouvrir que les guides d'onde hors des zones d'interaction. Après dé-

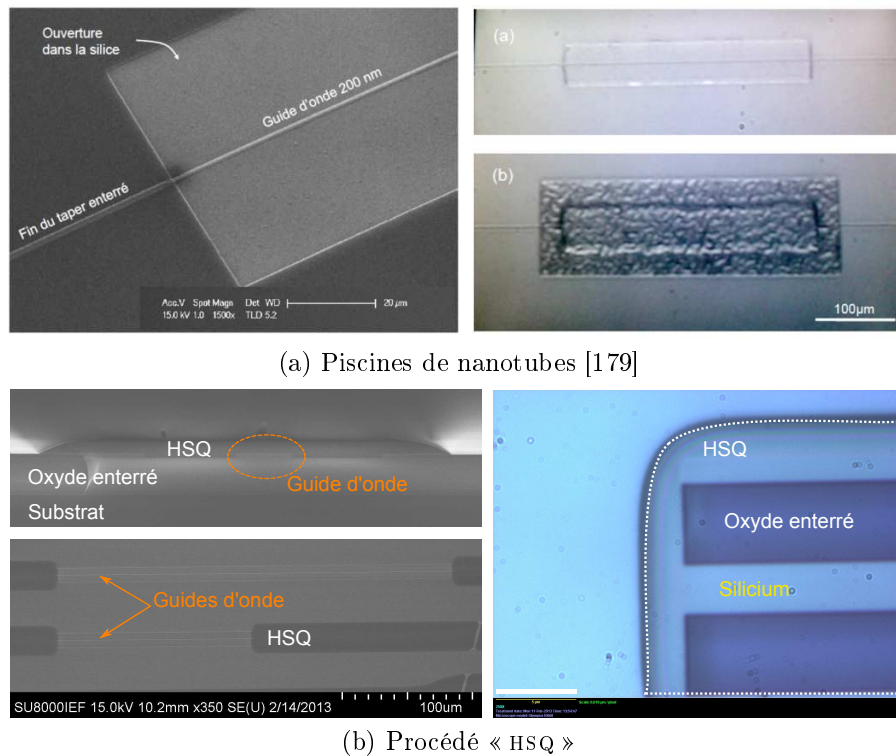


FIGURE 5.4 – Comparaison des deux méthodes permettant de définir des zones d'interaction entre guide d'onde et nanotubes de carbone. La méthode à base de piscines de nanotubes (a) nécessite plus d'étapes technologiques que la méthode à base de résine HSQ (b). Figure (a) : images en microscopie électronique (à gauche) et photographies optiques (à droite) de la piscine à différents instants au cours du procédé de fabrication. Figure (b) : images en microscopie électronique en coupe et en vue de dessus (à gauche) et photographie optique (à droite) après recuit de la HSQ. La barre d'échelle représente $5 \mu m$. Les fausses couleurs sur la première image MEB permettent d'identifier les différents matériaux en présence.

veloppement, l'échantillon est placé dans un four de recuit thermique à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ de sorte à transformer la résine insolée en silice. Enfin, les nanotubes de carbone sont déposés à la surface de l'échantillon par la méthode souhaitée, *drop-casting* ou *spin-coating*. La figure 5.4b représente l'encapsulation en résine HSQ des guides d'onde. Les images en microscopie électronique présentées à gauche ont été prises respectivement en coupe et par le dessus de l'échantillon, permettant d'apprécier la répartition de la HSQ au dessus du guide d'onde. Les fausses couleurs sont un guide pour l'oeil afin d'identifier les matériaux visibles. L'image de droite est une photographie optique d'un bord de l'échantillon (avant clivage) où l'on voit un guide d'onde recouvert de HSQ, après recuit. On constate que cette HSQ recuite est transparente dans le visible et opaque au faisceau électronique, au même titre que la silice.

L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de réduire le nombre d'étapes de fabrication nécessaires tout en maintenant une compatibilité avec les procédés standards de la filière silicium. En outre, l'utilisation d'une résine électronique pour la définition des zones d'interaction, sans qu'une gravure supplémentaire ne soit nécessaire, permet une

grande précision et une plus grande flexibilité dans la conception des structures.

5.2 Procédés technologiques de fabrication des structures photoniques à nanotubes de carbone

5.2.1 Du layout à la puce

La lithographie requiert l'utilisation de masques pour la définition des zones à insoler. Cependant, au contraire par exemple de la lithographie optique UV, les masques de lithographie électronique sont symboliques : le faisceau d'insolation se déplace dans le cas de la lithographie électronique de façon à insoler les zones définies. Nous avons choisi de travailler avec le logiciel Klayout pour la définition des masques de lithographie. Ce logiciel présente l'avantage d'être sous licence GPL et entièrement interfaçable en script Ruby, ce qui autorise une grande flexibilité dans la définition et la réutilisation des masques. Les masques générés sont au format GDS, qui est le standard pour les masques de lithographie.

La lithographie électronique insole les structures par déplacement de la platine supportant l'échantillon dans un champ d'écriture principal et par déplacement du faisceau d'électrons dans un champ d'écriture secondaire. Il est important de garder à l'esprit que la qualité de l'insolation varie entre le centre et le bord d'un champ d'écriture. Aussi, les structures devront être centrées autant que possible dans les champs d'écriture, en particulier les champs principaux qui sont source de raccords de champ importants (*field stitching*). La figure 5.5 représente deux captures d'écrans de masques de lithographie électronique pour des résonateurs en anneau. A gauche, une vue générale du masque permet d'apprécier la position des champs d'écriture principaux (cadrillage orange) et secondaires (cadrillage bleu). A droite, un agrandissement sur un anneau favorise l'identification des différents niveaux de lithographie : le premier niveau insolé est symbolisé en vert, le second en violet. On remarque que les anneaux sont centrés dans un champ d'écriture principal (dans une des directions).

Deux systèmes de lithographie électronique sont disponibles à l'IEF : le Raith150 et le NanoBeam NB4. Le Raith150 présente une meilleure précision pour de petites structures et est particulièrement adapté pour les cristaux photoniques. Au contraire, le système NanoBeam permet la fabrication d'échantillons plus grands, de l'ordre du centimètre en raison de sa plus faible dérive que le système Raith, liée à sa plus grande rapidité d'écriture. Dans notre cas, le système le plus adapté est le NB4 puisque les échantillons ont une taille typiquement de l'ordre du centimètre, afin d'en faciliter d'une part la manipulation et d'autre part de permettre des dépôts de nanotubes plus homogènes en éloignant les zones d'intérêt des bords de l'échantillon (sources d'effets de proximité).

Les travaux menés à l'IEF sur l'optimisation des procédés technologiques indiquent que la résine la plus adaptée pour la lithographie électronique du silicium est la ZEP520A, qui est une résine positive. Combinée à une gravure ICP convenablement calibrée, elle permet d'obtenir une rugosité des guides d'onde à l'état de l'art. Pour la fabrication des échantillons, le point de lithographie est défini à 5 nm, le champ d'écriture principal (*Main Field*) est de 300 μm et le champ d'écriture secondaire (*Sub Field*) de 10 μm .

L'intégralité des procédés technologiques de fabrication est reprise schématiquement sur la figure 5.6. La situation de départ (a) est un wafer SOI avec une couche supérieure de

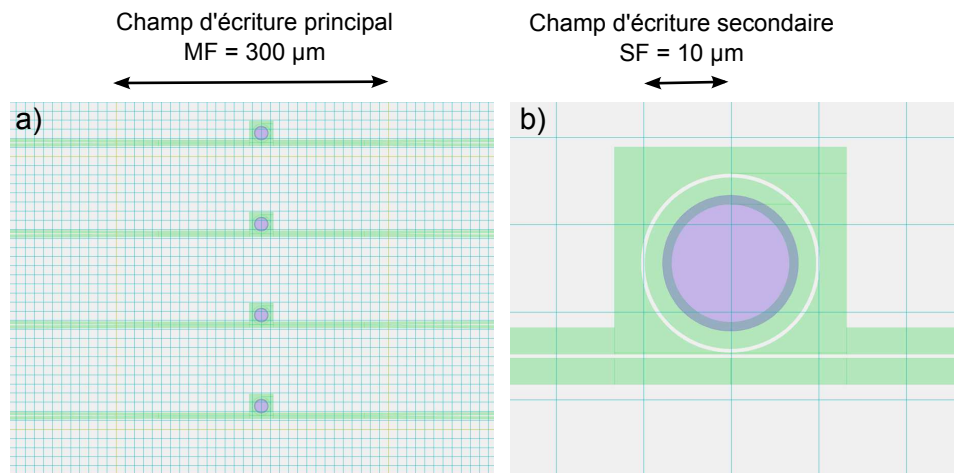


FIGURE 5.5 – Captures d'écran de masques de lithographie électronique. Les différents niveaux de lithographie sont symbolisés en vert et violet, visibles sur l'agrandissement (b). Le quadrillage orange visible sur la figure (a) représente la position des champs d'écriture principaux, le quadrillage bleu les champs d'écriture secondaires.

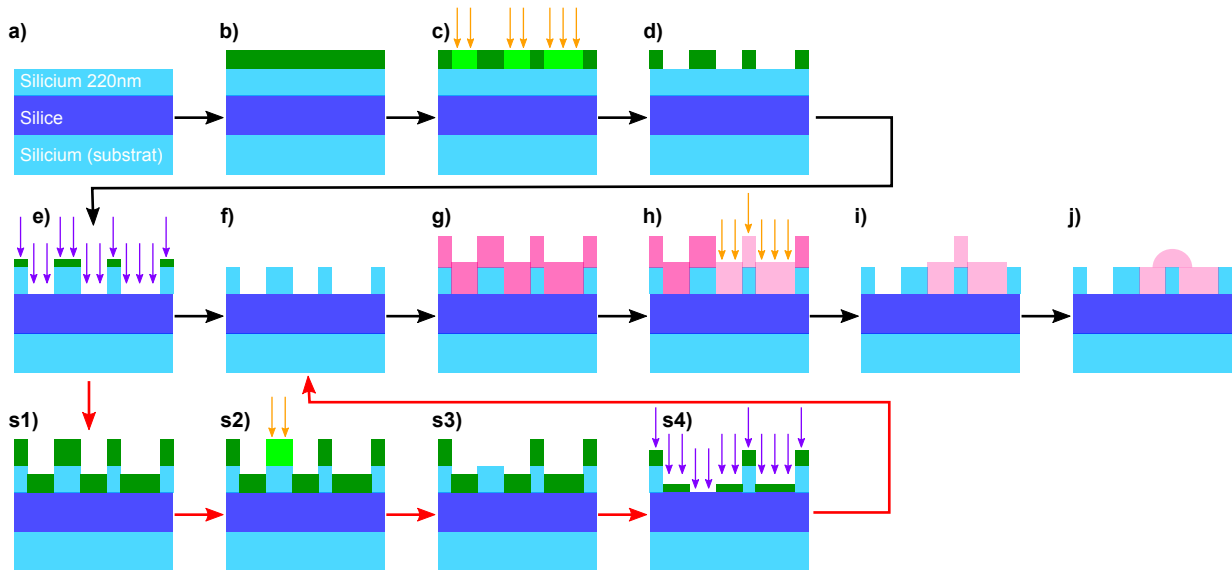


FIGURE 5.6 – Etapes technologiques mises en oeuvre pour la fabrication des structures photoniques. Le chemin marqué par les flèches noires correspond à un procédé ne présentant qu'une étape de lithographie électronique. Dans le cas où plusieurs étapes de lithographie sont nécessaires, les étapes s1 à s4 sont rajoutées au procédé avant nettoyage de l'échantillon (f).

silicium d'épaisseur 220 nm, poli optiquement. Le wafer est enrésiné (b) avec un promoteur d'adhérence (*primer*) suivi de la résine ZEP520A puis découpé en échantillons plus petits pour la lithographie électronique, typiquement en carrés de 1 à 2 cm de côté. L'échantillon est lithographié électroniquement (c) puis les motifs insolés sont révélés (d) dans le ZED-N50 suivi d'un rinçage à l'IPA. L'échantillon est ensuite gravé par ICP (e) avec un mélange de gaz (SF_6/C_4F_8) pendant 19s. Si plusieurs étapes de lithographie sont nécessaires,

l'échantillon est de nouveau enrésiné (s1), lithographié (s2), révélé (s3) puis gravé (s4). À l'issue de l'ensemble des étapes de lithographie, les échantillons sont nettoyés de tout résidu de résine par un plasma O_2 (f). Les étapes (g) et (h) permettent de définir les motifs d'encapsulation des guides d'onde par lithographie électronique de la résine HSQ, qui est cette fois une résine négative. Après révélation (i) dans le MF322 des motifs de HSQ, l'échantillon est recuit à 600 °C sous atmosphère inerte (Azote) pour transformer la résine insolée en un matériau similaire à de la silice.

Après fabrication et éventuellement caractérisation des structures photoniques sans nanotubes de carbone, vient le dépôt desdits nanotubes.

5.2.2 Dépôt des nanotubes sur silicium

Rappelons que le matériau de base de ces travaux de thèse est constitué de nanotubes de carbone HiPCO extraits par le PFO, en solution de toluène. Plusieurs méthodes s'offrent à nous pour transférer les nanotubes enchassés dans le polymère à la surface des structures photoniques fabriquées précédemment.

La première de ces méthodes, représentée à la figure 5.7, est le *drop-casting*. Ici, un volume donné de la solution de nanotubes de carbone est déposé à la surface de l'échantillon puis le solvant est évaporé à l'air ou sur plaque chauffante. Par cette méthode, il est possible d'obtenir des épaisseurs de couche relativement satisfaisantes, de l'ordre du micron. Il existe toutefois un inconvénient : les nanotubes de carbone diffusent à l'intérieur de la goutte et forment un dépôt très inhomogène. On peut observer visuellement ce type d'inhomogénéités connues sous le nom de *coffee ring effect*. Ce type de dépôt n'est pas recommandé pour des applications en photonique, où le contrôle de l'épaisseur de l'échantillon et de son indice de réfraction est essentiel.

La technique dite de *spin-coating* constitue une alternative intéressante au *drop-casting*. Après dépôt de la solution contenant les nanotubes sur la solution, l'échantillon est mis en rotation sur une platine. De la sorte, la majeure partie de la solution est éliminée de la surface de l'échantillon, ne laissant qu'une fine couche sur le substrat. L'épaisseur de cette couche est de l'ordre du nanomètre, ce paramètre variant avec la vitesse de rotation de la platine. Les échantillons ainsi déposés ont l'avantage de présenter une meilleure homogénéité : l'épaisseur de la couche est mieux contrôlée sur toute la surface de l'échantillon avec une influence plus faible des extrémités de la puce. Un autre avantage est que le COFFEE RING EFFECT est quasiment absent puisque l'excès de solution est éliminé, empêchant la diffusion des nanotubes dans la goutte. Cette situation est également schématisée à la figure 5.7. Cette méthode de dépôt est préférable au *drop-casting* pour des applications en photonique en raison de son meilleur contrôle dans l'épaisseur du dépôt réalisé.

Dans le cas du dépôt par *drop-casting* aussi bien que le *spin-coating*, une étape de recuit permet d'améliorer l'homogénéité de la couche et d'éliminer le résidu de solvant. Après évaporation à l'air, l'échantillon est placé sur une plaque chauffante à température ambiante. La température est élevée à 180°C, soit au dessus de la température de transition cristalline du PFO ($T_c \approx 90^\circ C$ [181]). La couche de polymère contenant les nanotubes de carbone devient donc ductile ce qui permet au matériau de combler d'éventuelles bulles présentes. Puis la température est descendue progressivement jusqu'à atteindre la température de la pièce. Ainsi, le polymère recristallise à la surface de l'échantillon en une

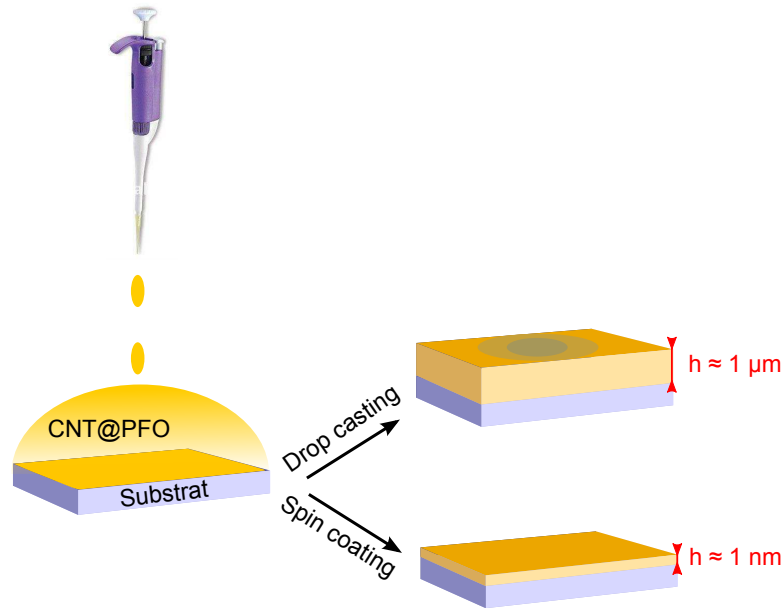


FIGURE 5.7 – Méthodes de dépôt des nanotubes de carbone par *drop-casting* et *spin-coating*. Les nanotubes de carbone en phase liquide sont déposés à la surface de l'échantillon, puis le solvant est évaporé à l'air pour le *drop-casting*, ou l'échantillon est mis en rotation pour le *spin-coating*. Dans les deux cas, une étape de recuit permet d'homogénéiser la couche formée.

couche homogène. Néanmoins, dans le cas du *drop-casting* cette méthode ne permet pas de résorber les inhomogénéités dues au *coffee ring effect*.

Ces deux techniques partagent un inconvénient commun : le matériau de départ est très peu concentré en nanotubes de carbone. Ceci est inhérent au processus d'extraction des nanotubes par un polyfluorène : en effet, cette méthode étant très sélective en termes de chiralités, la quantité de matière extraite est donc faible. Il est tout de même possible d'envisager l'augmentation de la concentration de nanotubes après extraction en éliminant une partie du solvant et de l'excès de polymère dans le milieu par filtration à travers une membrane de cellulose. La figure 5.8 est une photographie de ce système de filtration en membrane de cellulose. Le système se compose d'un entonnoir Büchner et d'une fiole à vide. La membrane en nitrocellulose est placée sur un verre frité (extrémité du filtre Büchner) permettant à un liquide de la traverser. Les nanotubes de carbone en solution sont introduits par le haut de la colonne et traversent la membrane en cellulose. Cette dernière étant poreuse, l'excès de polymère peut la traverser avec le solvant et être éliminé du mélange. Le processus de filtration retient ainsi une partie des nanotubes, enrobés de leur gaine de polymère, dans la membrane en nitrocellulose, tout en éliminant le maximum de l'excès de polymère. Le processus de filtration est accéléré par le pompage de l'air de la fiole à vide, au moyen d'une pompe externe reliée au robinet de la fiole à vide.

Le filtre contenant les nanotubes est récupéré et séché à l'air, puis reporté sur substrat de silicium. Le report s'effectue en dissolvant partiellement le filtre dans du DCB puis en pressant le filtre sur le substrat. La nitrocellulose est finalement rincée dans des bains successifs d'acétone et d'isopropanol (IPA). L'insert de la figure 5.8 présente un filtre avant report sur silicium. Les nanotubes employés ici sont encapsulés en micelles de surfactant

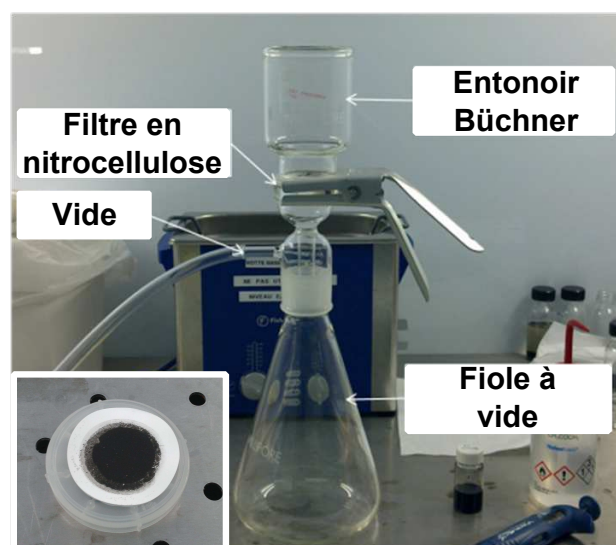


FIGURE 5.8 – Photographie du montage de filtration sous vide des nanotubes de carbone au travers d'une membrane en nitrocellulose. Sur le verre fritté du filtre Büchner est placé la membrane en nitrocellulose. Les nanotubes traversant la membrane se retrouvent piégés dans celle-ci, au contraire de l'excès de polymère qui est éliminé dans la fiole à vide. Seule, la gaine principale de PFO autour des nanotubes reste. L'insert présente une membrane de cellulose après filtration de nanotubes en micelles.

ionique, d'où la forte concentration en matériau dans le filtre. Dans le cas des nanotubes enrobés dans le polymère, il est difficile d'observer la présence de nanotubes de carbone à l'œil nu, au contraire des filtres fabriqués à partir des nanotubes en micelles.

Cette méthode par filtration fournit de meilleures concentrations en nanotubes de carbone par couche que les deux méthodes précédentes. De plus, les filtres ainsi réalisés présentent une épaisseur ajustable en fonction de la quantité de matière utilisée. Cependant, dans le cas des nanotubes enrobés dans le PFO, l'adhésion du filtre à la surface du substrat reste problématique et ne nous a pas permis d'obtenir de structure caractérisable d'un point de vue photonique.

Ces trois méthodes offrent donc une certaine modularité dans les propriétés des dépôts de nanotubes réalisés sur substrat silicium. Nous retiendrons que le *spin-casting* est plus adapté que le *drop-casting* pour des applications en photonique des nanotubes de carbone, en raison de la meilleure homogénéité de la couche formée. Néanmoins, les dépôts ainsi réalisés sont de très faible épaisseur, de l'ordre du nanomètre, ce qui ne sera pas sans conséquence sur la caractérisation des structures photoniques sur lesquelles seront déposés ces nanotubes. Entre les couches de quelques nanomètres obtenues en *spin-coating* et celles de l'ordre du micron en dépôt par *drop-casting*, il est difficile d'obtenir des épaisseurs intermédiaires.

5.3 Résultats d'intégration des s-SWNT sur guide évanescent

Les structures photoniques fabriquées sont caractérisées avant et après déposition des nanotubes de carbone. L'objectif est d'obtenir la transmission en optique intégrée de ces structures, avant dépôt des nanotubes pour connaître la réponse de l'élément photonique, et après dépôt des nanotubes pour étudier leur influence sur l'élément photonique. Enfin, le couplage de la photoluminescence des nanotubes de carbone avec les éléments photoniques est étudié, toujours du point de vue de l'optique intégrée.

5.3.1 Caractérisation en optique linéaire

La caractérisation des structures photoniques en optique intégrée consiste à mesurer le spectre de transmission de celles-ci. Le banc d'expérience utilisé à cette fin est représenté à la figure 5.9. Il se compose de trois sources laser fibrées, permettant de balayer une plage de longueurs d'onde comprises entre 1250 nm et 1640 nm, avec un pas en longueur d'onde ajustable de 1 pm à 128 pm. Chaque source laser est connectée à un rotateur de polarisation fibré permettant d'ajuster finement la polarisation du laser. Cet élément permet d'obtenir des injections relativement uniformes en terme de puissance sur toute l'étendue spectrale du laser. Après les rotateurs de polarisation, la lumière est injectée dans un commutateur optique CT 400. Celui-ci permet le passage d'une source laser à l'autre pour l'injection dans les structures photoniques, en réduisant les sauts au moment de la commutation entre deux sources consécutives. Le CT 400 est également équipé d'un photodétecteur sensible dans l'infrarouge proche (InGaAs) et d'un bus de communication GPIB pour l'automatisation de l'acquisition. En sortie du CT 400, la lumière passe au travers d'un filtre de polarisation fibré. Ce filtre permet de ne conserver qu'une polarisation, TE ou TM pour l'injection dans les structures photoniques, avec un taux de réjection de l'ordre de 30 dB. Finalement, la lumière filtrée en polarisation est injectée dans les structures photoniques au moyen d'une fibre optique lentillée à maintien de polarisation. L'injection s'effectue par la facette clivée de l'échantillon, on parle alors de « couplage par la tranche », par opposition au « couplage par réseau ». Cette situation est illustrée à la figure 5.10.

Après avoir traversé l'échantillon, la lumière est collectée en espace libre au moyen d'un objectif de microscope. Le faisceau lumineux formé est ensuite filtré en polarisation grâce à un filtre en espace libre. Un cube séparateur peut être placé sur le chemin optique pour rediriger le faisceau vers une caméra infrarouge permettant la visualisation du mode optique et donc un ajustement qualitatif de l'alignement du banc d'expérience. Pour l'analyse quantitative des signaux, la lumière est refocalisée au moyen d'un objectif de microscope vers une fibre optique, transportant elle-même l'information lumineuse vers le détecteur fibré du CT 400.

La présence de différents rotateurs de polarisation et de filtres de polarisation autorise une analyse de la réponse optique des structures photoniques en contrôlant aussi bien la polarisation en entrée qu'en sortie de l'échantillon. Notons que par la suite, nous nous intéresserons principalement à des signaux polarisés TE, sauf mention contraire.

Dans le cadre de l'étude des structures photoniques sans nanotubes de carbone, les zones d'interaction sont des guides d'onde exposés à l'air. En conséquence, le mode optique

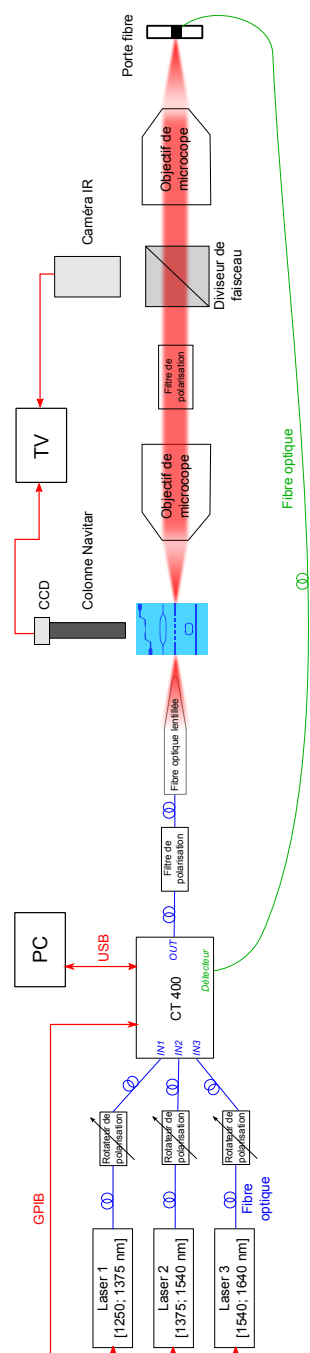


FIGURE 5.9 – Banc de caractérisation en optique intégrée des structures photoniques, avec ou sans nanotubes de carbone. Trois sources laser fibrées sont injectées dans un commutateur optique. La polarisation de chaque laser est ajustée individuellement avant le commutateur optique et filtrée en sortie de celui-ci. La lumière est ensuite injectée dans les structures photoniques au moyen d’une fibre optique lentillée à maintien de polarisation. La lumière transmise en sortie de l’échantillon est collectée par un objectif de microscope, filtrée en polarisation, puis réinjectée dans une fibre optique au moyen d’un second objectif de microscope. La lumière filtrée est enfin analysée par un photodétecteur. Une colonne d’observation Navitar permet d’observer la surface de l’échantillon et de positionner la fibre optique lentillée en entrée de la structure photonique étudiée.

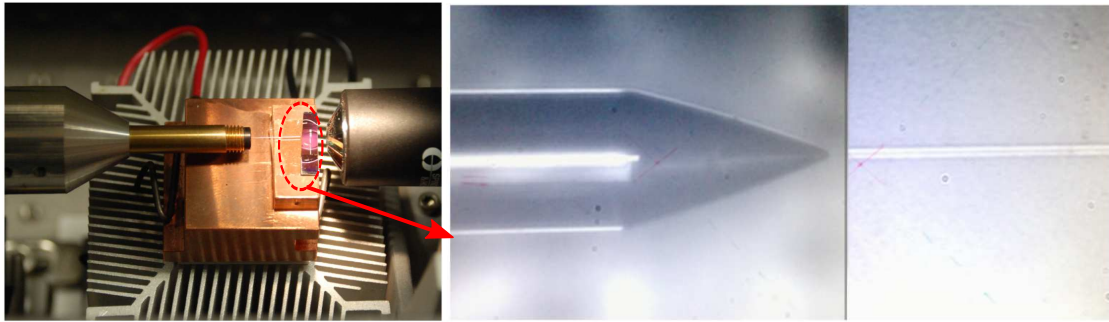


FIGURE 5.10 – Photographie du porte échantillon (à gauche) et agrandissement de la fibre optique d'injection dans les guides d'onde (à droite) [179].

se propageant dans les structures ne rencontre pas un milieu symétrique du point de vue de l'environnement diélectrique, le confinement le long de l'axe vertical n'étant pas identique en présence d'air ou de silice. Pour pallier à ce manque, il est nécessaire de déposer un « liquide d'indice » à la surface de l'échantillon, qui est une solution dont l'indice de réfraction est de 1.46 ± 10^{-2} , ce qui est très proche d'une structure qui serait symétrisée par une couche de silice. La symétrisation par le liquide d'indice offre en outre une flexibilité dans la caractérisation, puisque le liquide d'indice peut être aisément nettoyé de la surface de l'échantillon par un bain d'acétone placé dans un bac d'ultrasons. Une flexibilité qui n'existerait pas avec une couche de silice d'encapsulation. Les structures étudiées peuvent ainsi être caractérisées avant dépôt des nanotubes, puis être parfaitement nettoyées et réutilisées pour l'interaction avec les s-SWNT.

La figure 5.11 présente plusieurs exemples de spectres de transmission en polarisation TE : en bleu est représentée la transmission du système sans échantillon, c'est-à-dire lorsque la fibre optique est placée directement devant l'objectif de microscope de collecte, en noir la réponse du détecteur en l'absence de signal, en rouge et vert deux guides d'onde similaires dont l'un est entièrement recouvert de HSQ (étiquette « HSQ ») et l'autre possède une zone d'interaction (étiquette « Exposé ») symétrisée par du liquide d'indice.

L'axe des ordonnées est gradué en échelle logarithmique : en effet, l'unité employée, le dBm , est défini par la relation :

$$P_{dBm} = 10 \cdot \log(P_{mW}) \quad (5.2)$$

Le signal de sortie est donc représenté relativement à une puissance d'injection en milli-Watts. Ici, nous avons choisi de travailler avec $P_{IN} = 1 \text{ mW}$, ainsi la valeur de zéro dBm correspond au niveau d'injection. L'axe des abscisses représente la longueur d'onde de la lumière émise par le laser fibré employé. La courbe noire permet d'identifier les artefacts de mesure imputables au banc d'expérience. En effet, on constate d'une part que la transmission n'est pas linéaire aux alentours de 1250 nm et d'autre part qu'il existe un « saut » à 1375 nm , zone dans laquelle s'effectue le passage d'une source laser à la suivante. Pour comprendre l'origine de ces deux artefacts, il convient de rappeler que le CT 400 remplit la fonction de commutateur optique tout en asservissant la puissance de sortie. Ainsi, il se peut que malgré cet asservissement il subsiste un saut de puissance entre deux sources laser consécutives (ici, à 1375 nm). Les signaux étant définis par rapport au niveau d'entrée, un décalage de puissance entre les sources laser se traduit par un

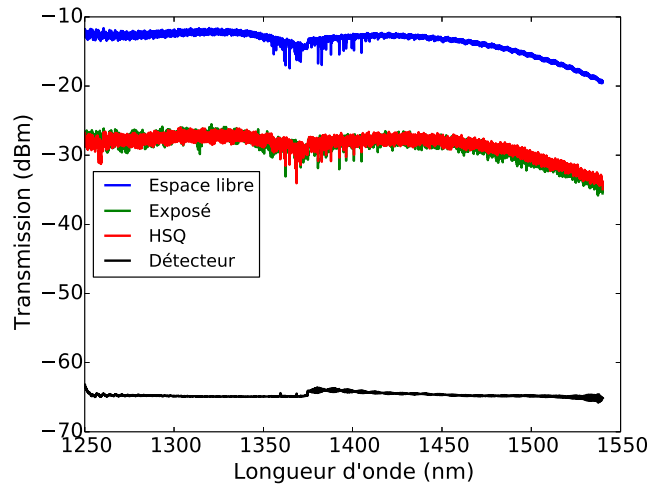


FIGURE 5.11 – Spectres de transmission pour un même jeu d’expériences. En ordonnée la transmission est exprimée en dBm , soit la variation logarithmique de signal par rapport au niveau injecté (ici, 1 mW), en abscisses la longueur d’onde de la lumière injectée, le pas en longueur d’onde étant de 128 pm . Les différents spectres représentent : en bleu, la réponse du système sans échantillon, en rouge et vert les spectres de transmission de deux guides d’onde symétrisés avec de la résine HSQ (rouge) ou du liquide d’indice (vert), en noir la réponse du détecteur en l’absence de signal lumineux.

saut du niveau de référence du détecteur. De façon tout à fait équivalente, la première source laser n’est pas capable de fournir les 1 mW demandés à 1250 nm d’où la remontée « artificielle » du niveau de référence du détecteur.

D’autres artefacts de mesure peuvent être identifiés par l’analyse de la transmission du système en « espace libre » (courbe bleue). Pour ce faire, la fibre lentillée d’injection est amenée proche de l’objectif de microscope servant à la collecte des signaux, c’est-à-dire en l’absence d’échantillon. On remarque encore une fois la présence d’un saut dans la transmission du système à 1375 nm , que nous avons d’ores et déjà attribué au commutateur optique. D’autre part, de 1350 à 1400 nm environ, le spectre présente un certain nombre de pics d’absorption. Ceux-ci peuvent être attribués à l’absorption par la vapeur d’eau contenue dans l’air [166] : en effet, la lumière après l’objectif de collecte se propage sur plusieurs centimètres en espace libre. Enfin, on remarque une baisse notable du niveau de transmission après 1450 nm . Nous pouvons l’expliquer par le fait que l’optimisation du rotateur de polarisation, en sortie de la seconde source, a été effectué aux alentours de 1400 nm . Ainsi, les longueurs d’onde éloignées de celle-ci sont inévitablement moins bien transmises, la polarisation variant légèrement avec la longueur d’onde.

Une fois ces artefacts de mesure identifiés, nous pouvons analyser les signaux des structures photoniques d’intérêt. Les deux situations représentées en rouge et en vert correspondent respectivement à un guide d’onde entièrement recouvert de résine HSQ selon le procédé explicité dans la partie 5.1.3, et à un guide d’onde partiellement recouvert de cette résine mais possédant également une zone d’interaction exposée à l’air. Afin de rendre les deux situations comparables, le second guide est recouvert de liquide d’indice dans le but de symétriser le mode optique dans la section exposée.

On constate que quel que soit le guide considéré, le niveau moyen de transmission est

abaissé de près de 20 dB par rapport à la situation sans échantillon. Trois sources de pertes peuvent être identifiées. La première est liée à l'injection de lumière entre la fibre optique lentillée et le guide d'onde de couplage. Ces pertes sont liées d'une part à la réflexion de la lumière à l'interface air/silicium, dont la réflectivité peut être estimée par les coefficients de Fresnell à $R \approx 0,31$, et d'autre part à la différence de surface entre le faisceau gaussien en provenance de la fibre (environ 5 μm de diamètre) et le guide d'onde de couplage (rectangle de 220 nm par 3 μm). Une autre source de pertes est liée à l'absorption du matériau du guide d'onde ainsi qu'à la perte d'énergie que ce soit par rayonnement hors plan ou par rétro-diffusion. Cela est lié à la rugosité des guides d'onde, et sera d'autant plus marqué que le mode est évanescent. Enfin la dernière source de pertes se situe au couplage entre le guide d'onde de sortie et l'air (vers l'objectif de microscope de collecte) : comme dans le cas de l'injection, la facette de l'échantillon se comporte comme un miroir de réflectivité de l'ordre de 30%.

Les situations avec une couverture totale en HSQ ou une couverture mixte HSQ/liquide d'indice semblent être tout à fait équivalentes à la fois du point de vue du confinement de la lumière, puisque la transmission n'est pas abaissée à plus hautes longueurs d'onde, et du point de vue des pertes de propagation, puisque les niveaux de transmission moyen concordent. Cette expérience permet de valider la qualité du procédé d'encapsulation par motifs de HSQ pour la symétrisation des structures photoniques d'une part, et d'autre part pour la continuité de l'indice dans les zones d'interaction.

Lorsque les nanotubes de carbone sont déposés à la surface d'une structure photonique telle qu'un guide d'onde, une interaction devrait avoir lieu entre le mode optique se propageant dans le guide et les nanotubes situés à la surface du guide. On s'attendrait à observer la trace de l'absorption des nanotubes de carbone sur la réponse des guides d'onde, c'est-à-dire que la transmission du guide devrait être abaissée dans les régions où les nanotubes de carbone absorbent la lumière, dans notre cas sur la transition E_{11} , située dans le proche infrarouge.

Deux spectres de transmission en polarisation TE pour un même guide d'onde de largeur $W = 300$ nm, incluant une zone d'interaction, sont représentés à la figure 5.12. La première situation correspond à la transmission du guide d'onde recouvert de PFO sans nanotubes (courbe rouge), tandis que dans le second cas le guide d'onde est recouvert de PFO incluant des nanotubes de carbone (courbe bleue). La longueur de la zone d'interaction est d'environ 150 μm . Sur ce graphique a été ajoutée l'absorption de la solution de nanotubes (courbe verte) avant dépôt sur l'échantillon, mesurée avec un spectrophotomètre d'absorption (Shimatzu UV-3600). Pour des raisons de commodité, le spectre de transmission avec nanotubes de carbone a été décalé de +4.5 dB : de la sorte, les spectres avec et sans nanotubes coïncident aux alentours de 1320 nm, région spectrale dans laquelle les nanotubes de carbone n'absorbent pas et donc n'influent pas sur la transmission.

L'observation des deux différents spectres de transmission est sans appel : dans la région spectrale où absorbe le nanotube (8,7), de 1250 à 1290 nm (courbe verte), il est impossible d'identifier l'influence des nanotubes sur la transmission du guide d'onde. La seule influence évidente est celle qui nous a amené à décaler le spectre de transmission des nanotubes : la baisse de transmission sur toute la plage de longueurs d'onde est de l'ordre de 4.5dB. Nous pouvons attribuer cette transmission éventuellement à un fond continu d'absorption du mélange PFO/CNT, mais difficilement aux transitions excitoniques des nanotubes, puisque cette absorption est constante sur toute la plage spectrale. Par consé-

quent, la seule mesure de la transmission d'un guide évanescent recouvert de nanotubes de carbone fortement centrifugés ne constitue pas une méthode adaptée à la caractérisation du couplage entre transitions excitoniques des nanotubes et structure photonique.

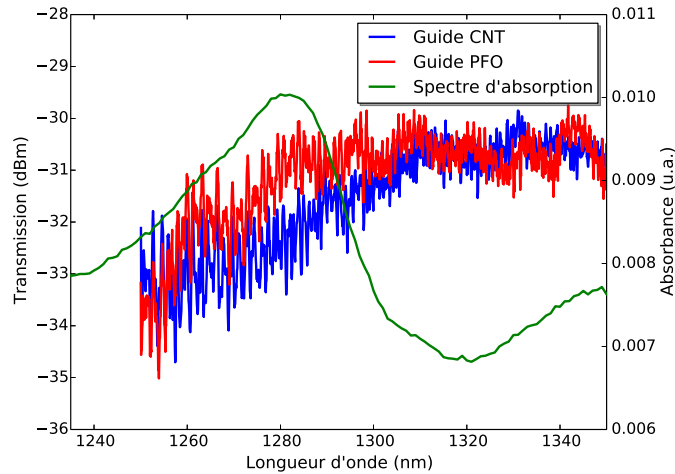


FIGURE 5.12 – Spectres de transmission d'un guide d'onde évanescent ($W = 300 \text{ nm}$) recouvert de nanotubes de carbone (en bleu), de PFO sans nanotubes (rouge) et absorption de la solution en phase liquide de nanotubes enrobés dans le PFO en vert). Afin de comparer la forme des signaux de transmission des deux guides d'onde, la transmission avec nanotubes a été décalée de $+4.5 \text{ dB}$. Le spectre en phase liquide nous permet d'identifier la région dans laquelle les nanotubes de carbone devraient absorber la lumière : de 1250 nm à 1300 nm , avec un pic à 1280 nm . Cependant, ce pic d'absorption ne peut être identifié sur la transmission du guide d'onde avec nanotubes.

Cette difficulté d'observation du couplage entre guide d'onde évanescent et transitions excitoniques des nanotubes, dans le cas de nanotubes fortement centrifugés, nous conduit à envisager d'autres moyens de caractérisation plus adaptés. La méthode que nous avons retenue pour la suite consiste à mesurer le couplage de la photoluminescence des nanotubes de carbone au travers des mêmes guides d'onde.

5.3.2 Photoluminescence intégrée des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone déposés sur une structure photonique peuvent être excités optiquement par une source laser externe. Si les nanotubes possèdent une orientation compatible avec l'excitation d'un mode optique de la structure photonique, et si, de plus, ils sont suffisamment proches du guide d'onde, leur photoluminescence peut se coupler dans la structure et être propagée jusqu'aux extrémités de l'échantillon.

Pour la mesure de la photoluminescence des nanotubes au travers de guides d'onde évanescents, un banc similaire au précédent peut être utilisé, moyennant l'ajout de la fonction de pompage des nanotubes par voie optique. Le schéma du banc d'expérience de PL intégrée est représenté figure 5.13. Ici, une source laser fibrée est utilisée uniquement à des fins d'alignement de l'échantillon avec le système de détection. Ce dernier se compose, comme en optique intégrée, d'un objectif de microscope placé en sortie de guide d'onde, puis d'une lentille permettant de focaliser le faisceau vers un monochromateur Jobin-Yvon

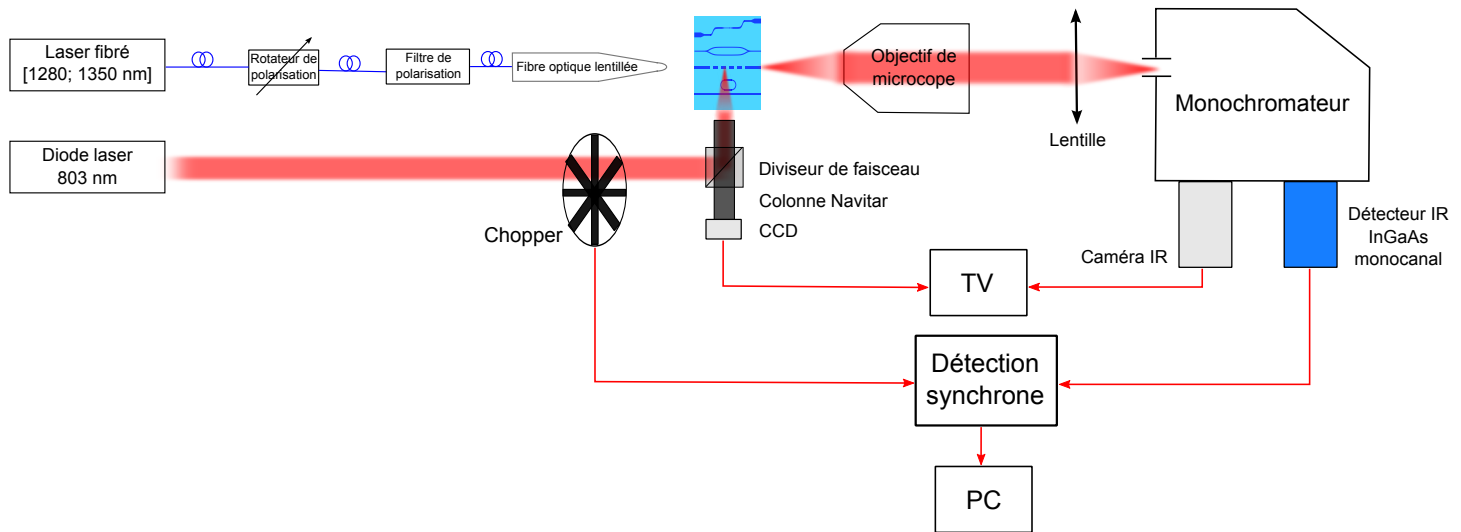


FIGURE 5.13 – Banc de caractérisation en photoluminescence intégrée des structures photoniques avec nanotubes de carbone. Le banc est construit sur le modèle du banc d'optique intégrée de la figure 5.9, auquel est ajoutée la possibilité de pomper optiquement les nanotubes de carbone par une source laser externe. Cette excitation est amenée sur l'échantillon au moyen de la colonne Navitar réadaptée pour l'injection par le côté. La PL des nanotubes est dispersée dans le monochromateur par un réseau diffractif, puis analysée par un détecteur InGaAs monocanal, sensible dans l'infrarouge. Pour augmenter le rapport signal/bruit, une détection synchrone est utilisée.

iHR320. À l'intérieur de ce monochromateur se trouve un réseau (600 ou 950 traits/mm) dont la fonction est de disperser la lumière vers un détecteur infrarouge InGaAs monocanal. Les signaux de photoluminescence peuvent donc être analysés spectralement, avec une résolution dépendant du réseau employé et de la taille du détecteur.

L'excitation des nanotubes de carbone est obtenue par focalisation d'une diode laser, émettant à 803 nm, à la surface de l'échantillon. Afin de positionner le faisceau de pompe sur les structures photoniques d'intérêt, la colonne d'observation Navitar a été adaptée de manière à inclure une lame séparatrice à 45°. De la sorte, les trajets de pompe et d'observation coïncident, ce qui permet un positionnement précis du faisceau de pompe à la surface de l'échantillon. Le photodétecteur InGaAs étant relié à une détection synchrone (*Lock-In Amplifier*), un chopper est également ajouté sur le trajet du faisceau de pompe. Les signaux du chopper et du photodétecteur sont envoyés vers la Lock-In, qui réalise une soustraction du « bruit » : l'intensité mesurée sur le photodétecteur sans la pompe est retranchée de l'intensité mesurée avec la pompe.

L'échantillon caractérisé ici se compose de piscines de nanotubes à la surface de guides d'onde évanescents. L'épaisseur de nanotubes est de l'ordre de 1 μm . Le substrat sélectionné est un SOI avec une couche supérieure de silicium d'épaisseur 260 nm. Les guides d'onde présentent des largeurs allant de 180 nm à 320 nm. La polarisation du laser d'excitation est choisie de façon à être perpendiculaire aux guides d'onde et aux piscines de nanotubes : l'émission des nanotubes se couple donc principalement au mode TE fondamental du guide d'onde sur lequel ils sont déposés.

La figure 5.14 présente un spectre de photoluminescence de nanotubes de carbone

à la surface d'un guide d'onde évanescent. Le matériau retenu ici est un échantillon de nanotubes enrobés dans le PFO et centrifugé à 10 kG pendant 15 minutes. En bleu sont représentées les données expérimentales, en vert un ajustement des données avec deux fonctions : en pointillés rouges, une exponentielle décroissante décrivant le fond de luminescence du substrat silicium (émission centrée à 1117 nm) et en courbe pleine une lorentzienne décrivant la photoluminescence du nanotube (9,7) sur sa transition excitonique E_{11} centrée à 1350 nm. On constate que l'excitation des modes optiques du guide d'onde par la photoluminescence des nanotubes de carbone a lieu, puisqu'il est possible d'observer la trace de la PL du nanotube (9,7) en sortie du guide d'onde, c'est-à-dire à une distance de plusieurs millimètres du lieu d'excitation des nanotubes. Cette démonstration constitue une preuve de concept de la possibilité d'intégrer des nanotubes de carbone sur plateforme silicium pour la photonique [182].

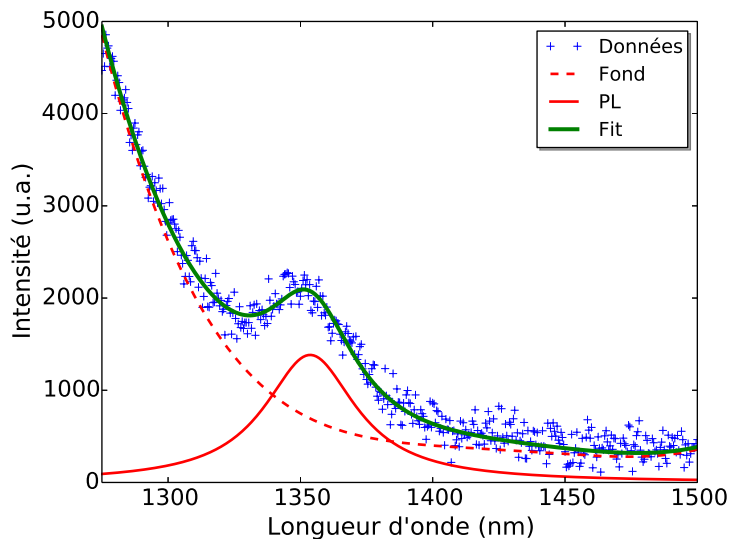


FIGURE 5.14 – Spectre de photoluminescence de nanotubes de carbone déposés à la surface d'un guide d'onde évanescent. Les données (en bleu) sont ajustées par deux fonctions décrivant respectivement le fond de luminescence du silicium (pointillés rouges) et la PL du nanotube (9,7) à 1350 nm (courbe pleine rouge).

Une fois connues l'intensité du faisceau de pompe, l'intensité du signal collecté et les pertes de propagation au travers du guide d'onde en silicium, il est possible d'estimer l'efficacité de couplage de la photoluminescence des nanotubes de carbone avec le guide d'onde sur lequel sont déposés les nanotubes. Pour ce faire, plusieurs hypothèses doivent être considérées.

La première hypothèse est que seuls les nanotubes de carbone ayant une orientation parallèle à la polarisation du faisceau laser seront excités. Cette hypothèse est justifiée par l'effet d'antenne présent dans ce type de dipôle 1D, ainsi que nous l'avons abordé dans la partie 2.1.3. Le faisceau de pompe a une direction de propagation perpendiculaire au substrat, sa polarisation est donc dans le plan du substrat. De fait, seuls les nanotubes orientés dans le plan du substrat peuvent être excités. Or, pour se coupler au guide d'onde, la PL des nanotubes doit exciter une des deux polarisations du guide, TE ou TM. La polarisation TE est géométriquement la seule à pouvoir être excitée par des nanotubes

disposés dans le plan du substrat, aussi nous ne considérerons que ces nanotubes, soit 33% de ceux présents dans l'échantillon en faisant comme seconde hypothèse que leur orientation est totalement aléatoire.

Considérant uniquement l'excitation d'un mode TE, nous devons déterminer dans quel espace autour du guide d'onde les nanotubes peuvent interagir avec celui-ci. Le profil du mode optique TE est gaussien, aussi, nous ferons l'hypothèse que l'énergie véhiculée par l'onde est contenue dans un espace s'étendant sur 5σ , où σ est l'écart-type de la gaussienne. Le guide d'onde à partir duquel ont été réalisées les mesures possède une largeur de 275 nm, ce qui par simulation du mode optique nous conduit à une distance totale (critère des 5σ) de 360 nm, soit un peu plus de 40 nm de part et d'autre du guide. Cette situation est illustrée à la figure 5.15 : ici est représentée en bleu la puissance véhiculée par le guide d'onde de largeur 275 nm, ce dernier étant symbolisé par les pointillés bleus. En pointillés verts est représenté l'ajustement du profil de puissance par une fonction gaussienne. Du profil de la gaussienne est extrait l'écart-type, ce qui permet de placer la limite des « 5σ » en pointillés rouges.

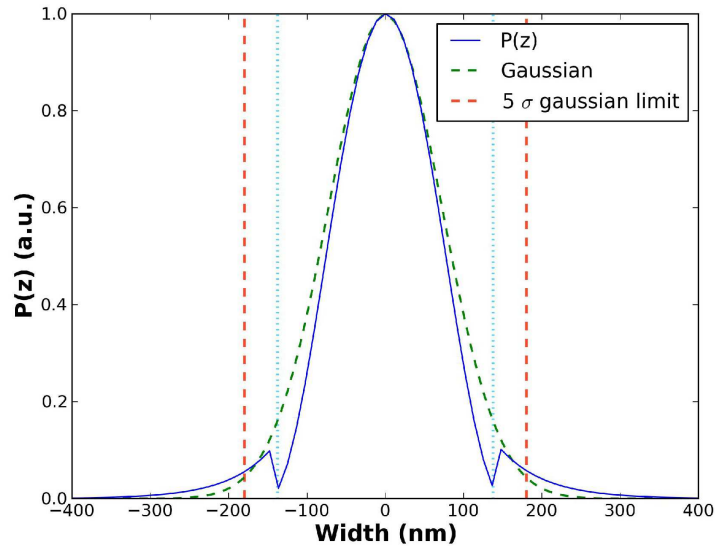


FIGURE 5.15 – Profil de puissance pour un guide d'onde évanescent de largeur 275 nm (bleu) et ajustement du profil par une gaussienne (pointillés verts). De cet ajustement est extraite la distance jusqu'à laquelle les nanotubes peuvent interagir avec le guide d'onde, symbolisée par les pointillés rouges [182].

Le profil du faisceau de pompe est gaussien lui aussi, avec un diamètre d'environ $30 \mu\text{m}$. La surface illuminée par le faisceau et pouvant interagir avec le mode optique du guide d'onde est finalement $S \approx 1.1 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$. De là nous pouvons déterminer la fraction de pompe servant effectivement à exciter les nanotubes d'intérêt : la densité de puissance de la pompe est estimée à $J \approx 2.7 \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^2$, soit en multipliant par la surface précédemment calculée, une puissance d'excitation effective de $P_i \approx 2.91 \cdot 10^{-5} \text{ W}$.

Une autre hypothèse forte concerne la quantité de lumière absorbée par les nanotubes de carbone présents dans l'échantillon. Pour estimer cette grandeur physique, nous nous basons sur des mesures d'absorption de couches de nanotubes sur quartz réalisées dans des

conditions de dépôt similaires et présentées à la figure 5.16. Dans le cas des échantillons sur quartz comme dans le cas de la piscine de nanotubes sur guide d'onde, l'épaisseur de matériau PFO/CNT est estimée à $1 \mu\text{m}$ (dépôt par *drop-casting*). L'évaluation de l'absorbance de la couche de nanotubes est obtenue en soustrayant le fond continu d'absorption de l'échantillon. A la longueur d'onde de pompe, c'est-à-dire 805 nm , l'absorbance est $A \approx 6.6 \cdot 10^{-2}$. La puissance réellement absorbée par les nanotubes de carbone est donc $P_a = A \cdot P_i \approx 1.92 \cdot 10^{-6} \text{ W}$.

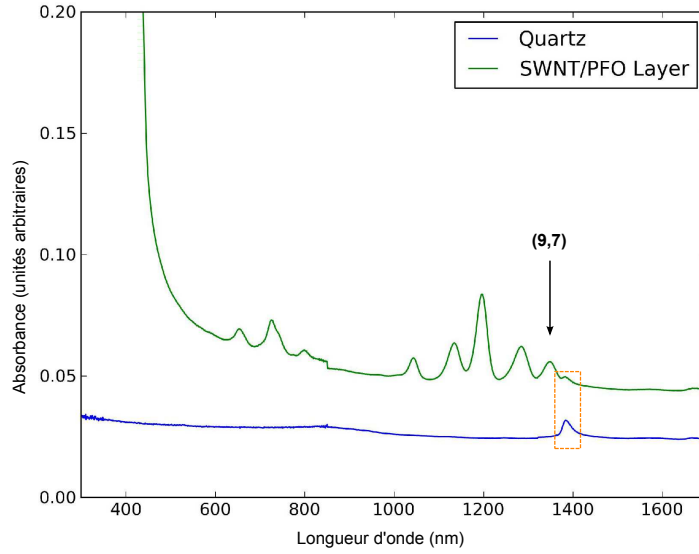


FIGURE 5.16 – Spectres d'absorption de la lame de quartz de référence (bleu) et d'une couche de nanotubes enrobés dans le PFO et déposés sur quartz (vert). Le nanotube d'intérêt se situe à 1350 nm . Les pics encadrés en orange vers 1400 nm sont un artefact de mesure. La borne supérieure de l'absorbance est obtenue en soustrayant les deux jeux de données.

A l'extrémité du guide d'onde (en sortie d'échantillon) la puissance mesurée est $P_{out} = 1.27 \cdot 10^{-11} \text{ W}$ pour le nanotube (9,7) émettant à 1350 nm . Pour connaître la puissance réellement émise par les nanotubes de carbone, il nous faut corriger cette mesure par les pertes évaluées du système de collecte et les pertes de propagation au travers du guide d'onde. L'ensemble de ces pertes (guide + collecte) sont de l'ordre de $\alpha \approx 2 \text{ dB}$, ce qui nous donne une puissance émise par les nanotubes de $P_e = P_{out} \cdot 10^{\alpha/10} \approx 2.01 \cdot 10^{-11}$.

Le rendement externe de la structure Q_{eff} est alors déterminé par l'équation suivante :

$$Q_{eff} = \frac{\text{Nombre de photons emis}}{\text{Nombre de photons absorbés}} = \frac{P_e/E_e}{P_a/E_a} = \frac{P_e}{P_a} \cdot \frac{\lambda_e}{\lambda_a} \quad (5.3)$$

où E_i est l'énergie de l'émission ou de l'absorption, et λ_i la longueur d'onde correspondante. Finalement, le rendement externe de la structure est évalué à $Q_{eff} \approx 1.76 \cdot 10^{-5}$.

Ce rendement externe peut être décomposé en deux termes d'importance : le rendement quantique interne des nanotubes de carbone, ϕ , ainsi qu'un terme ψ décrivant l'efficacité de couplage entre photoluminescence des nanotubes de carbone et le mode optique du guide d'onde silicium. Concernant le rendement quantique interne, la mesure précise

de sa valeur est une question ouverte et largement débattue. Les valeurs proposées dans la littérature dépendent à la fois de la qualité cristallographique des nanotubes [178, 183], de leur dopage [184], de leur longueur (les extrémités comportant des défauts), de leur chiralité [176] et de leur environnement [108]. Les différentes mesures rapportées s'inscrivent dans une plage relativement large allant de 10^{-4} à 0.3. Nous noterons que dans le cas de nanotubes de carbone enrobés dans le PFO, une seule valeur de rendement quantique a été proposée, situant celui-ci aux alentours de 10^{-2} [176]. Si l'on retient comme hypothèse de travail cette dernière valeur de rendement quantique interne, on déduit une efficacité de couplage de l'ordre de 0.2%.

Si cette valeur n'est pas exacte en raison des hypothèses et approximations nécessaires à son calcul, elle nous informe néanmoins sur l'ordre de grandeur de l'efficacité de couplage. La méthode d'intégration choisie présente l'avantage d'être relativement simple en termes de conception et de fabrication. Elle constitue une première preuve de concept, servant de socle pour l'amélioration de l'interaction et du couplage entre photoluminescence des nanotubes de carbone et structures photoniques.

5.4 Conclusion

Les nanotubes de carbone peuvent donc être intégrés sur guides d'onde évanescents et coupler leur photoluminescence au mode optique du guide. Nous avons vu dans ce chapitre que des nanotubes de carbone déposés à la surface d'un guide d'onde évanescent et excités par le dessus par une source laser externe pouvaient émettre de la lumière. Du fait de la présence d'une onde évanescente à la surface du guide d'onde, la photoluminescence des nanotubes de carbone peut exciter le mode optique se propageant dans le guide d'onde. La lumière ainsi couplée au guide d'onde est effectivement collectée en sortie du guide. Cette preuve de concept ouvre la voie à l'utilisation des nanotubes de carbone en configuration « intégrée » sur silicium pour la réalisation de différents types de fonctions optiques. En particulier, la réalisation de sources lumineuse intégrées est un point bloquant de la photonique silicium.

Si l'utilisation de guides évanescents permet d'obtenir un couplage des propriétés optiques des nanotubes avec une structure photonique, la question de l'amélioration des performances et du contrôle fin des propriétés de photoluminescence se pose immédiatement. En effet, nous avons vu que le couplage entre la photoluminescence des nanotubes de carbone et le mode optique du guide d'onde était relativement faible, en fonction des hypothèses de calcul retenues. Le recyclage de la lumière émise par les nanotubes de carbone au sein de cavités photoniques intégrées permettrait, en théorie, une amélioration de l'intensité des signaux observés. En couplant leur photoluminescence non plus à un mode de guide d'onde évanescent mais à un mode de cavité, on peut imaginer exalter fortement l'intensité de la lumière émise. D'autre part, les modes de cavité sont généralement étroits spectralement, ainsi, un contrôle fin des propriétés d'émission des nanotubes de carbone pourrait être réalisé.

Chapitre 6

Structures photoniques résonantes et nanotubes de carbone

Après avoir démontré que la photoluminescence des nanotubes de carbone pouvait exciter un mode optique d'un guide d'onde évanescent et donc se coupler dans celui-ci, nous décrirons dans ce chapitre quelques unes des possibilités d'intégration des nanotubes sur cavités photoniques intégrées. Nous verrons que les nanotubes de carbone peuvent exciter les modes de résonance de cavités photoniques et nous verrons quelles sont les conséquences de l'interaction entre cavités et nanotubes sur l'émission de ces derniers.

L'emploi de cavités optiques permet, en principe, d'obtenir des émissions fines d'un point de vue spectral et intenses. Cette propriété est directement liée au confinement des modes optiques dans le résonateur, pour des longueurs d'onde bien définies. On parle alors de mode résonant ou mode de cavité. Dans le cadre de la photonique silicium, les cavités optiques intégrées sont réalisées sur substrat SOI et doivent, dans la mesure du possible, être compatibles avec l'utilisation de guides d'onde et d'autres éléments photoniques. Un des objectifs de l'emploi de cavités optiques intégrées est la réalisation de source LASER.

Notre approche dans ce chapitre est de considérer principalement la photoluminescence des nanotubes de carbone en interaction avec les modes de cavité des structures. Nous avons également, au cas par cas, mené des simulations numériques du fonctionnement des résonateurs (microdisques et cavités à miroirs de Bragg), ainsi qu'une caractérisation des structures quand cela est possible (miroirs de Bragg et résonateurs en anneau).

6.1 Microdisques de silicium

Le premier type de cavité optique intégrée qui nous a intéressé est le microdisque en silicium sur pilier de silice. Ce sont des cavités aisément fabricables, pour des facteurs de qualité pouvant être élevés, ainsi que nous l'avons abordé dans la partie 3.1.2. L'échantillon de microdisques sur pilier de silicium avait été fabriqué à l'IEF au commencement de mes travaux de thèse. Nous avons donc choisi de l'observer en microscopie électronique afin de déterminer le rayon des microdisques fabriqués, puis nous avons étudié en simulation les propriétés de résonance de ces structures.

6.1.1 Conception et fabrication des microdisques

Les résonateurs à microdisques de silicium sont fabriqués dans la salle blanche de l'IEF par un procédé similaire à celui permettant de réaliser des guides d'onde en silicium. Un wafer de SOI avec 260 nm d'épaisseur de silicium est lithographié optiquement de manière à former des disques de silicium. L'échantillon est gravé par l'ICP puis le résidu de résine est nettoyé par plasma O_2 . Enfin, une gravure humide à l'acide fluorhydrique permet de suspendre les disques de silicium en gravant partiellement la silice enterrée sous le disque. On obtient ainsi des microdisques suspendus sur un pilier central en silice. Par ce procédé, nous obtenons un grand nombre de microdisques par échantillon, aussi notre échantillon est composé d'une matrice de microdisques. Le dépôt de nanotubes a été effectué par *drop-casting*, à partir d'une solution faiblement centrifugée (10 *kG*, 15 *min*).

La figure 6.1 présente plusieurs images obtenues en microscopie électronique à balayage des microdisques en silicium. Ceux-ci ont été observés après dépôt des nanotubes de carbone, qui sont donc visibles à la surface de l'échantillon.

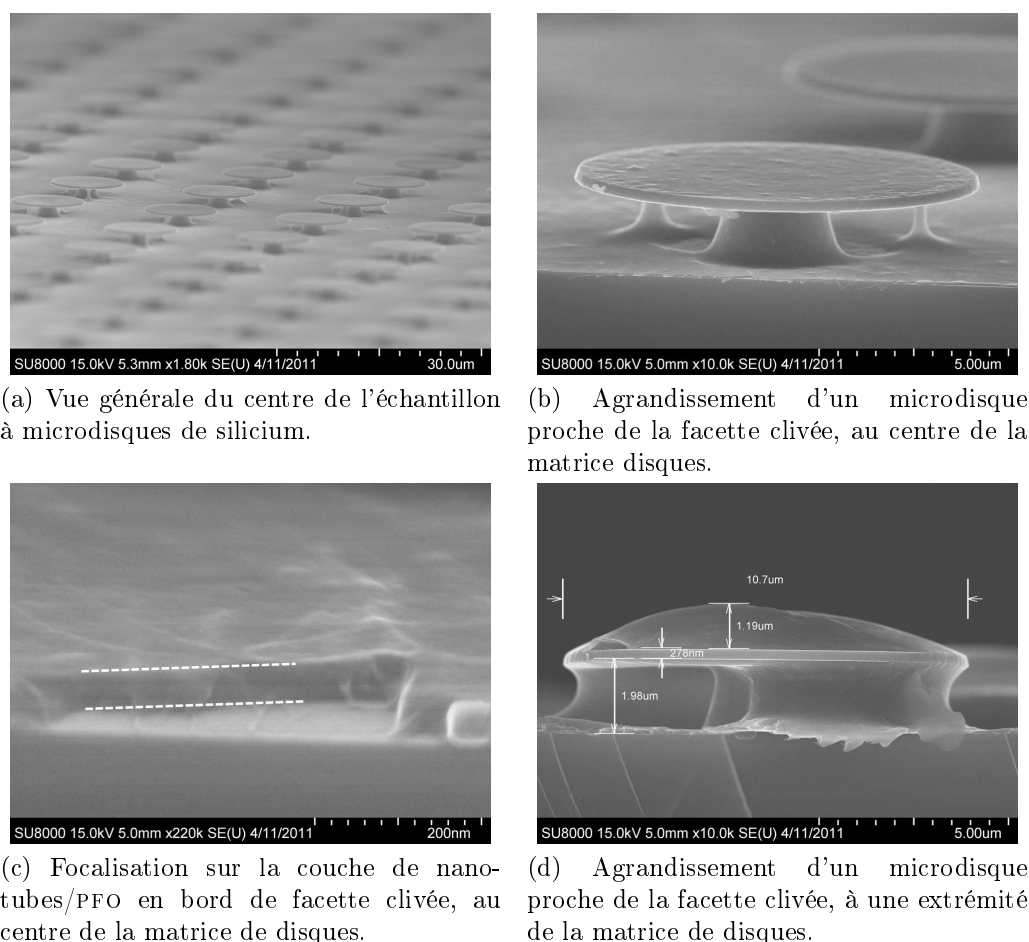


FIGURE 6.1 – Images en microscopie électronique des microdisques en silicium sur pilier de silice. La comparaison des images (b) et (d) permet d'apprécier la différence de répartition des nanotubes enrobés dans le PFO à la surface de l'échantillon en fonction des coordonnées spatiales : au centre de la matrice de disques (d) ou sur une extrémité de la matrice (b).

La première image (a) de la figure 6.1 est une vue générale de la matrice de micro-

disques de silicium, les images (b) et (d) sont des agrandissements sur un microdisque à deux positions différentes sur l'échantillon : respectivement au centre de la matrice et au bord de la matrice. On constate que l'épaisseur de la couche nanotubes/PFO n'est pas uniforme sur toute la surface de l'échantillon. Cela tient au type de dépôt réalisé : par *drop-casting*, l'effet du séchage de la goutte conduit à une répartition inhomogène de la matière à la surface de l'échantillon, avec une plus forte épaisseur aux extrémités de celui-ci. L'image (c) correspond à une marche formée par la couche nanotubes/PFO (soulignée par les pointillées blancs) ayant été arrachée vers le centre de l'échantillon, observée sur le substrat : l'épaisseur de la couche de nanotubes est de l'ordre de 50 à 100 nm. En comparaison, l'image (d) nous permet d'estimer que dans les zones les plus épaisses, la couche de nanotubes peut dépasser le micron. Une mesure du diamètre des disques a également été réalisée sur cette dernière image. On constate que le diamètre est $D = 10.8 \mu\text{m} \pm 0.4 \mu\text{m}$, la marge d'erreur étant liée à la fois aux incertitudes de mesure (taille du pixel de l'ordre de 200 nm à ce grandissement) ainsi qu'à l'incertitude sur le diamètre, due à la couche de nanotubes débordant sur le côté depuis la surface du disque.

Nous avons dans un second temps étudié en simulation les propriétés de résonance de ces structures, au moyen d'un code de calcul réalisé par F. Mandorlo [16]. Ce code permet de calculer, à partir des dimensions géométriques du disque et de son environnement diélectrique, les fréquences de résonance associées aux modes de galerie du disque. Pour simplifier le calcul, le milieu environnant est assimilé à un milieu de constante diélectrique uniforme. Nous retiendrons pour l'indice du matériau nanotube/PFO la valeur de $n_{PFO/NT} = 1.52$ [185], cependant, pour tenir compte du recouvrement partiel du disque par le polymère, l'indice pourra être ajusté à des valeurs plus faibles jusqu'à $n_{PFO/NT} = 1.40$. L'indice du silicium est pris à $n_{Si} = 3.45$ pour des longueurs d'onde comprises entre 1200 nm et 1400 nm. L'épaisseur du disque en silicium est de $h_{Si} = 260 \text{ nm}$ et le diamètre du disque est pris entre $D = 10.4 \mu\text{m}$ et $D = 11.2 \mu\text{m}$ pour tenir compte de l'incertitude quant à la mesure de celui-ci.

Le tableau 6.1 présente un exemple de modes de galerie calculés pour un microdisque de diamètre 10.8 μm entouré d'un milieu d'indice 1.52. L'intervalle spectral libre moyen est : $ISL \approx 14.3 \text{ nm}$.

A l'issue de ces simulations, deux incertitudes majeures demeurent : le diamètre exact du microdisque n'est pas connu ainsi que l'indice du matériau l'environnant. Les simulations réalisées nous donnent un positionnement et un espacement théorique entre les modes de galerie du disque, néanmoins une confrontation des modes simulés avec les résultats expérimentaux de photoluminescence s'impose comme la solution permettant de lever le doute sur les différents paramètres utilisés en simulation.

6.1.2 PL des nanotubes sur microdisques

Les nanotubes retenus pour intégration sur microdisques de silicium sont des nanotubes enrobés dans le PFO et faiblement centrifugés, à 10 kG pendant 15 min. Si ces paramètres ne permettent pas d'obtenir un matériau présentant du gain optique [4], la solution de nanotubes ainsi obtenue présente une forte concentration en nanotubes de carbone qui doit, en principe, faciliter la caractérisation des microdisques.

Nous avons mis en avant le *spin-coating* dans la partie 5.2.2 pour des raisons d'homogénéité de la couche formée, ici, la mise en rotation des microdisques peut potentiellement

Numéro de mode « n »	Longueur d'onde centrale de résonance (<i>nm</i>)
66	1390.0
67	1373.6
68	1357.7
69	1342.2
70	1327.0
71	1312.1
72	1297.6
73	1283.4
74	1269.5
75	1255.9
76	1242.7
77	1230.0
78	1216.9
79	1204.4

TABLE 6.1 – Exemple de simulation de modes de galerie d'un microdisque, dans le cas idéal d'un microdisque en silicium suspendu, de rayon $5.4 \mu m$ et encapsulé d'un matériau d'indice $n = 1.52$ constant autour du microdisque. Les modes étudiés ont pour indices orbitaux $(0, n, 0)$ où n est la première colonne du tableau ci-dessus.

conduire à un décollement des disques de leur pilier de silice, et n'est donc pas une méthode appropriée pour ces structures. Le dépôt de la solution de nanotubes de carbone est donc réalisé par *drop-casting*.

Pour la caractérisation des microdisques, nous avons choisi d'utiliser le même banc que celui de photoluminescence intégrée sur guides d'onde. Afin de collecter la lumière rayonnée par les microdisques, l'échantillon est clivé selon l'une des diagonales de la matrice de microdisques, de sorte à obtenir des disques proches de la facette clivée. Un objectif de microscope peut ainsi être approché des microdisques et collecter la photoluminescence couplée à ceux-ci. L'excitation des nanotubes de carbone se fait au moyen d'une source laser externe émettant à 803 nm , injectée par la colonne Navitar. Nous noterons que l'emploi d'un détecteur monocanal impose de réduire les temps d'intégration par point lorsque l'on enregistre un spectre sur une bande de plusieurs dizaines ou centaines de nanomètres, ce afin que les temps d'acquisitions ne dépassent pas des durées de quelques heures par spectre. Aussi, le lecteur remarquera que les signaux présentés sont parfois particulièrement bruités.

La figure 6.2(a) présente un spectre large bande de photoluminescence des nanotubes de carbone, déposés sur le substrat. Ce spectre permet d'attribuer les différentes chiralités de nanotubes présentes dans l'échantillon, à savoir les nanotubes (8,6), (8,7) et (9,7) émettant respectivement à 1200 nm , 1280 nm et 1350 nm . Les autres chiralités, (7,5) et (7,6), possèdent des émissions plus basses en longueur d'onde et ne sont donc pas visibles sur silicium. En effet, sous l'effet du faisceau intense de pompe un dernier pic de photoluminescence est observé à 1130 nm . Cette émission croît en intensité pour devenir plus intense que celle des nanotubes de carbone après quelques minutes, ainsi que représenté à la figure 6.2(b). La position de ce pic de photoluminescence, ainsi que son évolution sous

faisceau de pompe constant, nous permettent d'attribuer avec certitude cette émission à la transition indirecte du silicium. Le faisceau de pompe crée des phonons dans l'échantillon et cette transition indirecte est possible car assistée par ces mêmes phonons. De fait, elle couvre l'émission de lumière des chiralités de nanotubes situées à plus basse longueur d'onde.

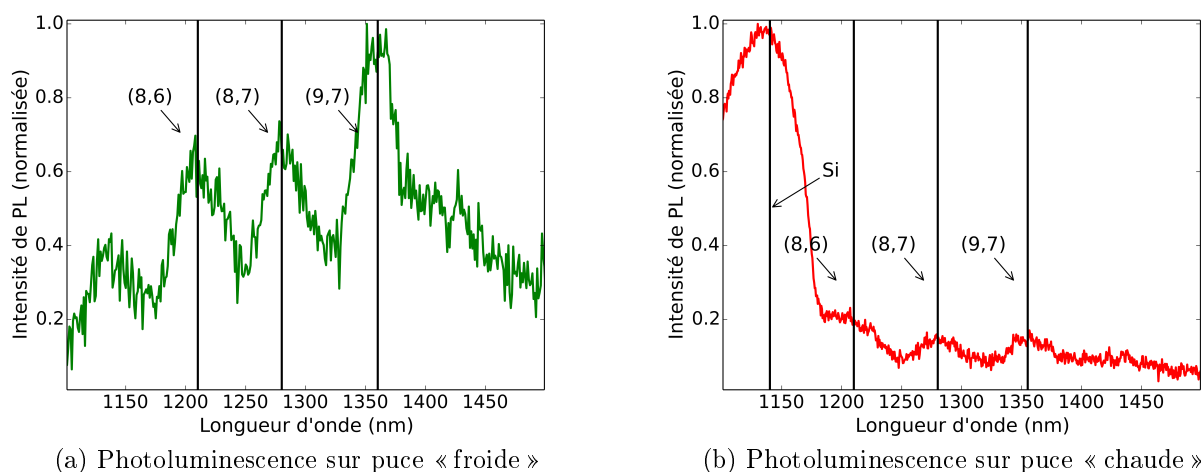


FIGURE 6.2 – Spectre de photoluminescence des nanotubes de carbone sur substrat SOI, lorsque l'échantillon est « froid » (a) et lorsque l'échantillon est « chaud » (b). L'échauffement est induit par la présence en continu du faisceau laser d'excitation à la surface de l'échantillon.

Nous avons vu sur la figure 6.1 que l'épaisseur de la couche nanotubes/PFO n'était pas identique sur tous les microdisques, avec des épaisseurs plus importantes sur les bords de la matrice qu'en son centre. Cette inhomogénéité a une incidence sur les signaux de photoluminescence observés : la figure 6.3 représente deux spectres de photoluminescence du nanotube (8,7) émettant à 1280 nm, pris sur le bord de la matrice (courbe rouge) et au centre de la matrice (courbe bleue). Pour des raisons de commodité, les intensités ont été normalisées de façon à ce que les courbes se superposent, néanmoins, on observe logiquement une plus forte PL sur les bords de la matrice où l'épaisseur de matériau est plus importante. L'enveloppe des deux spectres semble cependant différente dans les deux situations présentées. En effet, dans le cas où l'épaisseur de matériau est la plus faible (courbe bleue), on constate que le signal observé n'est pas constitué uniquement de la lorentzienne traditionnellement observée en photoluminescence (situation idéale représentée par la courbe rouge). On remarque par ailleurs une modulation périodique de l'enveloppe de la lorentzienne par une autre composante, avec une période proche de l'intervalle spectral libre calculé pour les modes de galerie des disques (entre 13 et 15 nm).

Pour confirmer l'hypothèse selon laquelle cette structuration de la photoluminescence des nanotubes de carbone a bien pour origine le couplage entre les photons émis et les modes de galerie du microdisque, nous pouvons tenter d'établir une corrélation entre les simulations numériques présentées dans la partie 6.1.1 et les signaux observés en photoluminescence. L'effet attendu du couplage entre une cavité optique et un matériau émissif est une augmentation nette du signal émis aux longueurs d'onde de résonance de la cavité. Nous pouvons donc encadrer les *maxima* présents sur les signaux de photoluminescence

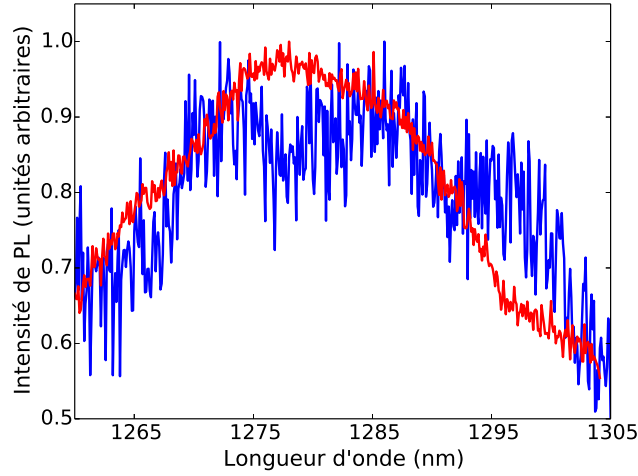


FIGURE 6.3 – Photoluminescence des microdisques ($\lambda_{pompe} = 803 \text{ nm}$) en deux positions différentes sur l'échantillon, correspondant à deux épaisseurs de nanotubes différentes. En rouge, sur un bord de la matrice (forte épaisseur) et en bleu au centre de la matrice (faible épaisseur). Une modulation de la photoluminescence en centre de la matrice est clairement identifiable.

et rechercher une correspondance dans les modes de galerie simulés.

Sur le spectre présenté figure 6.4, 3 *maxima* se détachent de la photoluminescence du nanotube (8,7). Ces *maxima* sont compris respectivement dans les plages suivantes : [1269 ; 1276] nm, [1280 ; 1289] nm et [1292 ; 1299] nm, qui sont marquées par les bandes grisées sur la figure. Parmi les structures simulées, deux microdisques possèdent des modes de galerie concordants avec les plages définies ci-dessus : il s'agit d'un disque de diamètre $D = 10.4 \mu\text{m}$ encadré d'un milieu d'indice $n = 1.45$ et d'un disque de diamètre $D = 10.8 \mu\text{m}$ encadré d'un milieu d'indice $n = 1.52$. Les modes calculés pouvant s'accorder avec les résultats expérimentaux ont pour fréquence de résonance respectivement (1268,95 nm ; 1283,35 nm ; 1298,09 nm) pour le premier disque et (1269,52 nm ; 1283,40 nm ; 1297,59 nm) pour le second. La fréquence de résonance de chacun de ces modes est représentée sur la figure 6.4 par des lignes verticales, en rouge pour le microdisque de diamètre 10.4 μm et en vert pour le microdisque de diamètre 10.8 μm .

S'il s'agit bien d'une structuration de la photoluminescence par les modes de galerie des microdisques, on peut se demander pourquoi cet effet n'est pas observable en bord de matrice. La différence notable entre un microdisque en bord de matrice et un microdisque en centre de matrice peut constituer une explication à ce phénomène : l'épaisseur de matériau nanotubes/PFO en surface du disque est plus importante au bord qu'au centre de la matrice. Dès lors, deux hypothèses se font jour : soit on n'excite pas le mode de galerie du disque dans le cas d'une forte épaisseur sur le résonateur, soit on l'excite mais on ne collecte pas la photoluminescence structurée.

La seconde hypothèse semble plausible dans la mesure où nous avons vu dans le chapitre 5.3.2 que seuls les nanotubes relativement proches d'un guide d'onde se couplent à celui-ci. Ici, la couche de près de 1 μm de nanotubes en surface du microdisque contribuerait à la fois à exciter les modes de galeries du disque mais aussi à émettre de la photoluminescence non-couplée. La fraction de PL couplée par rapport à la PL non cou-

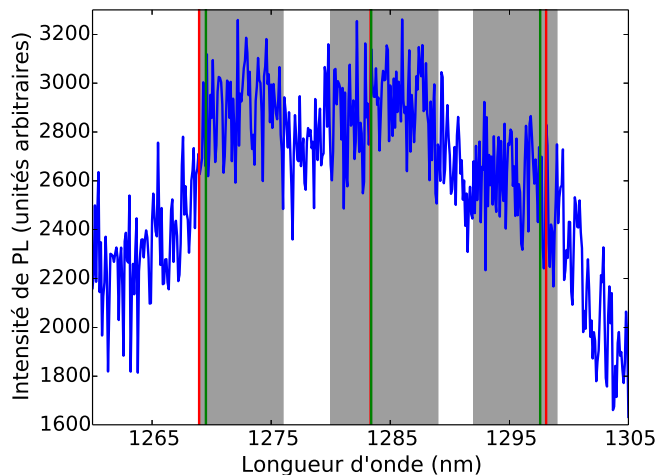


FIGURE 6.4 – Photoluminescence des nanotubes ($\lambda_{pompe} = 803 \text{ nm}$) sur microdisque, en centre de matrice. Les bandes grises correspondent à des encadrements des *maxima* de la photoluminescence, les traits verticaux sont les fréquences de résonance des modes de galerie simulés pour deux microdisques (jeux de pics rouges ou verts, respectivement).

plée serait faible et le signal provenant du microdisque potentiellement noyé dans le signal de PL non couplée. D'autre part, les nanotubes étant un matériau relativement opaque, il est possible que leur présence en surface du disque induise des pertes par absorption trop importantes pour que le signal des modes de galerie soit réellement mesurable. Ces deux hypothèses peuvent intervenir conjointement dans le comportement des structures étudiées et expliquer les signaux obtenus.

Malgré le possible accord entre les modes calculés et les signaux observés, il semble malaisé de conclure à une structuration certaine de la photoluminescence des nanotubes de carbone par les modes de galerie des microdisques. Les signaux des nanotubes mesurés étant faibles et les facteurs de qualité des structures probablement peu élevés (largeur à mi-hauteur de l'ordre de grandeur de la PL des nanotubes), le couplage entre les deux induit un effet peu marqué sur les signaux de photoluminescence. En effet, les images en microscopie électronique à balayage indiquent que les dépôts de nanotubes sont peu homogènes : l'environnement diélectrique des microdisques est donc fortement discontinu, ce qui est limitant pour une cavité. D'autre part la rugosité due à la gravure est particulièrement critique pour une structure telle qu'un microdisque suspendu, pour lequel le mode optique est confiné sur la périphérie du disque. Afin d'approfondir cette piste et d'obtenir des facteurs de qualités supérieurs de la part des microdisques, il faudrait envisager une étape supplémentaire de recuit thermique des bords des microdisques [150].

L'intégration de nanotubes de carbone sur microdisques de silicium semble permettre une excitation des modes de galerie par les nanotubes, sans qu'il soit néanmoins possible d'en acquérir la certitude. Les microdisques nous auront ainsi permis de poser les premiers jalons du couplage entre cavité photonique silicium et nanotubes de carbone. Ces structures n'étant pas intégrables avec des guides d'onde pour la réalisation de lien optique sur silicium, elles demandent à être dépassées par des cavités présentant cette condition d'intégrabilité.

6.2 Cavités à miroirs de Bragg

Les cavités à miroirs de Bragg présentent l'avantage d'être naturellement intégrables dans une structure de guide d'onde, ce qui facilite leur couplage à d'autres structures photoniques. En outre, leur principe de conception est simple et offre une grande modularité dans le choix des longueurs d'onde de résonance.

6.2.1 Modélisation, conception et fabrication des cavités de Bragg

L'équation permettant la conception de miroirs de Bragg est rappelée ci-dessous. Elle décrit la longueur d'onde de résonance en fonction des milieux considérés.

$$\lambda_B = 2 * (L_1 \cdot n_{eff1} + L_2 \cdot n_{eff2}) \quad (6.1)$$

Dans notre cas, l'un des deux milieux sera le silicium puisque ce matériau nous sert également de guide d'onde. Le second milieu sera choisi comme étant un milieu d'indice de réfraction $n = 1.45$, ce qui sera l'approximation que nous ferons pour l'indice de la résine HSQ. Les miroirs de Bragg seront donc dans notre cas composés de l'alternance périodique de silicium et de HSQ recuite, assimilable à de la silice. Notons que pour des raisons de simplicité, les miroirs seront totalement gravés.

Il est important de noter que dans cette équation de conception n'intervient pas l'indice optique des matériaux traversés mais leur indice effectif. Si pour la HSQ, les tranches peuvent être assimilées à des plans infinis, ce qui implique que l'indice du matériau coïncide avec l'indice effectif, il n'en va pas de même pour le silicium. Rappelons que nous avons choisi de travailler avec des substrats de SOI comportant une couche supérieure de silicium de 220 nm d'épaisseur. D'autre part, la largeur du guide considéré influe également sur l'indice effectif. Dans la suite nous considérerons deux largeurs de guides, pour des miroirs de Bragg réalisés dans des guides d'onde de largeur W de $1 \mu\text{m}$ et d'autres dans des guides d'onde de largeur 400 nm .

La recherche des modes optiques s'effectue au moyen d'un solveur de mode, ainsi qu'exposé dans la partie 1.2.3. Dans les deux cas, $W = 1 \mu\text{m}$ et $W = 400 \text{ nm}$, nous nous intéresserons uniquement au mode fondamental de polarisation TE. En effet, les modes fondamentaux TE et TM ont généralement des indices effectifs très éloignés, par conséquent un miroir de Bragg conçu pour fonctionner avec l'une des polarisation ne réfléchira pas aux mêmes longueurs d'onde l'autre polarisation.

Pour les dimensions des guides retenus, le solveur de mode nous donne un indice effectif $n_{eff} = 3.003$ pour $W = 1 \mu\text{m}$ et $n_{eff} = 2.675$ pour $W = 400 \text{ nm}$. A partir de ces valeurs, nous pouvons dimensionner les miroirs de Bragg. Il existe néanmoins une contrainte supplémentaire à prendre en compte pour limiter les pertes des miroirs de Bragg : les ouvertures réalisées dans le guide en silicium et remplies de HSQ ne doivent pas excéder une longueur de 100 nm . Dans le cas contraire, les fuites du mode optique par rayonnement hors du plan deviennent importantes et dégradent les propriétés de réflexion du miroir de Bragg. En limitant cette longueur à 100 nm , pour obtenir une réflexion du miroir de Bragg à 1260 nm , soit entre les résonances du nanotube (8,6) et du (8,7), il faut que les tranches de silicium aient une longueur de 162 nm dans le cas $W = 1 \mu\text{m}$ et 182 nm dans le cas $W = 400 \text{ nm}$.

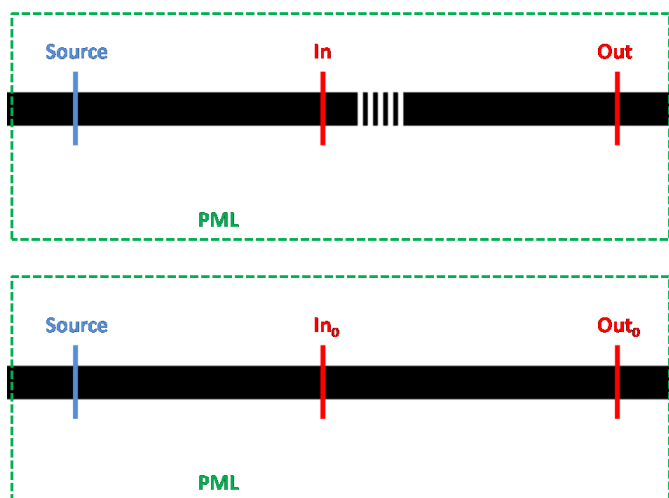


FIGURE 6.5 – Positionnement en simulation FDTD 3D des différents éléments : source (bleu), détecteurs (rouge), PML (pointillés vert) et représentation (en noir) de la structure étudiée. En haut, un miroir de Bragg, en bas, un guide d'onde équivalent. L'utilisation d'une structure de normalisation permet de calculer les propriétés de réflexion, transmission et les pertes de la structure.

Les propriétés de réflexion et de transmission des miroirs de Bragg peuvent être obtenues en simulation *Finite-Difference Time-Domain* (FDTD). Ce type de simulation consiste en la résolution des équations de propagation de la lumière (équations de Maxwell vues dans le chapitre 1.2.2) dans le domaine temporel par différences finies. En d'autres termes, c'est la propagation des ondes qui est étudiée, au contraire des solveurs de modes qui étudient des solutions stationnaires, ce qui permet d'obtenir des informations sur la transmission à travers un élément photonique. Cette méthode, qui repose sur la discrétisation de l'espace en cellules élémentaires (cellules de Yee [186]), est une des plus répandues en électrodynamique. L'évolution du champ entre deux « instants » consécutifs est alors calculée entre deux cellules adjacentes, dans toute la fenêtre de simulation. Pour rendre compte d'un milieu infini ouvert, la fenêtre de simulation est délimitée par des *Perfectly Matched Layers* (PML), qui sont des couches artificielles ayant la propriété d'absorber parfaitement les ondes électromagnétiques. Notons enfin que la simulation est réalisée en 3 dimensions afin que soit possible l'évaluation des pertes par rayonnement hors du plan du substrat.

Le simulateur que nous avons retenu dans le cadre de cette thèse est développé par le *Massachusetts Institute of Technology* sous le nom de MEEP [187]. Il est disponible sous licence GNU et est interfaçable dans plusieurs langages de programmation. Il présente en outre l'avantage de supporter la parallélisation des calculs sur plusieurs processeurs par l'utilisation du package MPI, la FDTD étant une méthode très consommatrice en termes de ressources de calculs.

Afin d'exciter la structure étudiée, une source est placée dans celle-ci. La source adaptée à nos simulations doit avoir un profil gaussien (calculé par le solveur de mode) et une largeur spectrale finie. L'analyse de la propagation du champ électromagnétique se fait en plaçant des « détecteurs » à des positions stratégiques. Pour les miroirs de Bragg, nous recherchons à connaître la transmission, la réflexion et les pertes de la structure. Un

placement permettant d'obtenir l'ensemble de ces informations est représenté à la figure 6.5. Ce placement consiste à positionner un premier détecteur entre la source et la structure et un second après la structure. En simulant dans les mêmes conditions le miroir de Bragg puis un guide d'onde de largeur identique, nous pouvons extraire l'ensemble des paramètres (Réflexion, Transmission et Pertes) de la structure, à partir du jeu d'équations suivant :

$$R + T + L = 1 \quad (6.2)$$

$$T = \frac{Out}{Out_0} \quad (6.3)$$

$$R = \frac{In_0 - In}{Out_0} \quad (6.4)$$

où T est la transmission, R la réflexion et L les pertes. Le flux du premier détecteur est nommé In , celui du détecteur de sortie Out . L'indice "0" accolé à ces flux correspond à la situation sans miroir de Bragg (guide d'onde en ruban équivalent).

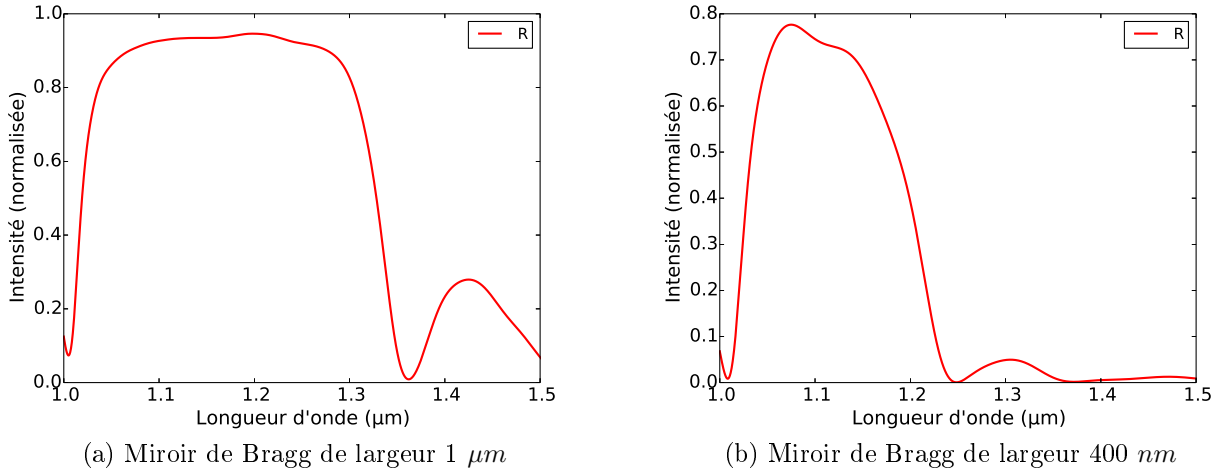


FIGURE 6.6 – Simulation FDTD 3D de miroirs de Bragg dans des guides de différentes largeurs : (a) $W = 1 \mu m$ et (b) $W = 400 nm$. Les spectres représentés correspondent à la réflectivité respective de chacun des miroirs. Les miroirs simulés présentent 7 fentes.

La figure 6.6(a) correspond à la réflectivité simulée d'un miroir de Bragg dans un guide d'onde de largeur $W = 1 \mu m$, avec $N = 7$ ouvertures dans le silicium, soit 6,5 périodes. La figure 6.6(b) présente la même caractéristique mais pour un miroir dans un guide de largeur $W = 400 nm$. Dans les deux cas, le miroir réfléchit dans une plage de longueurs d'onde large, puis est *quasi* transparent en dehors de cette zone. Les réflectivités étant centrées à des longueurs d'onde inférieures à celles espérées par le calcul, nous avons donc fait varier la période du miroir (longueur des tranches de silicium) afin d'ajuster le centre de la bande d'intérêt pour chaque miroir.

La figure 6.7(b) présente une simulation pour un miroir de Bragg de largeur $W = 1 \mu m$ et dont les tranches en silicium ont été portées à $L = 200 nm$. De même, la figure 6.7(a) correspond à un miroir de Bragg de largeur $W = 0.4 \mu m$ et dont les tranches en silicium ont été portées à $L = 220 nm$. Les différents spectres, ainsi qu'annoté dans la légende

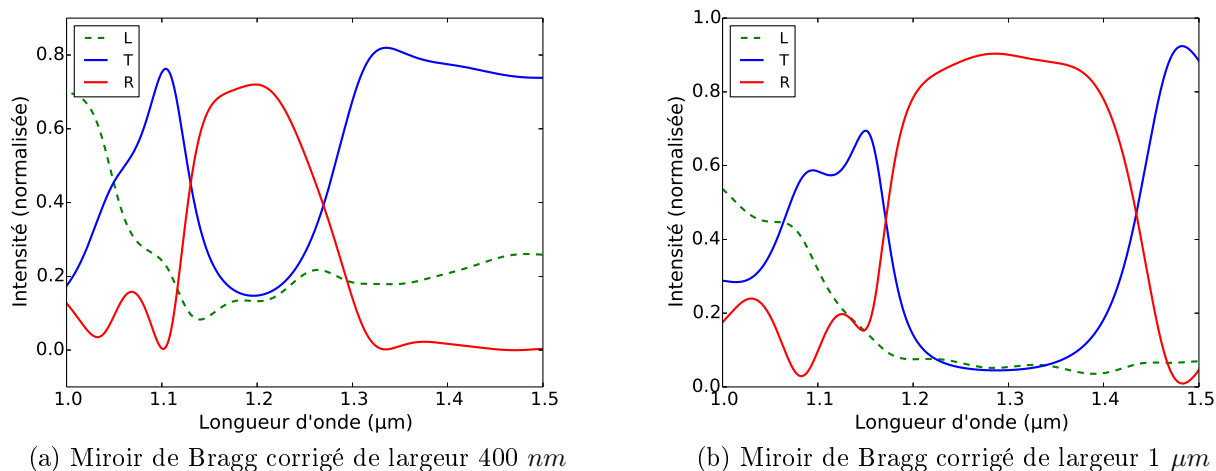


FIGURE 6.7 – Simulation FDTD 3D de miroirs de Bragg dans des guides de différentes largeurs : (a) $W = 400 \text{ nm}$ et (b) $W = 1 \mu\text{m}$. Les spectres représentent les trois caractéristiques de chaque miroir : réflexion, transmission et pertes.

de la figure, correspondent respectivement à la transmission, à la réflexion et aux pertes de la structure. Le paramètre essentiel de tout miroir est sa réflectivité : la réflexion normalisée atteint près de 94% aux alentours de 1280 nm pour le miroir réalisé dans un guide de 1 μm, tandis qu'elle ne s'élève qu'à 72% pour le miroir de largeur 400 nm. A grandes longueurs d'onde, les miroirs sont quasiment transparents et la lumière est bien transmise, une propriété qui devrait également être observée à plus courtes longueurs d'onde. On constate au contraire que dans cette région la transmission du miroir est fortement diminuée. A l'inverse, les pertes sont importantes dans cette région du spectre. Ces pertes sont dues à la diffraction de la lumière à plus courtes longueurs d'onde, en raison de la présence des fentes de dimensions de l'ordre de la centaine de nanomètres. Notons qu'ici l'absorption du silicium n'a pas été implémenté dans la simulation.

Pour les miroirs de Bragg, il est possible de moduler la réflectivité maximale en choisissant le nombre de périodes du miroir. Nous avons également simulé l'influence de ce paramètre sur un miroir de largeur 1 μm dont les tranches de silicium ont une longueur de $L = 220 \text{ nm}$. La figure 6.8 présente les différentes caractéristiques de réflexion obtenues pour une telle structure, pour un nombre d'ouvertures en silicium N variant de 2 à 6. La réflectivité atteinte à 1280 nm est également tracée sur la figure. On remarque que la réflectivité tend à saturer à partir de $N = 5$. Pour la conception des miroirs de Bragg, nous nous placerons à une valeur volontairement proche de cette limite, les pertes augmentant au delà sans réel gain sur la réflectivité.

Dans la partie 3.1.4, nous avons abordé la possibilité d'adapter l'interface des miroirs afin de réduire les pertes par radiation. Nous avons choisi pour réaliser cette adaptation de mode trois types de *tapers* différents, que l'on nommera *taper* « corrugué », *taper* « aperiodique » et « *duty-cycle* ». Les principes de ces *tapers* sont présentés à la figure 6.9. Le *taper* corrugué repose sur une gravure progressive des flancs du miroir : les ouvertures en HSQ sont progressivement créées dans le miroir, c'est-à-dire qu'il y a une modulation de la largeur des fentes. Le *taper* *duty-cycle* module le rapport cyclique du miroir en élargissant progressivement les fentes remplies de HSQ, le rapport L_{HSQ}/L_{Si} est donc

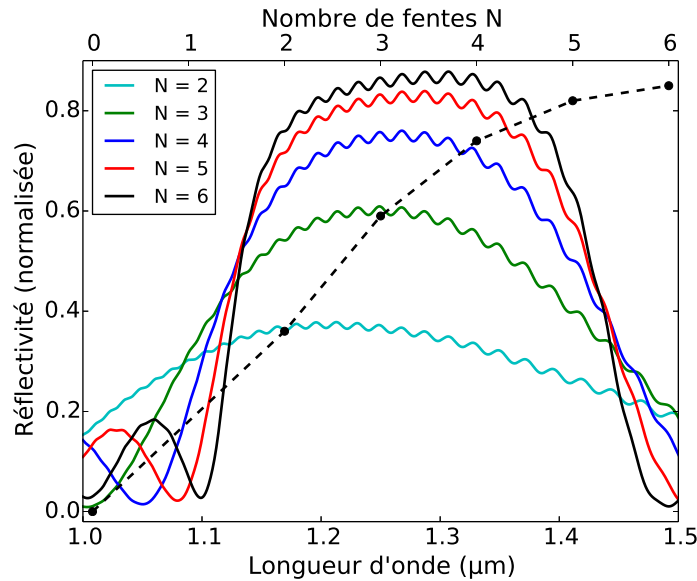


FIGURE 6.8 – Simulation FDTD 3D de l'évolution de la réflectivité d'un miroir de Bragg en fonction du nombre de fentes. En traits plein sont représentés les spectres de réflectivité simulés pour des miroirs dont le nombre de fente varie de $N = 2$ à 7. En pointillés, la réflectivité à 1280 nm est tracée en fonction de ce paramètre N .

progressivement augmenté. Enfin, le *taper* aperiodique conserve le rapport cyclique du miroir mais modifie sa période progressivement. Ces trois types de structures ont été incluses dans les masques des miroirs de Bragg pour comparaison avec des structures sans *taper*. Notons que seuls des miroirs de largeur $1 \mu\text{m}$ ont été équipés de tels *tapers*. Les miroirs de largeur 400 nm présentant en simulation des réflectivités plus faibles, on peut s'attendre à ce que ces cavités réfléchissent peu la lumière, donc aient un faible facteur de qualité.

Les miroirs de Bragg sont donc conçus à partir des dimensions simulées. Une zone de filtrage des modes d'ordre supérieur est ajoutée pour les miroirs de largeur $W = 1 \mu\text{m}$ de part et d'autre des cavités. Enfin, la zone d'interaction est constituée d'un guide évanescent situé entre deux miroirs. Afin d'adapter progressivement la largeur des guides d'onde entre miroir et zone évanescente, des *tapers* sont également ajoutés dans les cavités. Une couverture en résine HSQ permet de protéger du dépôt de nanotubes les guides d'accès ainsi que les miroirs de Bragg, ne laissant d'exposée que la section de guide évanescent située au centre de la cavité.

La figure 6.10 présente plusieurs images obtenues en microscopie électronique à balayage de miroirs de Bragg fabriqués à l'IEF selon le procédé décrit dans la partie 5.1.2. La figure (a) est un miroir de Bragg sans *taper*, la figure (b) un miroir avec *taper* corrugué, la figure (c) un miroir avec *taper duty-cycle* et enfin la figure (d) un miroir avec *taper* aperiodique. Si les miroirs ont généralement les bonnes dimensions, il est plus difficile d'obtenir les dimensions souhaitées pour les *tapers*. En particulier, les *tapers duty-cycle* et aperiodiques incluent des éléments de dimensions faibles, de l'ordre de 30 nm pour les plus petits et sont difficiles à lithographier ou graver. Un exemple d'erreur de fabrication peut être observé sur la figure (d), où les premières tranches de silicium n'adoptent pas la position espérée.

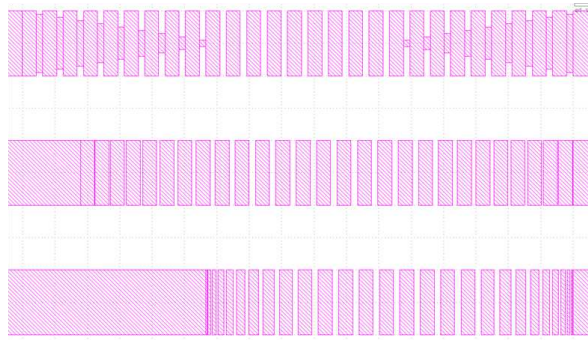


FIGURE 6.9 – Capture d’écran des masques de miroirs de Bragg avec trois types de *tapers* : en haut un *taper* corrugué, au milieu un *taper* duty-cycle et en bas un *taper* aperiodique. Dans chaque cas, la modulation progressive des interfaces des miroirs a pour but de rendre les miroirs moins abruptes et donc d’augmenter les facteurs de qualité des cavités en réduisant les pertes aux interfaces.

6.2.2 Caractérisation des cavités à miroirs de Bragg : optique linéaire et photoluminescence

Les structures à miroirs de Bragg ont été réalisées en deux exemplaires : le premier échantillon est totalement recouvert de résine HSQ tandis que le second n’est que partiellement couvert, laissant ainsi des zones d’interaction exposées pour le dépôt de nanotubes de carbone. Ce dernier est effectué par *spin-casting* suivi d’un *drop-casting*, dans le but d’obtenir une couche de nanotubes épaisse et plus homogène que par un simple *drop-casting*. Nous pouvons ainsi comparer les situations avec et sans nanotubes en comparant les deux échantillons, sous hypothèse que ceux-ci soient physiquement identiques. Nous pouvons considérer cette hypothèse comme valable dans la mesure où les deux échantillons proviennent du même substrat SOI et ont été fabriqués simultanément. Pour l’ensemble des miroirs de Bragg, la polarisation d’injection comme de collecte est filtrée TE.

La figure 6.11 représente la transmission d’un miroir de Bragg sans *taper*. On constate que la bande de réflexion est nettement plus large que prévue en simulation, à tel point que seule l’extrémité à haute longueur d’onde de cette bande est visible. Le taux d’atténuation dans la bande de réflexion est d’approximativement 30 *dB*, soit une transmission de 0.1 %. Cette valeur peut être comparée à la transmission simulée pour cette structure : en simulation FDTD 3D nous avons calculé une transmission minimale de 4.5 % à 1280 *nm*. La transmission mesurée est donc sensiblement plus faible que celle calculée. Cela tient au fait que, bien que les simulations aient été réalisées en 3D et donc prennent en compte les pertes par rayonnement hors-plan, ces pertes ont été sous-estimées en simulation en raison de la dimension légèrement supérieure des fentes fabriquées. Enfin, la rugosité des guides induite par les procédés technologiques de fabrication constitue une source importante de pertes par rétrodiffusion. Les autres paramètres du miroir, réflexion et pertes, ne peuvent pas être évalués individuellement avec notre montage expérimental.

Nous avons étudié expérimentalement l’influence du nombre de périodes du miroir de Bragg sur la transmission (et donc la réflexion) de la structure. Les spectres de transmission des miroirs correspondants sont représentés à la figure 6.12(a). Nous avons fait varier le nombre de fentes du miroir de $N = 0$ à 10. La baisse progressive de la transmission attendue est confirmée expérimentalement sur les spectres mesurés. Nous avons reporté

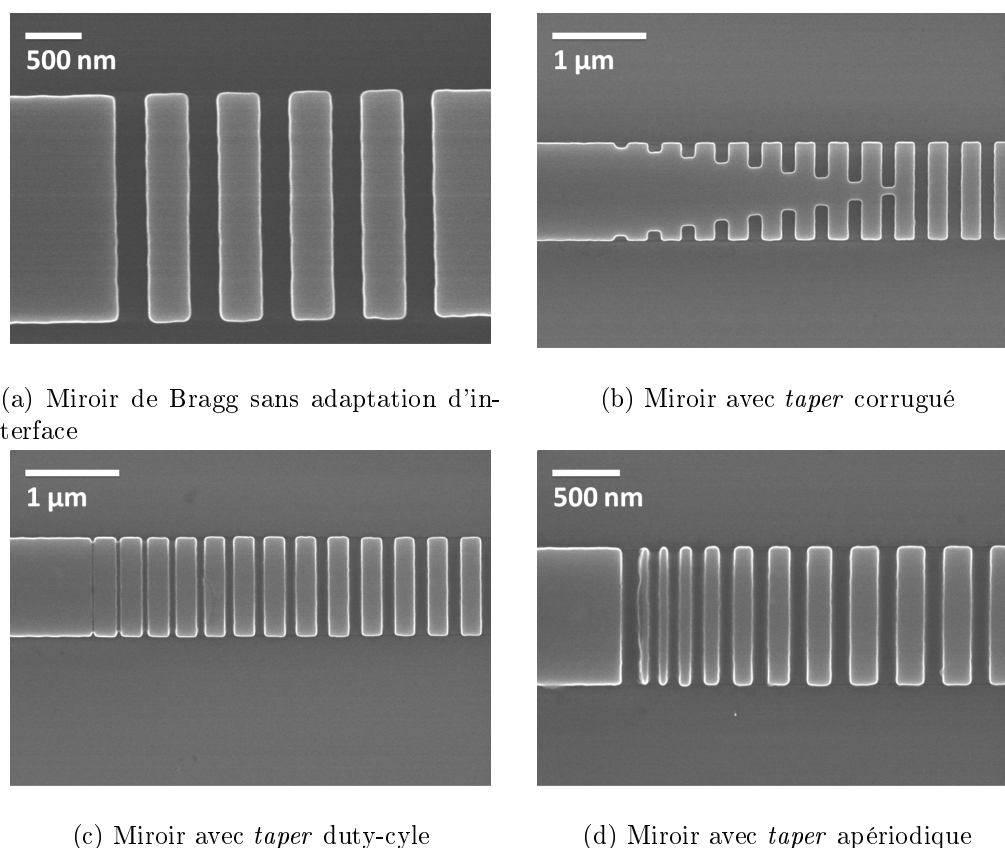


FIGURE 6.10 – Images en microscopie électronique des miroirs de Bragg, présentant à la fois la situation de référence d'un miroir « simple » (a) que les trois types de *taper* de miroirs étudiés (b), (c) et (d). Les barres d'échelles sont indiquées dans le coin gauche des figures. On remarque que sur le miroir (d), les premières tranches de silicium ne sont pas régulièrement positionnées, au contraire du masque ayant servi à définir ce *taper*, et présentent une grande rugosité.

sur la figure 6.12(b) les valeurs de transmission mesurées ainsi que les données simulées de transmission. Les niveaux de transmission observés expérimentalement sont plus faibles, à nombre de fentes égal, que les transmission simulées. Cette observation confirme celle de la transmission de la courbe 6.11, pour les mêmes raisons que celles évoquées au paragraphe précédent.

La figure 6.13 représente la transmission d'une cavité à miroirs de Bragg sans *taper* de miroir. Elle est constituée, ainsi que nous l'avons vu dans la partie 6.2.1, de deux miroirs de Bragg (5 fentes) encadrant une zone évanescente de longueur $150 \mu\text{m}$ et de largeur $W = 260 \text{ nm}$. L'adaptation de largeur entre le miroir et la zone évanescente est réalisée au moyen de deux *tapers* de longueur $50 \mu\text{m}$.

Le niveau de transmission de la cavité (bleu) est comparable à celle d'un guide ruban équivalent (noir) pour des longueurs d'onde supérieures à 1600 nm , c'est-à-dire en dehors de la bande de réflexion des miroirs de Bragg, l'atténuation de la transmission est d'environ 30 dB soit une transmission de 0.1% . Cette valeur est comparable à celle mesurée pour un miroir seul (figure 6.11). Une telle cavité devrait présenter des pics caractéristiques des modes de cavité avec un intervalle

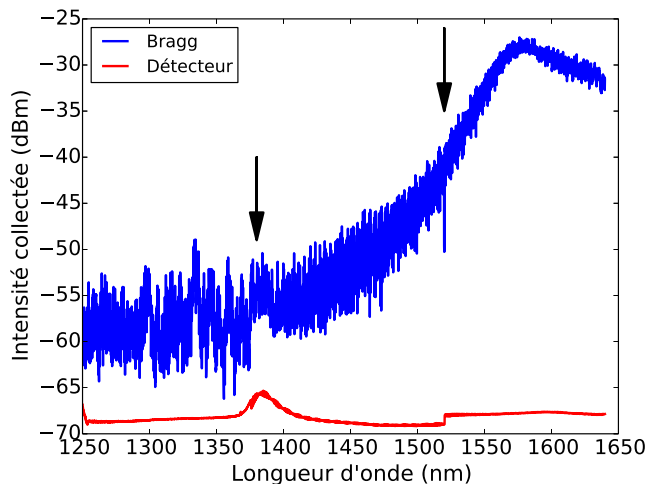


FIGURE 6.11 – Transmission d’un miroir de Bragg simple (sans *taper*) en bleu et réponse du détecteur en rouge. Le nombre de fentes est $N = 7$ et la largeur du miroir $W = 1 \mu\text{m}$. En comparant la réponse du détecteur avec celle du miroir, nous pouvons identifier deux artefacts de mesure pointés par les flèches sur les spectres. Ces artefacts identifiés sur la réponse du détecteur se retrouvent sur la transmission du miroir.

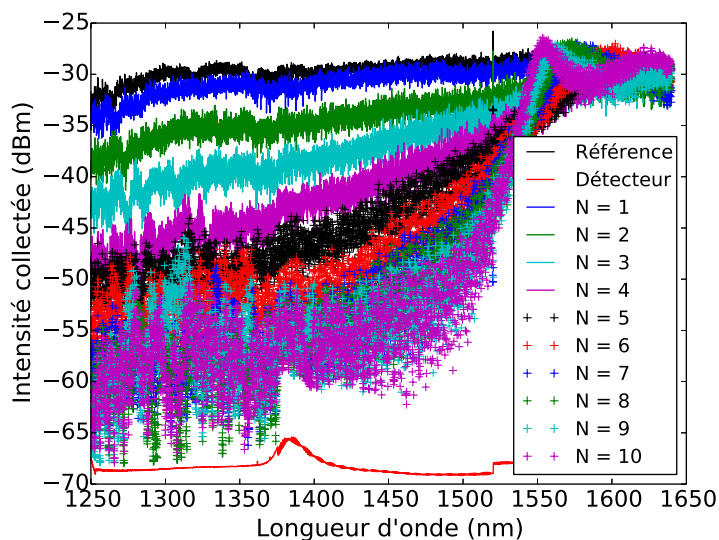
spectral libre de l’ordre de 1.34 nm , or nous n’avons pas réussi à identifier la présence de ce motif périodique en raison des fortes oscillations observées dans la bande de réflexion des miroirs (pour $\lambda \leq 1600 \text{ nm}$).

Les différents spectres de la figure 6.14 représentent des spectres de transmission de cavités à miroirs de Bragg incluant des *tapers* de miroirs. Les dimensions des résonateurs sont égales dans toutes les situations. La figure (a) est une cavité à *taper* corrugué, la figure (b) une cavité à *taper duty-cycle* et la figure (c) une cavité à *taper* apériodique. Sur chaque figure, la transmission de la cavité de référence (sans *taper* de miroir) est tracée en vert, celle de la cavité avec *taper* en bleu.

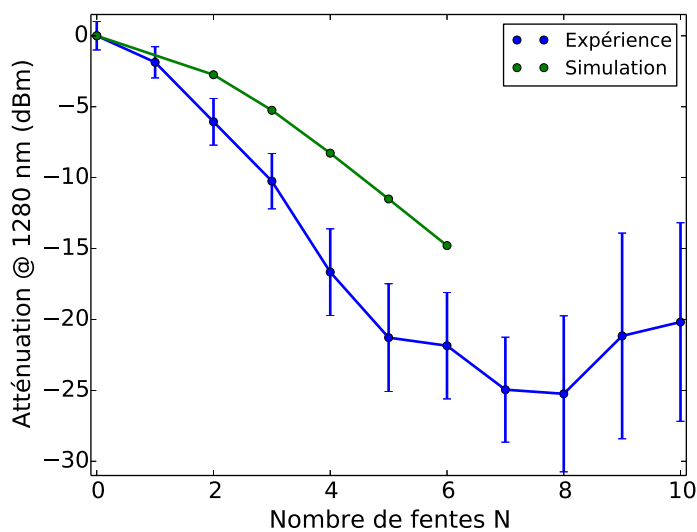
On remarque que la présence des *tapers* influe sur la pente de la coupure des miroirs de Bragg : celle-ci est systématiquement plus abrupte avec *taper* que sans. D’autre part, la transmission de la cavité avec *taper* apériodique est fortement réduite par rapport à la situation de référence. Nous attribuons cette baisse de transmission aux erreurs de fabrication présentes pour ce type de structure, dont les premières fentes en silicium sont de l’ordre de la dizaine de nanomètres.

Sur l’ensemble des cavités mesurées, il n’est pas possible d’attribuer de manière certaine les pics qui seraient dus aux modes de cavité. Les oscillations présentes en fond de bande présentent une amplitude trop élevée pour permettre d’observer un motif périodique qui correspondrait à la cavité, même après filtrage des données. De plus, les niveaux de transmissions mesurés dans la bande de coupure des miroirs se situent en limite de détection du photodétecteur CT 400, niveau situé à -65 dBm . Nous avons donc choisi d’étudier directement la photoluminescence de ces cavités pour rechercher la présence des modes des cavités.

Le banc de photoluminescence employé est le même que celui présenté dans la partie 5.3.2 à la figure 5.11. La figure 6.15 représente deux spectres de photoluminescence mesurés pour le nanotube (9,7), respectivement sur un guide d’onde évanescent (bleu) et



(a) Transmission de miroirs de Bragg pour différentes valeurs de N



(b) Atténuation de la transmission mesurée et simulée

FIGURE 6.12 – Etude de la transmission des miroirs de Bragg en fonction du nombre de fentes N . En haut (a) : Courbes de transmission mesurées pour les miroirs de Bragg avec N croissant de 0 à 10. En bas (b) : Atténuation de la transmission (par rapport au guide droit de référence) pour des miroirs de Bragg dont le nombre de fentes N varie. En bleu, les mesures expérimentales de transmission (avec barres d'erreurs) et en vert les points de simulation équivalents.

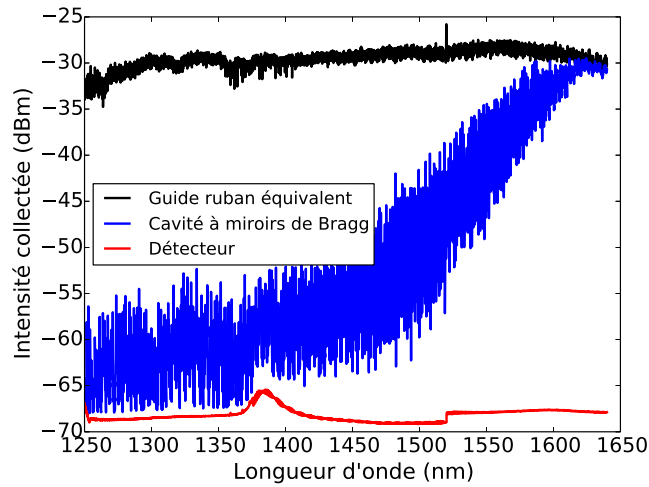


FIGURE 6.13 – Spectre de transmission d'une cavité à miroirs de Bragg

sur une cavité à miroirs de Bragg (vert). Les deux structures étudiées présentent exactement les mêmes éléments photoniques, à l'exception des miroirs, ce qui permet d'en faire la comparaison. Entre les deux spectres, on note une légère baisse de l'intensité de photoluminescence observée sur la cavité par rapport au guide d'onde. Néanmoins, nous n'observons pas de structuration de la photoluminescence des nanotubes de carbone par les modes de cavité du résonateur à miroirs de Bragg. Deux hypothèses peuvent expliquer cette absence de signature du couplage avec les modes de cavité. La première hypothèse est que les modes présentent un facteur de qualité trop faible pour être observés dans le bruit de mesure et/ou un intervalle spectral libre trop faible pour pouvoir être résolu par le monochromateur. Cette hypothèse semble plausible dans la mesure où nous n'avons pas non plus observé de signature claire de ces modes en optique intégrée. La seconde hypothèse est que la lumière observée est issue d'un couplage avec le mode TM du guide d'onde, mode qui ne « voit » pas le miroir de Bragg en raison de son indice effectif très différent du mode TE pour lequel ont été conçus les miroirs. Nous ne pouvons pas, avec les éléments dont nous disposons, conclure à la validité de l'une ou l'autre de ces hypothèses.

A l'heure de la rédaction de ce manuscrit, nous avons conçu et fabriqué des résonateurs à miroirs de Bragg pour une étude en micro-photoluminescence. Les longueurs de cavité ont été fortement réduites de sorte à obtenir un intervalle spectral libre compatible avec la résolution de notre spectromètre. La caractérisation de ces structures est en cours.

L'absence de structuration de la photoluminescence des nanotubes de carbone par les modes de cavité des résonateurs à miroirs de Bragg ne nous permet pas de conclure au couplage entre les nanotubes et la cavité. Il nous faut dès lors envisager d'utiliser un résonateur dont les modes seraient mieux définis, tout en conservant le caractère intégrable de la structure. Les résonateurs en anneau sont parfaitement indiqués pour répondre à cette problématique.

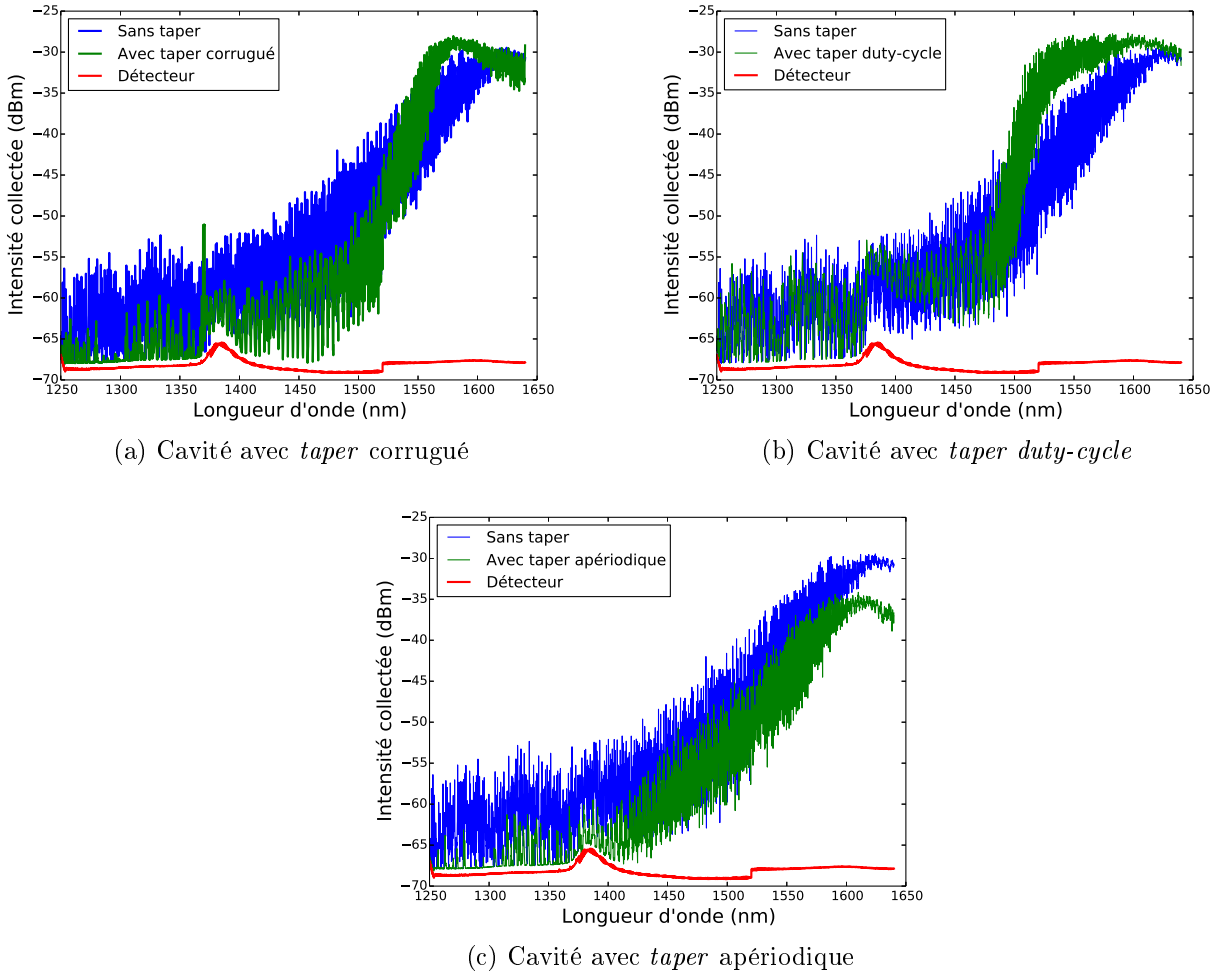


FIGURE 6.14 – Spectres de transmission pour des cavités avec adaptation de mode à l'interface des miroirs. Sur chaque figure est tracée la transmission de la cavité de référence (en bleu) et la transmission de la cavité avec *taper* (en vert).

6.3 Résonateurs en anneau

Les résonateurs en anneau sont aisément intégrables par couplage évanescent entre un guide d'accès et le résonateur en lui-même. Leur conception est relativement aisée et permet d'obtenir des facteurs de qualité élevés, de l'ordre de 10^5 . Ils sont donc particulièrement attractifs pour le couplage de nanotubes de carbone avec des cavités photoniques à fort facteur de qualité.

6.3.1 Conception et fabrication des résonateurs en anneau

Les résonateurs en anneau présentent des peignes de résonances régulièrement espacés, chaque peigne correspondant à un mode de polarisation, et donc d'indice effectif, différent. Afin d'en faciliter la conception, nous avons choisi de travailler à partir de résonateurs ne propageant que les deux polarisations fondamentales TE et TM. La largeur des guides d'onde est donc ajustée pour être légèrement en dessous de la limite monomode, à

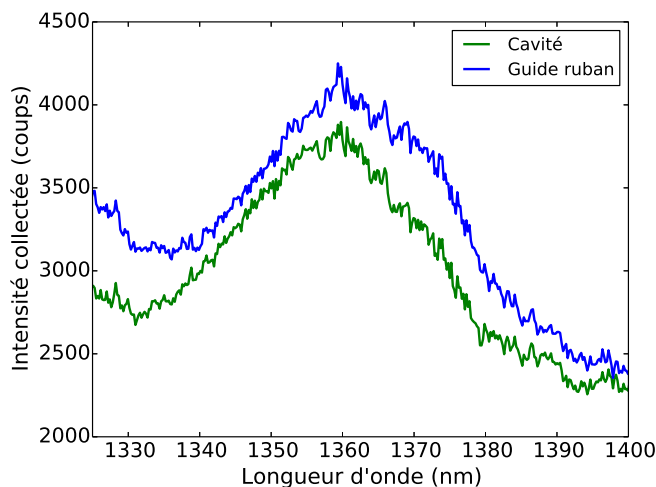


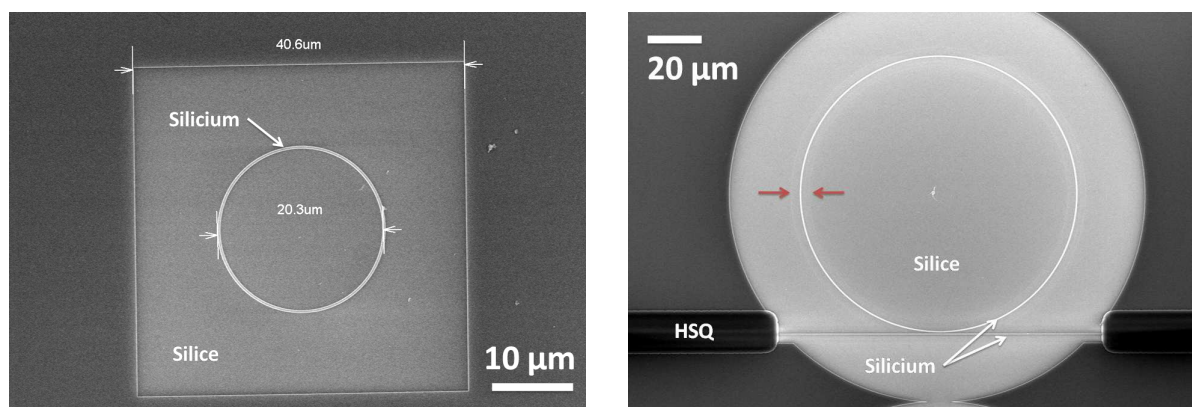
FIGURE 6.15 – Photoluminescence sur guide ruban évanescent (bleu) et sur cavité à miroirs de Bragg (vert) de nanotubes de carbone. Le laser d’excitation émet à $\lambda = 803 \text{ nm}$. Outre une légère différence d’intensité, la présence de la cavité ne semble pas induire d’effet sur la photoluminescence des nanotubes.

$W \approx 350 \text{ nm}$.

D’autre part, l’analyse des signaux de photoluminescence est réalisée au moyen d’un réseau dispersif. La résolution spectrale est donc limitée, qu’il s’agisse de mesurer la largeur spectrale d’un pic individuel ou de résoudre deux pics adjacents. Le premier paramètre peut être estimé simplement en utilisant une source laser très fine telle qu’un laser Hélium-Néon : la largeur de sa raie principale à 632.8 nm est d’environ 1 GHz soit approximativement 1 pm . Une analyse de cette raie ultra-fine par le monochromateur iHR 320, équipé d’un réseau de 950 traits/mm et d’une barette de photodétecteurs InGaAs dont le pixel a une largeur de $50 \mu\text{m}$, nous donne une largeur spectrale de 165 pm , pour une ouverture des fentes d’entrée du spectromètre de $100 \mu\text{m}$. Cette largeur représente donc la dispersion maximale pouvant être atteinte par notre système de détection. Afin d’éviter une convolution des pics présents dans le peigne du résonateur en anneau, nous avons travaillé avec un intervalle spectral libre au minimum 10 fois supérieur à cette valeur, soit 1.5 nm . Aux longueurs d’onde d’émission des nanotubes étudiés, c’est-à-dire entre 1200 et 1350 nm , cet intervalle spectral libre se traduit pour un guide d’onde de largeur $W = 350 \text{ nm}$ par une longueur de cavité de $135 \mu\text{m}$ soit un anneau de rayon $R \approx 21,5 \mu\text{m}$.

La distance de couplage entre le guide d’accès et le résonateur est ajustée dans une gamme allant de 25 nm à 300 nm par pas de 25 nm . Les conditions optimales de couplage seront donc étudiées expérimentalement en caractérisant la réponse en optique intégrée des structures (avant et après dépôt des nanotubes de carbone).

Les résonateurs en anneau sont fabriqués selon le procédé décrit dans la partie 5.2.1. Nous avons choisi dans un premier temps de réaliser l’ensemble de la structure, à savoir résonateur et guide(s) d’onde(s), en une seule étape de lithographie électronique. Cette méthode permet de valider le choix des résonateurs en anneau, mais nous verrons qu’elle ne permet pas d’atteindre les facteurs de qualité de l’état de l’art. Nous avons par la suite développé un procédé reposant sur trois étapes de lithographie électronique. La première



(a) Résonateur en anneau fabriqué par la méthode à 1 étape de lithographie électronique (b) Résonateur en anneau fabriqué par la méthode à 3 étapes de lithographie électronique

FIGURE 6.16 – Images en microscopie électronique des résonateurs en anneau, fabriqué selon le procédé de base à 1 étape de lithographie (a) et le procédé amélioré à 3 étapes. Le procédé à 1 étape induit une forte sur-insolation des structures, en particulier pour les résonateurs de grand rayon. De plus, le détournage en carré conduit à une sur-insolation dans les angles ce qui réduit la largeur des guides à ces endroits et dégrade le facteur de qualité.

lithographie permet de définir les guides d'accès et les résonateurs, en ne détournant que de $3 \mu\text{m}$ de part et d'autre chaque guide, afin de réduire les effets de proximité en lithographie électronique. Une seconde étape de lithographie permet d'éliminer dans une zone plus large le silicium autour des résonateurs. De la sorte, lors des expériences de photoluminescence, le faisceau d'excitation ne recouvre pas le silicium environnant les cavités ce qui réduit la possibilité de couplage de photons du silicium dans le résonateur. Enfin, la dernière étape de lithographie permet de définir les zones d'interaction dans la résine HSQ.

La figure 6.16 présente une image en microscopie électronique d'un résonateur en anneau fabriqué selon le procédé à une étape de lithographie (a) et le procédé à trois étapes (b). Le résonateur en anneau fabriqué en une étape (a) présente une légère sur-insolation au niveau des angles du carré de détournage. Nous verrons que cela dégrade les facteurs de qualité de ces cavités. A la figure (b), le guide d'onde d'accès est espacé de 400 nm du résonateur, et est partiellement recouvert de résine HSQ (zones sombres sur la gauche et la droite de la figure). On remarque la présence de cercles concentriques de part et d'autre du guide d'onde constituant le résonateur, marqués par des flèches sur la figure. Ces cercles sont la trace de la seconde étape de lithographie/gravure utilisée pour la conception des structures.

6.3.2 Caractérisation des résonateurs en anneau : optique linéaire

La réponse des résonateurs en anneau est caractérisée en optique intégrée avant dépôt des nanotubes de carbone. Afin de symétriser les structures en l'absence de nanotubes, du liquide d'indice réfractif $n = 1.46$ est déposé sur l'échantillon.

La figure 6.17(a) présente un spectre de transmission obtenu pour une structure comportant un résonateur en anneau de rayon $10 \mu\text{m}$ espacé d'un guide de couplage de 45

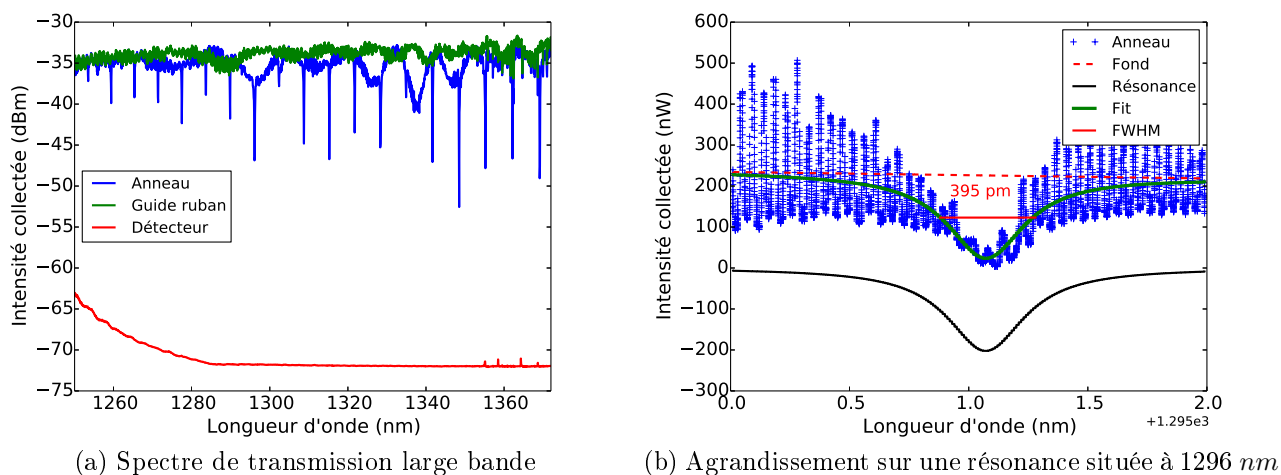


FIGURE 6.17 – Spectres de transmission des résonateurs en anneau. Sur la figure (a) sont représentées les transmissions du résonateur ($R = 10 \mu m$, espacement du guide $45 nm$) et du guide ruban de référence. L'agrandissement présenté à la figure (b) est pris sur la résonance à $1296 nm$ et permet d'ajuster la réponse du mode de cavité par une lorentzienne de largeur à mi-hauteur d'environ $400 pm$. Les oscillations présentes sur cette même figure correspondent aux résonances Fabry-Pérot dues aux facettes clivées de l'échantillon.

nm , réalisé selon le procédé à une étape de lithographie. La puissance de la source externe d'excitation est de $1 mW$ et le pas d'acquisition de $128 pm$. Les polarisations en entrée et en sortie de l'échantillon sont toutes les deux TE. On constate que la transmission du système guide d'onde avec anneau est plate, sauf en des longueurs d'onde régulièrement espacées, pour lesquelles la transmission chute de 5 à $20 dB$. Ces fréquences correspondent aux modes du résonateur en anneau. En effet, leur espacement est d'environ $6.5 nm$ autour de $1300 nm$, ce qui correspond à une longueur de cavité de $L \approx 62 \mu m$, sous hypothèse d'un indice de groupe de $n_G = 4.2$. Cet intervalle spectral libre est donc cohérent avec la longueur de cavité de l'anneau étudié ($L \approx 63 \mu m$). La figure 6.17(b) présente un agrandissement de la transmission mesurée avec un pas de $1 pm$ autour de $1296 nm$. La réponse du mode de cavité observé peut être ajustée par une fonction Lorentzienne, une fois la conversion dBm vers mW effectuée. Un tel ajustement est présenté en pointillés sur la même figure. La largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne ajustée est de $395 pm$, ce qui correspond à un facteur de qualité pour ce mode de $Q \approx 3300$.

La figure 6.18 présente un spectre de transmission obtenu pour une structure similaire ($R = 10 \mu m$, espacement du guide $85 nm$), mais réalisé cette fois selon le procédé à trois étapes de lithographie. On remarque que les pics sont plus prononcés dans ce cas que dans le précédent, c'est-à-dire que l'amplitude est plus importante. Dans l'insert de cette figure est présenté un ajustement Lorentzien dont nous avons extrait une largeur à mi-hauteur de $58 pm$, soit un facteur de qualité $Q \approx 22000$, ce qui est une très nette amélioration par rapport aux structures précédentes. Le procédé à 3 étapes de lithographie électronique permet donc d'obtenir des cavités avec de meilleurs facteurs de qualité que le procédé à 1 seule étape. Remarquons qu'en ajoutant une fonction sinusoidale dans l'ajustement, dans le but de tenir compte des résonances Fabry-Pérot dues aux facettes clivées de l'échantillon, la largeur à mi-hauteur de l'ajustement ne change que de 2% .

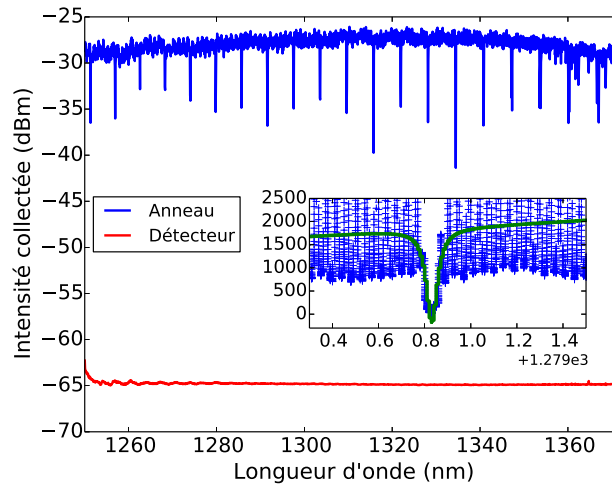


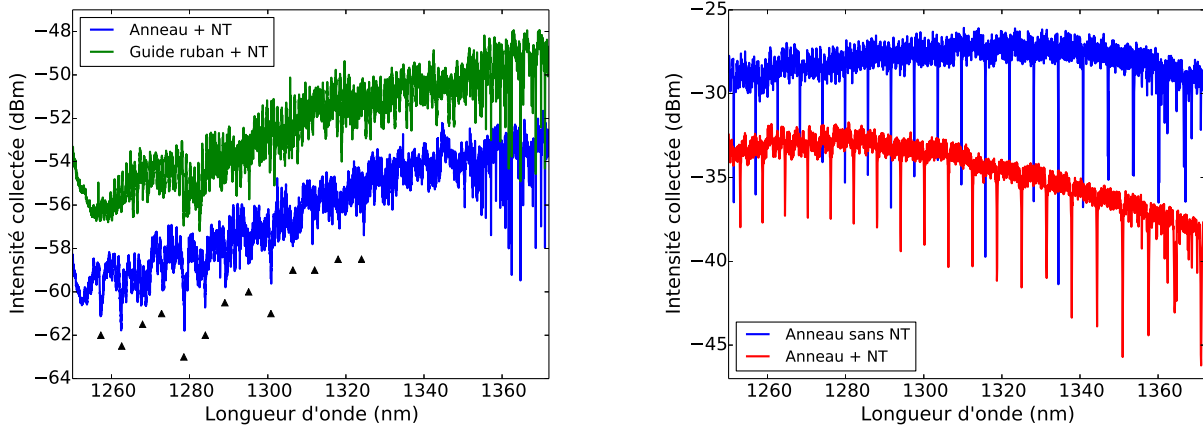
FIGURE 6.18 – Spectre de transmission d'un résonateur en anneau de rayon $R = 10 \mu m$ (espacement du guide $85 nm$), avant dépôt des nanotubes de carbone. L'insert représente un agrandissement sur le pic situé à $1280 nm$. Un ajustement Lorentzien des données nous permet d'extraire un facteur de qualité de 22000 pour cette résonance.

Notons que les positions spectrales des modes des résonateurs ainsi que leurs facteurs de qualité respectifs sont nécessairement sujets à changement du fait de l'interaction entre nanotubes et cavité. En effet, d'une part l'environnement diélectrique du résonateur change, et avec lui les résonances vont être spectralement décalées, d'autre part les conditions de couplage vont également être modifiées par le changement de matériau environnant. L'intervalle spectral libre devrait être modifié légèrement pour les mêmes raisons. Enfin, les nanotubes introduisent nécessairement des pertes par absorption, ce qui dégrade le facteur de qualité des structures étudiées.

Après avoir étudié la réponse des résonateurs en anneau sans nanotubes, nous avons effectué le dépôt et recuit d'une couche de nanotubes de carbone enrobé dans le PFO. Deux situations peuvent à nouveau être étudiées, selon le procédé technologique de fabrication des anneaux retenu, ainsi qu'évoqué précédemment (1 ou 3 étapes). Nous avons également choisi de travailler sur deux procédés de dépôt différents pour les nanotubes de carbone : l'un est composé de trois étapes de *spin-coating* successifs sur l'échantillon, l'autre ajoute à ces trois étapes un dépôt par *drop-casting*.

La figure 6.19(a) présente un spectre de transmission mesuré pour un anneau fabriqué selon le procédé à une étape de lithographie, après dépôt par *spin-coating* des nanotubes de carbone (en bleu). Le second spectre (en vert) de la figure correspond à un guide ruban équivalent, également exposé aux nanotubes de carbone. Ce dernier spectre a été décalé de $+5 dB$ pour des raisons de lisibilité. Les marqueurs noirs sont un guide pour l'identification des modes du résonateur dans la seconde situation. La chute de transmission globale de l'échantillon avec les nanotubes, de l'ordre de $4 dB$, est imputée à la très faible épaisseur de la couche PFO/s-SWNT couvrant les résonateurs, que nous avons estimé par AFM et ellipsométrie comme étant de l'ordre de $5 nm$. La symétrisation des structures n'est pas assurée dans ce cas, ce qui conduit partiellement à un confinement de la lumière dans la silice enterrée et induit des fuites dans le substrat. Si dans le cas sans nanotubes de carbone, les facteurs de qualité mesurés étaient de l'ordre de 3300, en

présence de nanotubes ils chutent à des valeurs comprises entre 2000 et 3000. Cependant en raison de la faible amplitude des pics une forte marge d'erreur existe dans la mesure de ces derniers facteurs de qualité. Il est de plus difficile d'attribuer quantitativement la baisse de ce facteur de qualité à l'absorption des nanotubes en surface ou au problème du confinement vertical de la lumière, les deux effets contribuant en toute logique aux pertes plus importantes observées dans l'anneau.



(a) Anneau fabriqué en 1 étape de lithographie (espacement du guide 45 nm), avec 3 spin de nanotubes. Le spectre du guide ruban (vert) est décalé de $+5\text{ dB}$ pour plus de lisibilité.

(b) Anneau fabriqué en 3 étapes de lithographie (espacement du guide 85 nm), avec 3 spin de nanotubes puis 1 drop pour symétrisation.

FIGURE 6.19 – Spectres de transmission d'un résonateur en anneau de rayon $R = 10\ \mu\text{m}$ fabriqué selon le procédé à 1 étape de lithographie (a) ou à 3 étapes (b), après dépôt des nanotubes de carbone. On constate dans les deux cas une diminution significative des facteurs de qualité par rapport à la situation sans nanotubes.

La figure 6.19(b) présente la transmission d'un anneau réalisé selon le procédé à trois étapes, avant (bleu) et après (rouge) dépôt des nanotubes par $3\times\text{spin-}/\text{drop- casting}$. On constate que les transmissions globales sont beaucoup plus similaires à la situation sans nanotubes : la symétrisation de la structure par une forte épaisseur de nanotubes (de l'ordre de $1\ \mu\text{m}$) et la faible zone d'interaction avec les nanotubes contribuent à l'amélioration des niveaux de signaux transmis. D'autre part l'indice induit un décalage des longueurs d'onde de résonance ce qui ne permet pas une comparaison des facteurs de qualité pic à pic. Néanmoins, les facteurs de qualité mesurés se situent entre 5000 et 7200 après dépôt des nanotubes, ce qui encore une fois constitue une très nette progression par rapport aux anneaux fabriqués en 1 étape et recouverts de nanotubes.

Après avoir étudié en détail les résonateurs en anneau avec ou sans nanotubes en optique intégré, c'est l'excitation des modes de cavité par la photoluminescence des nanotubes de carbone qui nous intéressera dans la suite de cette partie.

6.3.3 Etude en micro-photoluminescence

La situation la plus simple du point de vue du couplage nanotube/cavité consiste à s'affranchir de la présence d'un guide d'onde d'accès et à ne travailler qu'en champ

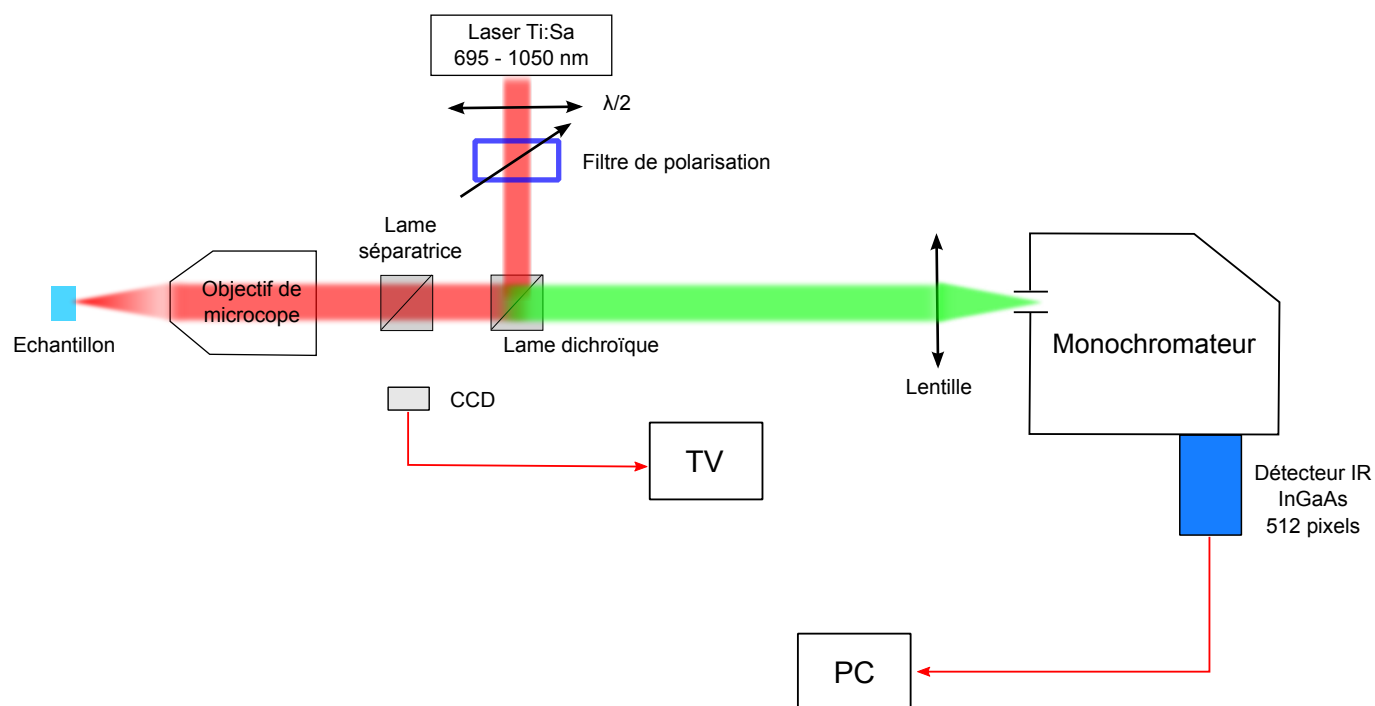


FIGURE 6.20 – Schéma du banc de micro-photoluminescence. La source d'excitation est un laser Titane :Saphir accordable émettant jusqu'à 3 W dans une plage de longueurs d'onde comprises entre 695 et 1050 nm. La sortie de ce laser est filtrée en polarisation puis injectée par l'objectif de microscope à la surface de l'échantillon. La photoluminescence émise par l'échantillon est collectée en champ lointain par le même objectif, puis le faisceau réfléchi du laser en est séparé par une lame dichroïque. Le signal restant de photoluminescence dans le proche infrarouge est dispersé par un monochromateur puis analysé au moyen d'une barette de diodes photosensibles en InGaAs. Une caméra CCD permet, en ajoutant une séparatrice amovible, d'observer la surface de l'échantillon et de positionner le faisceau d'excitation.

lointain. Pour ce faire, nous avons fabriqué des résonateurs en anneau selon le procédé à une seule étape de lithographie électronique et nous les avons détournés du silicium. Par la suite, nous les avons recouverts d'une couche de nanotubes de 5 nm, obtenue par trois *spin-coating* successifs. Pour caractériser ces structures, la photoluminescence doit être collectée en champ lointain, et il nous faut réadapter le banc d'expérience, de sorte à inclure un chemin de collecte de la photoluminescence et d'acheminement en espace libre vers le détecteur infrarouge. Le schéma 6.20 reprend les éléments clés de ce banc d'expérience en micro-photoluminescence. Nous noterons que la source d'excitation est à présent un laser Titane-Saphire, pouvant émettre dans une plage large de longueurs d'onde allant de 695 nm à 1050 nm. La photoluminescence émise par les nanotubes de carbone est collectée au moyen du même objectif de microscope que celui utilisé pour l'excitation. Le faisceau de photoluminescence est ensuite acheminé au moyen de miroirs vers le monochromateur pour y être dispersé et analysé par un détecteur InGaAs de 512 pixels.

La première caractérisation utile en micro-photoluminescence consiste à réaliser une carte d'excitation de photoluminescence afin de connaître la réponse de notre matériau.

Les nanotubes sont extraits par le PFO à 200 kG pendant 2 h puis déposés par *spin-coating* sur la surface de l'échantillon. Des zones de contrôle sur l'échantillon sont constituées de carrés de silice exposés aux nanotubes de carbone. Le faisceau LASER d'excitation est focalisé sur les nanotubes sur la silice. La plage étudiée pour l'excitation couvre [700 nm - 800 nm] et pour la collecte [1250 nm - 1340 nm]. Le pas en excitation est de 5 nm et les spectres sont intégrés pendant 30 s .

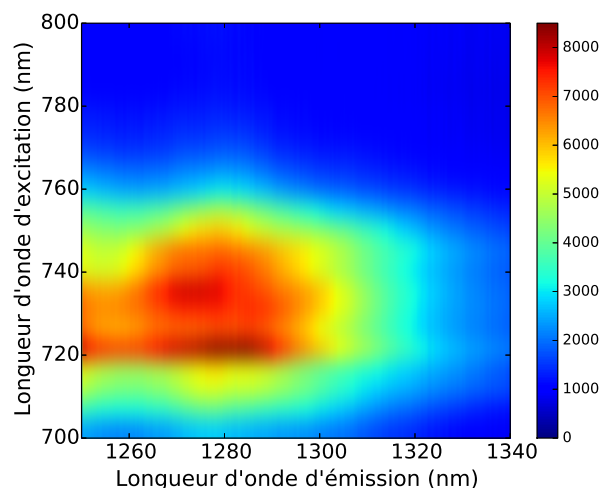


FIGURE 6.21 – Carte d'excitation de photoluminescence des nanotubes de carbone déposés sur silice, sur le même échantillon que les résonateurs en anneau. La barre d'échelle représente le nombre de coups mesurés dans l'intervalle d'intégration (30 s par spectre). Sur cette PLE, nous pouvons identifier la photoluminescence du nanotube (8,7).

La figure 6.21 présente la carte d'excitation de la photoluminescence ainsi réalisée. Elle nous permet d'identifier l'émission observée comme étant celle en provenance du nanotube (8,7) [70]. Sur silice, la E_{22} est centrée à 735 nm tandis que la E_{11} est centrée à 1280 nm . Ce léger décalage des transitions excitoniques des nanotubes de carbone a pour origine le changement d'environnement diélectrique : le diagramme de Kataura servant de référence a été mesuré pour des nanotubes en solution de toluène, tandis qu'ici ils sont en phase solide sur silice.

La seconde expérience de contrôle à réaliser consiste à recouvrir un résonateur en anneau de PFO ne contenant pas de nanotubes, puis à réaliser une carte d'excitation de photoluminescence. La plage étudiée est ici la même que précédemment. Dans le cas présent, aucun signal de photoluminescence dans ces plages de longueurs d'onde ni aucune excitation des modes du résonateur en anneau ne sont attendus. La carte d'excitation mesurée sur un résonateur en anneau de rayon $R = 5 \mu m$, recouvert de PFO seul, en configuration de micro-photoluminescence, est présentée à la figure 6.22.

On constate que sur cette cartographie, il n'y a pas présence des bandes de photoluminescence des nanotubes de carbone, ni de structure périodique qui indiquerait l'excitation des modes du résonateur en anneau. Nous pourrions donc par la suite affirmer que les signaux observés proviennent exclusivement des nanotubes de carbone.

La figure 6.23(a) présente une cartographie de photoluminescence réalisée dans des conditions similaires aux deux précédentes sur un anneau de rayon $R = 5 \mu m$ recouvert d'une couche de nanotubes de carbone enrobés dans le PFO. Sur cette cartographie

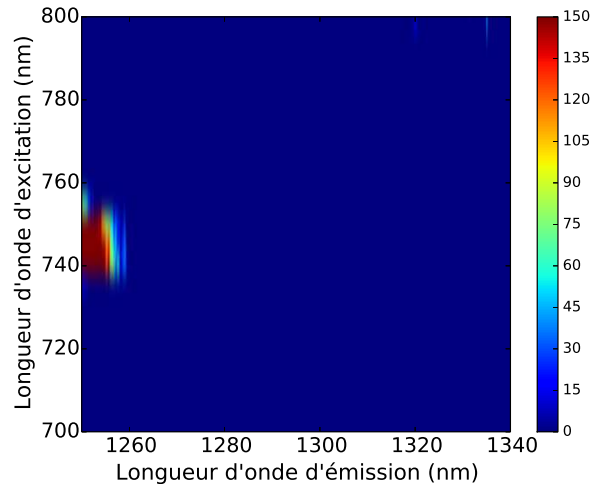


FIGURE 6.22 – Carte d’excitation de photoluminescence du PFO sans nanotubes, déposé à la surface d’un résonateur en anneau de rayon $R = 5 \mu m$. La barre d’échelle a été divisée par 100 par rapport à la situation précédente, ne révélant qu’un artefact vers 1250 nm.

apparaît la photoluminescence du nanotube (8,7), à laquelle est surimposée un jeu de pics spectralement fins et régulièrement espacés. La figure 6.23(b) est un spectre extrait de la précédente carte, à une longueur d’onde d’excitation de $\lambda = 745 \text{ nm}$. Ce dernier spectre permet d’apprécier la forme du signal de photoluminescence observé : le fond de photoluminescence correspond à l’émission du nanotube (8,7) sur sa transition E_{11} , après excitation sur sa E_{22} , et les pics étroits sont espacés d’environ 10 nm. Cet intervalle spectral libre correspond à la longueur de cavité d’un résonateur en anneau de rayon $R = 5 \mu m$ ainsi que nous l’avons calculé précédemment. Ce résultat est donc cohérent avec une attribution de ces pics aux modes de cavité du résonateur en anneau. De plus, l’absence de ces pics étroits sur la photoluminescence des nanotubes déposés sur silice (voir figure 6.21) confirme qu’il s’agit d’un effet du résonateur. On notera enfin que ces pics disparaissent en dehors de la plage d’émission du nanotube étudié. Nous pouvons donc affirmer que seuls des photons issus des nanotubes de carbone participent dans cette région spectrale à l’excitation des modes de cavité du résonateur en anneau.

L’analyse d’un spectre de photoluminescence mesuré dans une bande spectrale plus large permet de confirmer que l’excitation des modes de cavité du résonateur en anneau a lieu aux longueurs d’onde d’émission des nanotubes. Un tel spectre est présenté à la figure 6.24, correspondant à un anneau de rayon $R = 10 \mu m$. Sur ce spectre, les pics correspondants aux modes du résonateur ne sont visibles que sur la photoluminescence des deux nanotubes (8,7) (émission centrée à 1290 nm) et (9,7) (émission centrée à 1350 nm). Entre les deux bandes d’émission des nanotubes, les pics disparaissent. Les pics sont d’autre part plus intenses au maximum d’émission des nanotubes, ce qui confirme l’excitation des modes de cavité par les photons issus de la PL des nanotubes de carbone.

On remarque toutefois que les pics disparaissent rapidement à courtes longueurs d’onde alors que le nanotube (8,7) émet dans cette région spectrale. Nous attribuons cet effet à l’absorption du silicium constituant le guide d’onde du résonateur en anneau, car dans cette plage de fréquences le silicium n’est plus transparent.

Enfin, en comparant la photoluminescence collectée sur deux résonateurs en anneau

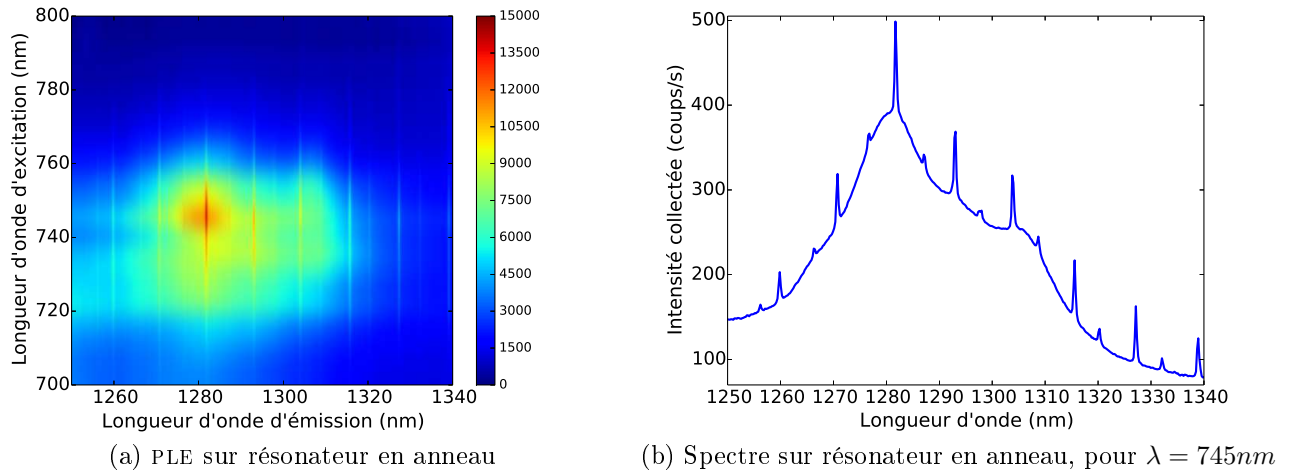


FIGURE 6.23 – Carte d’excitation de photoluminescence des nanotubes de carbone déposés sur un résonateur en anneau de rayon $R = 5 \mu m$ (a) et spectre extrait à une longueur d’onde de pompe de $\lambda = 745 \text{ nm}$. Sur la PLE, la barre d’échelle représente le nombre de coups mesurés dans l’intervalle d’intégration (30 s par spectre). Comme pour la PLE sur silice, nous pouvons identifier la photoluminescence du nanotube (8,7). A cette photoluminescence est surimposé un jeu de pics étroits régulièrement espacés. Le spectre de la figure (b) est extrait de la carte au maximum d’émission enregistré. Il permet d’apprécier l’effet du résonateur en anneau sur la photoluminescence des nanotubes de carbone déposés en surface de celui-ci.

de différents rayons, nous pouvons confirmer une fois de plus l’hypothèse de l’excitation des modes de cavité par les nanotubes. La figure 6.25 présente deux mesures de photoluminescence réalisées sur un anneau de rayon $R = 5 \mu m$ (en bleu) et sur un anneau de rayon $R = 10 \mu m$ (en vert). Les intensités ont été normalisées puis le spectre bleu décalé pour plus de clareté. Dans cette situation, la longueur de cavité est doublée lors qu’est doublé le rayon de l’anneau et l’on s’attend à ce que l’intervalle spectral libre diminue de moitié. C’est l’observation que nous pouvons faire en comparant les deux spectres de photoluminescence. On constate que l’intervalle spectral libre est d’environ 10 nm pour l’anneau de rayon $R = 5 \mu m$ et est divisé par deux aux environs de 5 nm dans le cas de l’anneau de rayon $R = 10 \mu m$. Les facteurs de qualité des pics observés sont d’environ 4000 pour le premier anneau et d’environ 3000 pour l’anneau de rayon $R = 10 \mu m$.

On notera de plus une particularité intéressante sur ces deux spectres, particulièrement visible pour l’anneau de rayon $R = 5 \mu m$: deux jeux de pics semblent co-exister et structurer la photoluminescence des nanotubes étudiés. Ces deux jeux sont d’intensité différente mais possèdent un même intervalle spectral libre. Nous avons précédemment éliminé la possibilité d’un couplage des photons issus du silicium dans le résonateur en anneau, aussi il nous faut chercher l’explication soit du côté des nanotubes de carbone soit du côté du résonateur en lui-même. Une hypothèse possible tient à la nature de ce dernier : le guide d’onde utilisé pour former l’anneau a été choisi de largeur $W = 350 \text{ nm}$, celui-ci autorise donc la propagation de deux modes fondamentaux de polarisation distincte, à savoir un mode TE et un mode TM. Chaque jeu de pics pourrait alors être attribué respectivement à l’un des deux modes fondamentaux se propageant dans la structure.

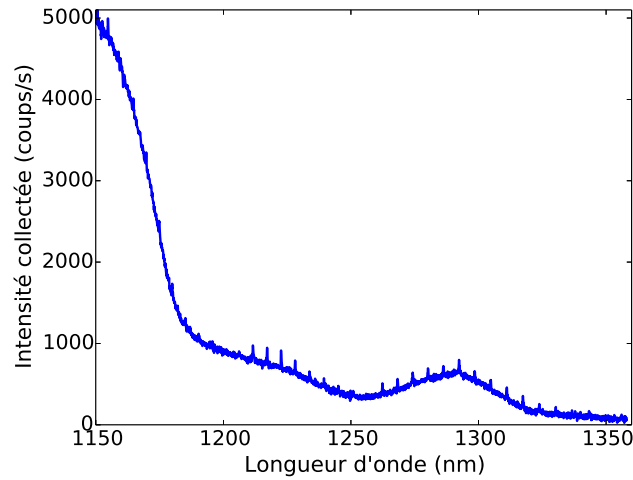


FIGURE 6.24 – Photoluminescence large bande d'un résonateur en anneau de rayon $R = 10 \mu m$, avec une longueur d'onde d'excitation de 735 nm . Les pics imputables aux modes de cavité du résonateur semblent disparaître vers 1260 nm et au delà de 1330 nm , là où aucun nanotube n'émet de lumière avec cette pompe.

Néanmoins, en analyse en champ lointain, il n'est pas possible de différencier les deux polarisations TE et TM, pour des raisons de géométrie de ces polarisations. Une autre explication plausible est que le guide est en limite de caractère monomode et que des modes d'ordre supérieur peuvent exister localement. Ces modes seraient peu confinés en raison de la largeur du guide et donc peu résonants dans la structure, ce qui peut expliquer la faible intensité des pics qui leur correspondraient. Seule une analyse des signaux de photoluminescence en optique intégrée permettrait d'apporter une réponse à ces deux hypothèses, puisque dans cette situation une analyse de la polarisation en sortie de guide est envisageable.

Nous avons également fabriqué des résonateurs en anneau ayant un rayon de $R = 20 \mu m$. Néanmoins, en raison du détournage du résonateur en carré, une forte sur-insolation de l'anneau a lieu au niveau des angles du carré. La conséquence est que le guide d'onde formant l'anneau voit sa largeur réduite dans cette région, voire il est interrompu. Il n'est donc pas possible d'observer de structuration de la photoluminescence des nanotubes par ces anneaux de grand rayon. Pour cette même raison, le facteur de qualité observé sur les anneaux de rayon $R = 10 \mu m$ est faible par rapport à leurs homologues de rayon $R = 5 \mu m$.

Cette étude en micro-photoluminescence constitue une première démonstration de la structuration de la photoluminescence des nanotubes de carbone par les modes de cavité d'un résonateur intégré sur silicium et nous permet de valider cette méthode d'intégration des nanotubes de carbone en cavité silicium. Cette preuve revêt un caractère plus certain que les résultats obtenus dans le cadre de l'étude des résonateurs à microdisques ou des cavités à miroirs de Bragg. L'étape logique après cette démonstration consiste à travailler dans une configuration totalement intégrée, dans laquelle un guide d'onde est ajouté pour collecter la PL structurée de l'anneau. La mesure en sortie de guide permettrait de démontrer la faisabilité de cette voie d'intégration pour la réalisation de liens optiques à nanotubes de carbone pour la photonique silicium.

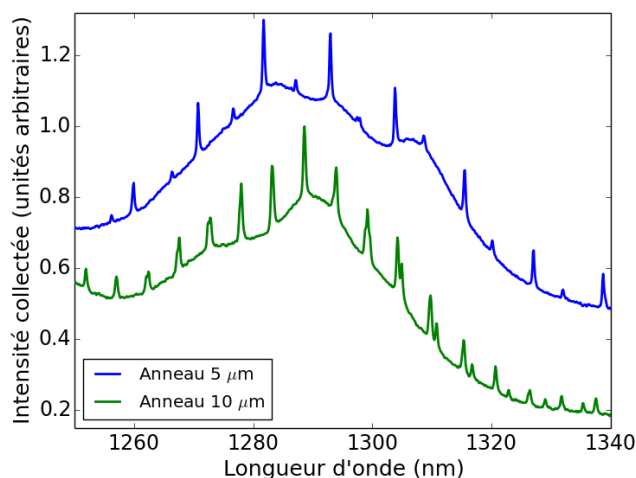


FIGURE 6.25 – Photoluminescence sur deux résonateurs en anneau de rayon différents : en bleu, $R = 5 \mu\text{m}$ et en vert $R = 10 \mu\text{m}$, pour une même longueur d’onde d’excitation (735 nm) et un même temps d’intégration (60 s). Les intensités de photoluminescence ont été normalisées et le spectre de l’anneau de rayon $R = 5 \mu\text{m}$ décalé pour améliorer la lisibilité. On constate que la position, l’intensité et l’espacement des pics dépendent du rayon du résonateur, ce qui confirme que leur présence est inhérente au couplage entre les modes de cavité et la PL des nanotubes de carbone.

6.3.4 Photoluminescence en configuration intégrée

Nous avons vu dans les sections 6.3.1 et 6.3.2 que les résonateurs en anneau fabriqués selon le procédé à trois étapes de lithographie présentaient des facteurs de qualité beaucoup plus élevés. C’est donc sur ceux-ci que s’est porté notre choix pour les travaux exposés dans cette partie, en configuration intégrée. Par rapport à la situation précédente, les anneaux sont couplés à des bus d’accès permettant de collecter les signaux émis en sortie de l’échantillon, par la facette clivée. Dans le schéma de conception est incluse la définition d’une zone d’interaction en résine HSQ.

Nous avons également choisi d’apporter des améliorations dans le banc de caractérisation, en intégrant un système d’excitation par un microscope Olympus, apportant une meilleure stabilité mécanique que nos systèmes précédents (fabriqués par nos soins), ainsi qu’une plus grande précision dans l’alignement optique du banc d’expérience. De plus, nous avons inclus un système de collecte de la photoluminescence par une fibre à maintien de polarisation, ce qui nous permettra de filtrer les différentes polarisations observées dans les signaux et donc de conclure à leurs éventuels effets sur les doubles jeux de pics observés dans le cas de la micro-photoluminescence. Le banc ainsi réadapté est présenté schématiquement à la figure 6.26.

Pour cette étude, nous avons retenu la méthode de dépôt des nanotubes de carbone ayant donné les meilleurs résultats, à savoir trois étapes de *spin-coating* suivi d’un *drop-casting*. Les résonateurs en anneau sont de plus fabriqués par le procédé à trois étapes de lithographie électronique. Leur caractérisation en optique intégrée a été abordée dans la partie 6.3.2.

Les figures 6.27 présentent respectivement trois spectres de photoluminescence, me-

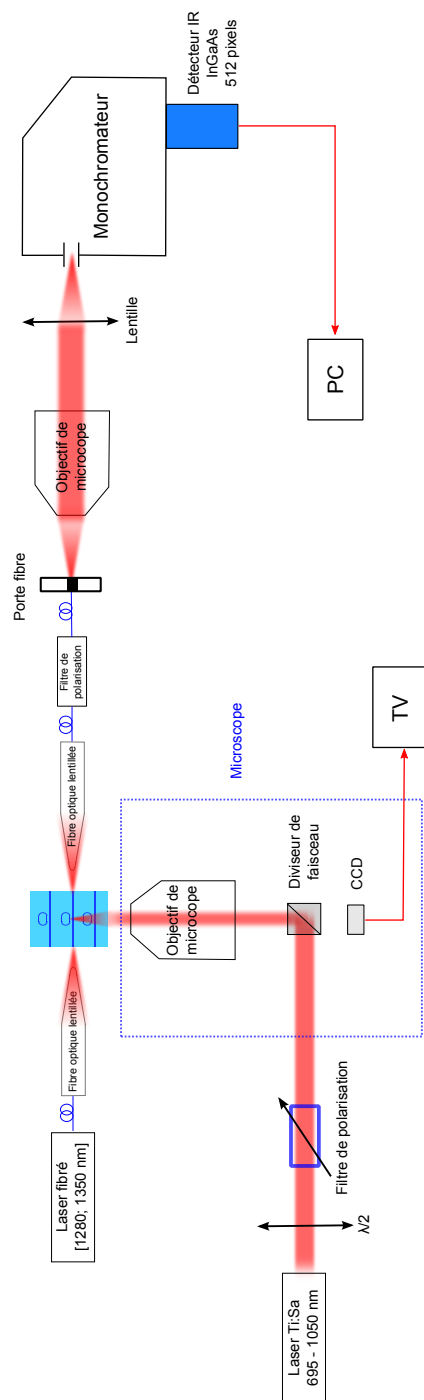


FIGURE 6.26 – Schéma du banc de photoluminescence en configuration intégrée. Le laser d’excitation Ti :Sa est injecté au moyen d’un microscope à la surface de l’échantillon, après filtrage de la polarisation. La photoluminescence émise par l’échantillon se couple dans les guides d’onde et est collectée par une fibre optique lentillée à maintien de polarisation. A l’issue de cette fibre, la lumière passe par un filtre de polarisation puis est remise en espace libre au moyen d’un objectif de microscope. Les signaux sont ensuite dispersés par le monochromateur et analysés par la barette InGaAs.

surés en sortie de guide d'accès, pour un résonateur en anneau de rayon $R = 5 \mu m$, une distance de couplage guide-anneau de $L = 45 nm$ et une focalisation du faisceau laser d'excitation en bas de l'anneau, c'est-à-dire proche du coupleur. Dans le premier cas (a), la photoluminescence est enregistrée sans filtre de polarisation en sortie. On constate la présence de deux jeux de résonances, comme dans le cas de l'étude en micro-photoluminescence. Néanmoins, lorsque l'on filtre la polarisation en sortie de guide, on obtient le signal du spectre (b) en polarisation TE et le signal du spectre (c) en polarisation TM. On constate une disparition du double jeu de pics lorsque la polarisation de sortie est contrôlée. A la lumière de ces résultats, nous pouvons réétudier nos hypothèses précédemment émises sur l'origine de ces doubles pics et opter pour la première : il s'agit bien d'un effet de polarisation des modes fondamentaux. On identifie clairement un seul jeu de pic par polarisation, ce qui exclut l'hypothèse de résonances issues d'éventuels modes d'ordre supérieur. En effet, les modes d'ordre supérieur ne sont pas filtrés dans cette situation : si les doubles pics provenaient d'un tel mode, nous devrions toujours les observer. Notons néanmoins qu'une analyse quantitative de la position des pics n'est pas possible en raison du réalignement nécessaire du montage entre chaque polarisation étudiée.

On remarque que les pics des résonances en polarisation TM (insert de la figure 6.27(c)) sont sensiblement plus larges que leur homologues obtenus en polarisation TE (insert de la figure 6.27(b)). Cette observation nous permet d'identifier, sur l'insert de la figure 6.27(a) les peignes de résonances correspondant à chaque polarisation, et de conclure une fois de plus à un effet des modes fondamentaux plutôt que des modes d'ordre supérieur.

On notera également que des pics sont présents entre 1400 nm et 1500 nm, région dans laquelle nous n'avons pas enregistré de photoluminescence de la part des nanotubes de carbone. Une hypothèse est qu'il s'agit de rayonnement de corps noir de la part des nanotubes, en raison de la présence d'un faisceau laser intense à la surface de l'échantillon : nous avons estimé le rayon du spot laser focalisé à $R_{Laser} \approx 5 \mu m$ (avec un objectif $50\times$ d'ouverture numérique 0.55) pour une puissance $P_{Laser} \approx 2 mW$, soit une fluence de l'ordre de $2.6 \times 10^7 W/m^2$. Une vérification de cette hypothèse passerait par une expérience de photoluminescence réalisée dans des conditions similaires sur un résonateur en anneau recouvert uniquement de PFO sans nanotubes de carbone. Une nouvelle puce est en cours de fabrication pour mener à bien cette vérification.

La figure 6.28 présente à la fois un spectre de photoluminescence (en polarisation TE) sur un anneau de rayon $R = 5 \mu m$ pompé sur le haut de l'anneau et un spectre de « bruit », correspondant au signal des sources éventuellement présentes dans la pièce ainsi que la réponse du détecteur. Les deux spectres sont enregistrés successivement, avec un obturateur sur le chemin du faisceau de pompe dans le second cas. Notons que le spectre de l'anneau a été décalé pour plus de lisibilité, mais sa valeur moyenne coïncide avec le spectre de bruit. En comparant ces deux signaux, nous pouvons attribuer le fond observé sur les signaux de photoluminescence non pas aux nanotubes mais à la réponse du détecteur. Il apparaît donc que cette stratégie d'intégration des nanotubes de carbone permet de s'affranchir de la présence du fond de photoluminescence présent entre les modes du résonateur, fond observé dans le cadre de l'étude en micro-photoluminescence, donc d'obtenir une grande pureté spectrale.

Nous avons également enregistré des spectres de photoluminescence des nanotubes à la surface d'un résonateur en anneau de rayon $R = 5 \mu m$ en déplaçant le spot d'excitation à la surface de la structure. Cette cartographie spatiale est représentée à la figure 6.29.

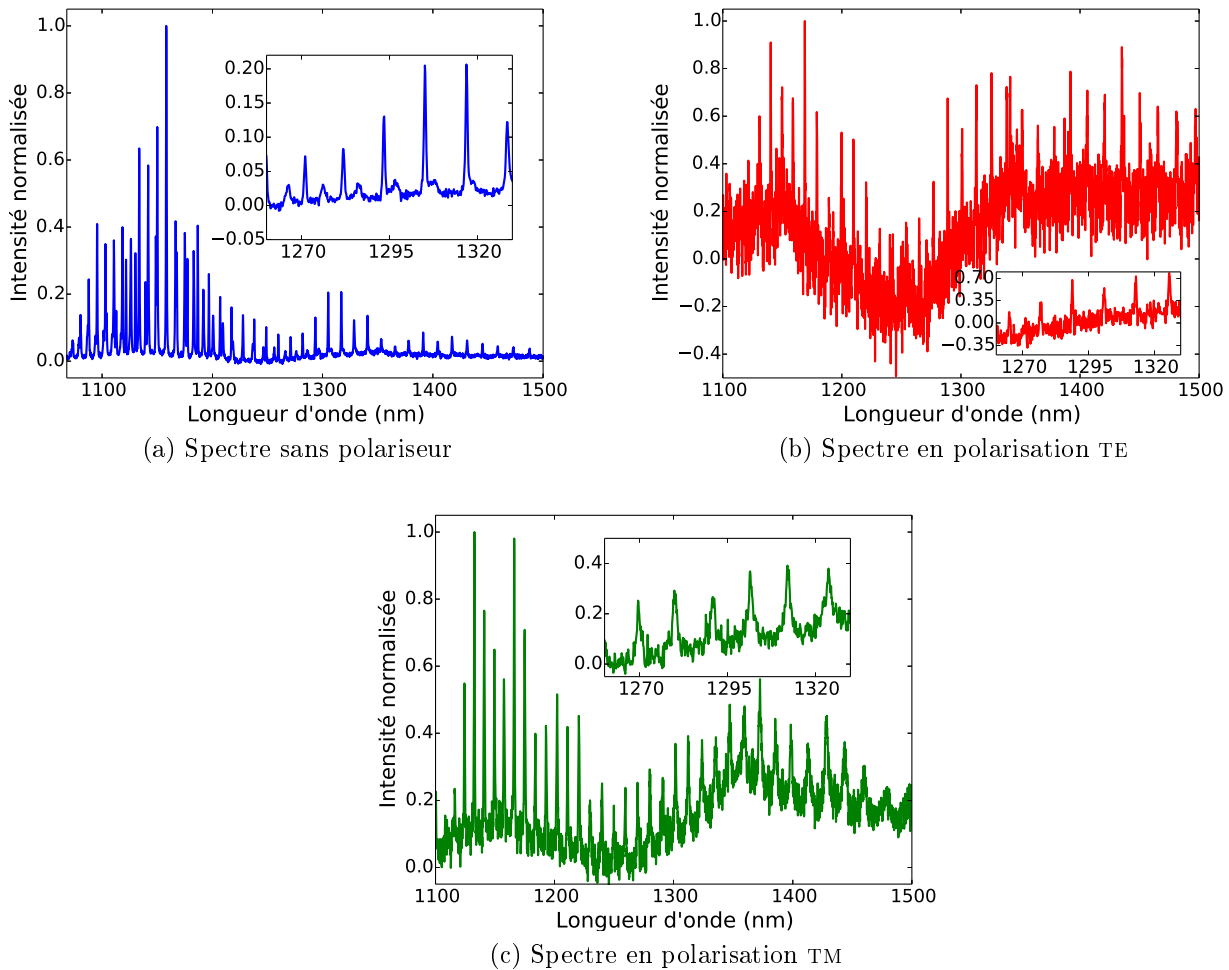


FIGURE 6.27 – Spectres de photoluminescence enregistrés sur une même structure, pour différentes polarisations en sortie de guide : (a) sans filtre, (b) filtre TE et (b) filtre TM. Le double jeu de pics observé sur le premier spectre disparaît au profit d'un jeu de pics unique par polarisation.

Cette cartographie est obtenue en intégrant les spectres de photoluminescence sur une fenêtre de 1 nm centrée à $1288,7 \text{ nm}$, puis en traçant les intensités ainsi obtenues face aux positions du faisceau d'excitation. Les déplacements de l'échantillon sous le faisceau sont effectués au moyen d'une platine piezo. Le pas de mesure est de 300 nm dans les deux directions de l'espace.

On constate que chaque cartographie présente deux *maxima*, qui peuvent être reliés au passage du faisceau d'excitation au-dessus de l'anneau. En effet, les deux *maxima* sont espacés d'environ $10 \mu\text{m}$, soit le diamètre de l'anneau. En dehors de ces zones, les spectres ne montrent pas de pics et l'on peut affirmer que le couplage entre les nanotubes et le résonateur est à l'origine des dits pics. Notons que la dérive du fond de photoluminescence observée est imputable à un échauffement progressif de l'échantillon au cours de l'expérience, le temps d'acquisition d'une ligne de chaque cartographie (une direction de l'espace) étant proche de 3 h .

Nous avons présenté dans la section 6.3.4 des résonateurs en anneau dont le rayon

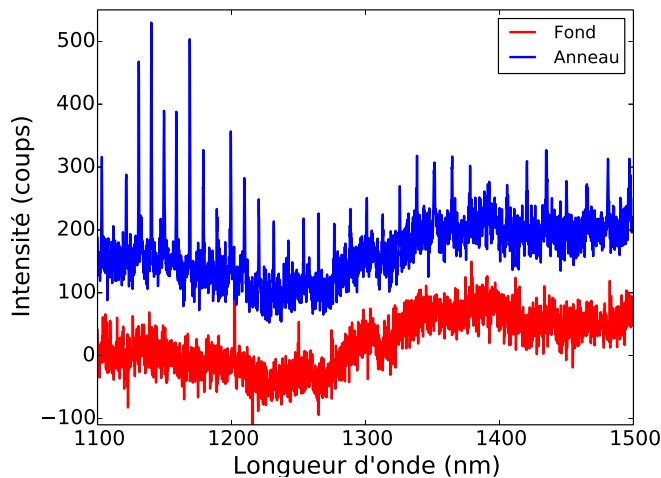


FIGURE 6.28 – Spectres mesurés avec (bleu) et sans (rouge) faisceau d’excitation sur un résonateur en anneau. Les deux spectres ont été volontairement décalés pour plus de lisibilité. Le spectre rouge correspond au bruit de mesure dans la pièce, que nous pouvons retrancher aux mesures sur les anneaux.

varie de $5 \mu m$ à $20 \mu m$. Les spectres tracés à la figure 6.30 correspondent respectivement à un anneau de rayon $R = 5 \mu m$ et de distance de couplage $L = 45 nm$ (a), un anneau $R = 10 \mu m$ et $L = 125 nm$ et un anneau $R = 20 \mu m$ et $L = 125 nm$. Pour ce dernier, les largeurs à mi-hauteur mesurées approchent la limite de résolution spectrale du système de détection. A $1304.4 nm$, la largeur à mi-hauteur de l’ajustement lorentzien est de $189 pm$, soit un facteur de qualité mesuré de $Q \approx 6900$. Cependant nous pouvons raisonnablement considérer que cette valeur est limitée par le système de détection : en effet, une erreur d’un pixel conduit à un décalage de $63 pm$, or la largeur à mi-hauteur mesurée de $189 pm$ ne se situe qu’à $24 pm$ de la limite de détection du système ($165 pm$), ce qui est inférieur à une erreur d’un pixel.

Il est intéressant de s’interroger sur la correspondance entre les facteurs de qualité mesurés en optique intégrée (en transmission) et ceux mesurés en photoluminescence intégrée (en émission). Etant données les limitations du système de photoluminescence, nous avons choisi de confronter des facteurs de qualités relativement faibles, obtenus en polarisation TM. Nous avons donc enregistré et ajusté les pics des modes de cavité, respectivement en transmission (avec nanotubes) et en photoluminescence des spectres représentés à la figure 6.31. Ces spectres correspondent à un anneau de rayon $R = 5 \mu m$ et de distance de couplage $L = 45 nm$. Les deux tableaux ci-après (Table 6.2) résument les paramètres des ajustements lorentzien réalisés.

Nous pouvons remarquer que l’accord est relativement bon entre la position des pics dans les deux situations, avec une erreur de $0.6 pm$ dans le cas le plus défavorable. Les facteurs de qualité mesurés sont également similaires, néanmoins, on note que les facteurs de qualités sont systématiquement légèrement supérieurs lorsque mesurés en photoluminescence. Nous voyons deux origines probables à cette observation. La première hypothèse est que l’erreur due au système de mesure est plus grande en photoluminescence - $208 pm$ avec les fentes du spectromètre ouvertes à $500 \mu m$ - qu’en transmission - résolution de $1 pm$. La seconde hypothèse est qu’en photoluminescence, une partie des nanotubes est

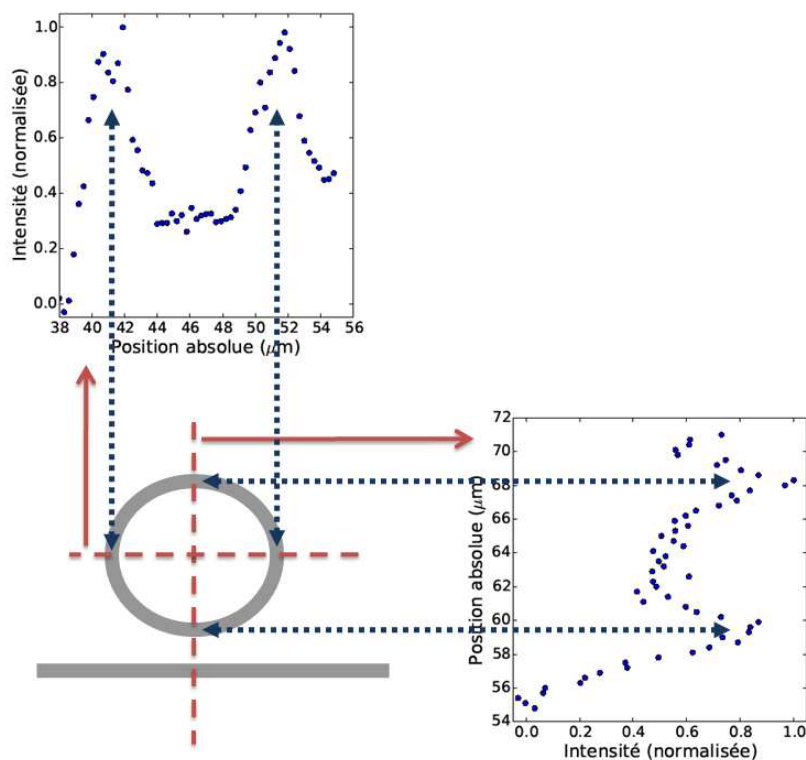


FIGURE 6.29 – Schéma de la cartographie spatiale réalisée et spectres correspondants aux deux chemins (pointillés rouges). Les intensités tracées ont été obtenues par intégration du signal sur une fenêtre centrée autour d'un pic de photoluminescence. Les doubles flèches bleues correspondent à la position, sur les spectres et sur le schéma de l'anneau, des *maxima* de photoluminescence.

Longueur d'onde centrale de résonance (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Facteur de qualité (Q)	Longueur d'onde centrale de résonance (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Facteur de qualité (Q)
1280.5	1.30	985	1279.9	1.14	1123
1291.1	1.52	850	1290.7	1.36	949
1301.7	1.75	744	1301.5	1.25	1041

(a) Mesure en transmission

(b) Mesure en photoluminescence intégrée

TABLE 6.2 – Paramètres des ajustements lorentziens réalisés sur le spectre de transmission (tableau de gauche) et le spectre de photoluminescence (tableau de droite) présentés à la figure 6.31. Les facteurs de qualité calculés à partir des paramètres obtenus sont également présentés dans chaque tableau.

saturée par le faisceau d'excitation et ne contribuent plus aux pertes par absorption, au contraire des mesures réalisées avec une source laser fibrée. Les pertes diminuant dans le cas de la photoluminescence, le facteur de qualité mesuré est nécessairement plus élevé.

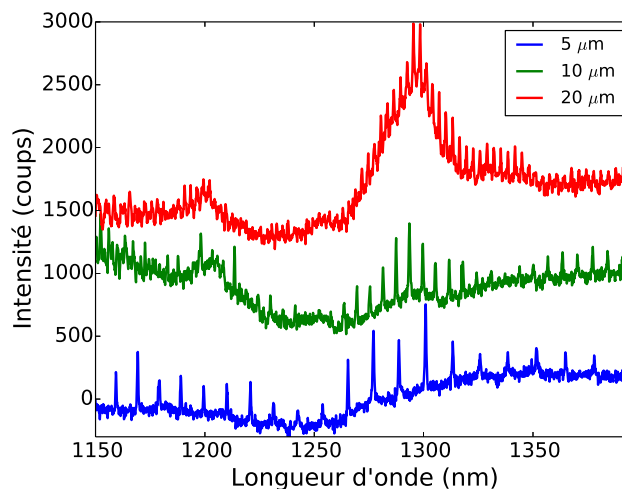


FIGURE 6.30 – Spectres de photoluminescence en configuration intégrée (collecte par le guide d’onde), mesurés sur trois résonateurs de rayons différents : $R = 5 \mu\text{m}$ (bleu), $R = 10 \mu\text{m}$ (vert) et $R = 20 \mu\text{m}$ (rouge). Les trois spectres ont été volontairement décalés pour plus de lisibilité. Dans les trois cas, les pics sont plus intenses autour de 1280 nm , région dans laquelle émet le nanotube (8,7).

En comparant les spectres de transmission linéaire et de photoluminescence, chacun en polarisation TE, pour un anneau de rayon $R = 10 \mu\text{m}$ et de distance de couplage $L = 85 \text{ nm}$, nous constatons que la position des pics coïncident, ainsi que représenté à la figure 6.32. Cette comparaison semble indiquer, une fois de plus, que l’excitation des modes de l’anneau par les nanotubes ou par une source laser externe constituent deux méthodes équivalentes, quelle que soit la polarisation. Nous pouvons donc raisonnablement penser que les facteurs de qualité en émission devraient atteindre, voir dépasser (si l’hypothèse précédente du blanchiment des nanotubes s’avère correcte), la valeur mesurée en transmission avec nanotubes (voir figure 6.19(b)), soit $Q = 7200$ pour l’anneau considéré. Cette dernière valeur de facteur de qualité constitue une nette amélioration, par rapport aux études précédentes, en termes de couplage de nanotubes de carbone avec une cavité photonique.

Les résultats obtenus en photoluminescence, aussi bien observée en champ lointain qu’en configuration totalement intégrée, nous permettent d’affirmer que les modes de cavité du résonateur en anneau peuvent être excités par les photons issus des nanotubes de carbone. Nous pouvons donc résumer le mécanisme de couplage de la photoluminescence des nanotubes de carbone avec les modes de cavité d’un résonateur en anneau par le schéma proposé à la figure 6.33. Lors de l’excitation des nanotubes de carbone par une source laser externe, ceux-ci absorbent une partie du rayonnement sur leur transition excitonique E_{22} , puis les excitons relaxent vers le niveau E_{11} . Les excitons peuvent se recombiner radiativement en émettant des photons à la longueur d’onde correspondante (située dans l’infrarouge) à l’énergie de la E_{11} . Ces photons sont émis dans toutes les directions de l’espace : une partie est observée en micro-photoluminescence car non couplée au résonateur (a) (responsable du fond de PL observé), une autre partie se couple au résonateur (b) et la dernière partie est perdue dans le substrat. Les photons se couplant au résonateur sont ceux émis par des nanotubes situés dans la région où existe l’onde

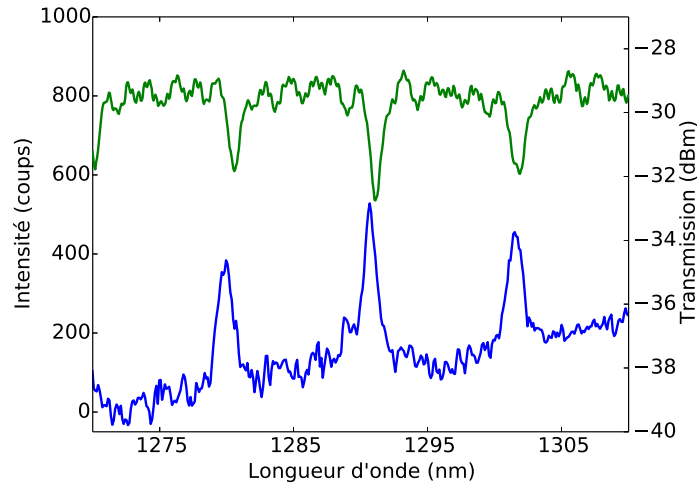


FIGURE 6.31 – Spectre de photoluminescence (bleu) et spectre de transmission (vert) avec nanotubes d'un même résonateur en anneau ($R = 5 \mu m$, espacement du guide $45 nm$). Dans les deux cas, la lumière est filtrée TM. On remarque que la position des pics s'accorde entre les deux mesures, ce qui suggère que les deux méthodes d'excitation des modes de cavité, par une source laser fibrée ou par la photoluminescence des nanotubes, sont équivalentes.

évanescence du guide, ainsi que nous l'avons vu dans la partie 5.3.2. Une fois couplés, les photons vont pouvoir exciter un mode de cavité, si leur longueur d'onde le permet. Du fait des pertes de l'anneau, une partie de l'énergie du mode de résonance est rayonnée et peut être observé en micro-photoluminescence (c) (responsable des pics sur les spectres de micro-PL) ou par couplage avec un guide d'onde de collecte (c').

Nous avons démontré dans cette partie qu'il était possible d'exciter les modes de cavité d'un résonateur en anneau en utilisant des nanotubes de carbone déposés à la surface de l'anneau. Les facteurs de qualité mesurés atteignent $Q = 6900$ et peuvent potentiellement dépasser $Q = 7200$, ce qui est prometteur pour la réalisation de sources étroites spectralement à base de nanotubes de carbone en cavité.

D'autre part, des améliorations en terme d'intégration peuvent être envisagées par l'excitation des nanotubes directement par le guide et non par une source laser externe. Ceci constituerait une démonstration importante des capacités des nanotubes de carbone pour la réalisation de liens optiques sur silicium.

6.4 Cristaux photoniques 2D

Le dernier type de cavité auquel nous nous sommes intéressés sont les cavités à cristaux photoniques bidimensionnels. Ces résonateurs sont attractifs en raison de leur faibles volumes modaux conjugués à leurs facteurs de qualité très élevés.

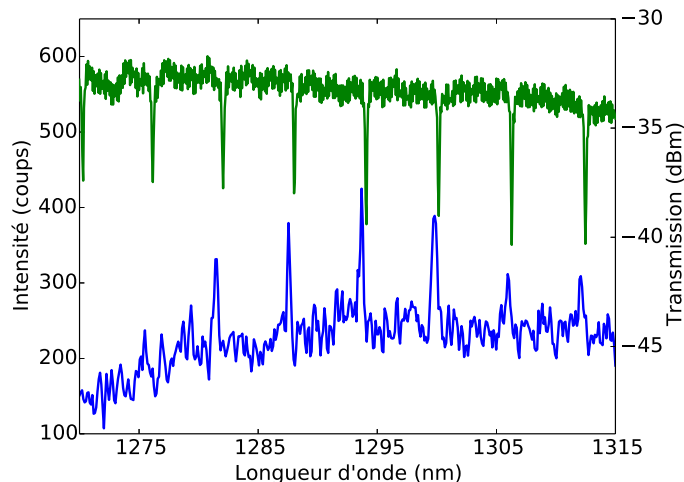


FIGURE 6.32 – Spectre de photoluminescence (bleu) et spectre de transmission (vert) avec nanotubes d'un même résonateur en anneau ($R = 10 \mu m$, espacement du guide $85 nm$). Dans les deux cas, la lumière est filtrée TE. On remarque que la position des pics s'accorde une fois de plus entre les deux mesures.

6.4.1 Conception et fabrication des cavités à cristaux photoniques

Les cristaux photoniques sur silicium sont généralement conçus pour des longueurs d'onde aux alentours de $1.55 \mu m$. Nous avons vu dans la partie 3.1.5 que leurs propriétés pouvaient être ajustées par une mise à l'échelle de leurs dimensions géométriques. Il semble donc envisageable de réduire dans de mêmes proportions toutes les dimensions d'un cristal photonique conçu pour $1.55 \mu m$ de sorte qu'il fonctionne à $1.3 \mu m$. Cependant, deux paramètres sont technologiquement complexes à ajuster : l'épaisseur du substrat de silicium et la rugosité due à la gravure.

L'épaisseur du substrat dépend du fabriquant et toutes les épaisseurs ne sont pas disponibles commercialement. Nous nous limiterons donc à des substrats ayant une couche de silicium de $220 nm$, comme pour les structures précédemment étudiées. Concernant la rugosité de la gravure, celle-ci est inhérente aux procédés technologiques de fabrication employés, et a été réduite autant que possible par l'optimisation des procédés. De fait, pour un cristal fonctionnant à $1.3 \mu m$ ou un cristal fonctionnant à $1.55 \mu m$ la rugosité sera la même en valeur absolue. Cependant, en réduisant les dimensions des cristaux pour réduire la longueur d'onde de travail, on réduit également le rayon des trous du cristal. A rugosité constante en valeur absolue correspond donc une rugosité plus importante en valeur relative pour les cavités fonctionnant à $1.3 \mu m$ que les cavités fonctionnant à $1.55 \mu m$, ce qui sera un élément important de dégradation des propriétés optiques de cristaux photoniques travaillant à basse longueur d'onde.

Nous avons choisi de travailler sur les trois différents types de cavités mentionnées dans la partie 3.1.5. Pour rappel, ces cavités sont nommées « A1 », « L3 » et « à hétérostructure ». Une des principales difficultés de conception de ces cavités provient de leur intégration dans des guides d'onde. Aussi, afin d'en simplifier l'étude, nous choisirons dans un premier temps de ne travailler que sur des cavités « isolées », c'est-à-dire sans guides d'accès, étudiées en micro-photoluminescence. Trois dimensions de cristaux ont

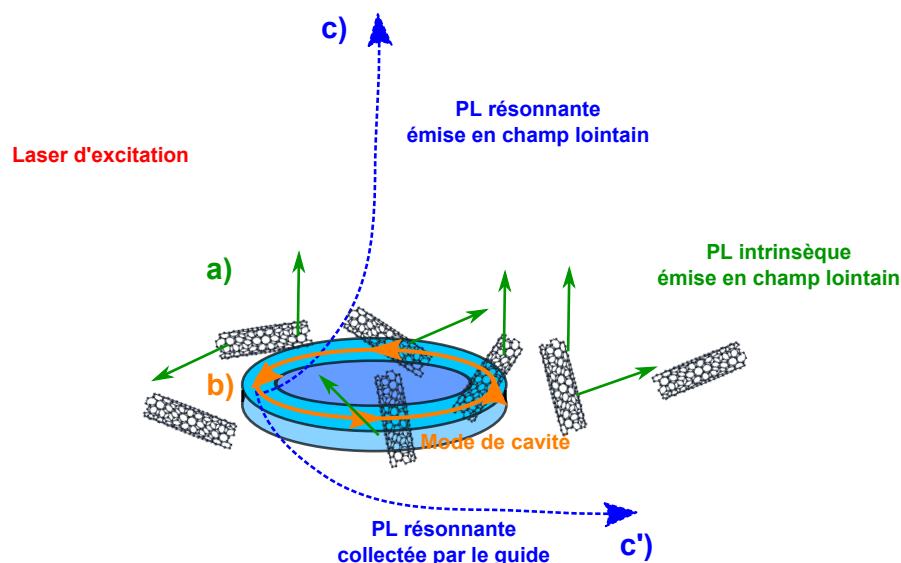
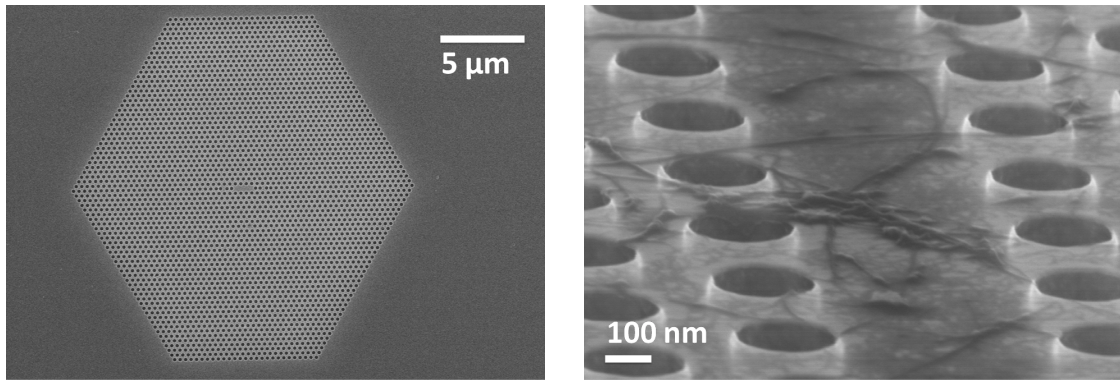


FIGURE 6.33 – Mécanisme de couplage entre la photoluminescence des nanotubes de carbone et un résonateur en anneau. Les photons émis par les nanotubes de carbone peuvent être collectés de deux façon : à travers un guide d’onde ou en champ lointain. Dans la première situation, les photons ont excité un mode de cavité de l’anneau (b), qui se couple lui-même au guide d’accès (c’). Dans la seconde situation, les photons mesurés peuvent provenir de nanotubes non-couplés au résonateur (a) ou de nanotubes ayant excité un mode de cavité (b), ce dernier perdant une partie de son énergie par radiation hors-plan (c).

été étudiées, en conservant les rayons des trous (R) mais en modulant la période (A) du cristal. Les rapports R/A mesurés en microscopie électronique sont les suivants : 225/325, 225/365 et 225/410 en nm . Les masques des cavités à cristaux photoniques 2D ont été proposés par Charles Caër, à partir des résultats de ses travaux de doctorat [188]. Les structures fabriquées sont des cavités articulées autour de structures tant de type « W1 » que de cristaux à fente.

Les cristaux photoniques bidimensionnels sont fabriqués en lithographie électronique puis gravés à l’ICP selon le procédé décrit dans la section 5.2.1. Enfin, les nanotubes de carbone centrifugés à 200 kG pendant 2 h sont déposés par *spin-coating* sur l’échantillon. La faible épaisseur de nanotubes déposés par cette méthode, de l’ordre de 5 nm , nous permet d’espérer que l’asymétrie diélectrique induite par la présence de nanotubes à la surface des cristaux photoniques soit faible.

Les figures 6.34 présentent deux exemples de cristaux photoniques, observés en microscopie électronique, avant (a) et après (b) dépôt des nanotubes de carbone. Le cristal représenté en (a) est une cavité de type « L3 », et l’image (b) est un agrandissement d’un cristal photonique de référence sur lequel sont déposés des nanotubes de carbone.



(a) PhC à cavité L3, avant dépôt des nanotubes de carbone (b) PhC après dépôt de nanotubes de carbone enrobés dans le PFO

FIGURE 6.34 – Images en microscopie électronique à balayage de cristaux photoniques pour le couplage avec les nanotubes de carbone. (a) une cavité « L3 » et (b) un cristal « W1 » de référence après dépôt des nanotubes de carbone. Ces derniers sont visibles dans la mesure ou le PFO forme des agrégats identifiables à la surface du silicium.

6.4.2 Caractérisation en photoluminescence

La figure 6.35 représente un spectre de photoluminescence mesurée sur le silicium proche d'un cristal photonique. La longueur d'onde d'excitation du laser Ti :Sa est $\lambda = 740 \text{ nm}$, et l'on observe l'émission principalement du nanotube (8,7), centrée à 1290 nm . La figure 6.36 présente deux spectres de photoluminescence mesurés sur des cristaux photoniques. Dans le premier cas (bleu), il s'agit d'un cristal photonique de référence sans cavité. Les signaux observés en micro-photoluminescence doivent donc nous donner une image de la structure de bande du cristal photonique. Le second spectre (vert, décalé en intensité) a été mesuré sur un cristal photonique comportant une cavité de type L3 en son centre, le faisceau d'excitation du laser étant focalisé sur la cavité. Les pointillés rouges ont été ajoutés pour faciliter la comparaison des deux spectres. Ils marquent les positions de pics observés sur la réponse du cristal photonique de référence. On note une modulation de l'intensité de la majorité des pics entre la référence et la cavité L3. De plus, le pic principal semble être spectralement décalé. Néanmoins, nous ne notons pas l'apparition d'un pic qui serait prédominant et qui indiquerait la présence du mode de cavité du cristal photonique.

L'identification des pics correspondant au mode de cavité de ces cristaux n'est pas triviale. Une hypothèse pouvant expliquer les difficultés rencontrées tient au mode d'observation des signaux en micro-photoluminescence. En effet, dans le cas des cristaux photoniques, lorsque l'on observe le rayonnement en champ lointain, la question se pose de savoir s'il s'agit d'un mode radié car situé au-dessus de la ligne de lumière, ou s'il s'agit d'un mode couplé au cristal présentant des pertes hors-plan (de manière analogue aux résonateurs en anneau). Nous ne pouvons pas, en l'état, trancher entre ces hypothèses et proposer une attribution des signaux observés.

Une autre hypothèse sur la faible trace des modes de cavité tient aux éventuelles inhomogénéités présentes dans le matériau déposé, même en *spin-coating*. En effet, les

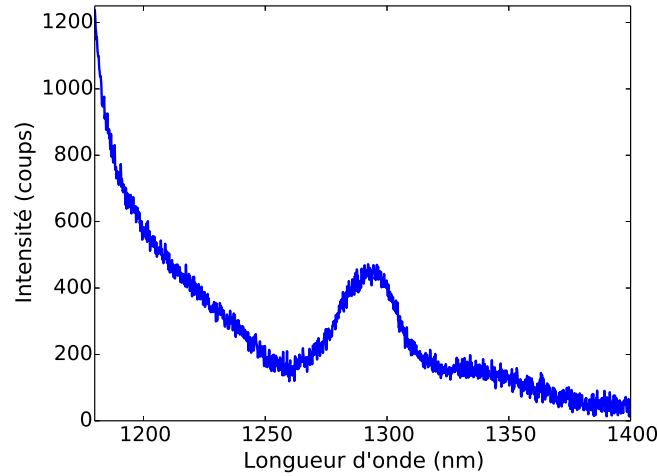


FIGURE 6.35 – Spectre de micro-photoluminescence de nanotubes de carbone sur le silicium, excités à 734 nm. Le pic observé correspond à la photoluminescence du nanotube (8,7). Le fond de photoluminescence correspond au rayonnement du substrat, ainsi que discuté dans la partie 5.3.2.

cristaux photoniques bidimensionnels sont particulièrement sensibles à leur environnement diélectrique. Or, on imagine très bien que les nanotubes déposés à leur surface puisse composer une couche peu homogène en raison de la topologie du cristal (trous et fente de celui-ci). Le fonctionnement du cristal serait alors perturbé, ce qui peut expliquer la difficulté d'identification des signaux.

Dans le but de vérifier cette dernière hypothèse, nous avons réalisé un dépôt par *drop-casting* sur des cristaux photoniques suspendus. De la sorte, le cristal devrait être entièrement recouvert de nanotubes ce qui devrait en théorie permettre de s'affranchir de ces contraintes de topologie du cristal. En enregistrant un spectre de photoluminescence des nanotubes de carbone à la surface de ce cristal suspendu (par vapeurs HF, avant dépôt des nanotubes), nous avons constaté que la forte épaisseur de matériau ne permettait pas d'identifier les modes du cristal, pour des raisons identiques à celles avancées dans le cas des microdisques de silicium : le signal correspondant à la photoluminescence des nanotubes excitant la cavité et devant être rayonné hors-plan est noyé par le signal de PL des nanotubes non-couplés.

Il semble donc impératif de collecter l'émission couplée des cristaux photoniques directement dans le plan du cristal et non pas en configuration de micro-photoluminescence. Une telle évolution dans la conception des cristaux est en cours d'étude.

6.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les résultats d'intégration des nanotubes de carbone sur différentes cavités optiques sur silicium. Parmi les cavités étudiées, les résonateurs à microdisques, les cavités à miroirs de Bragg et les cavités à cristaux photoniques n'ont pas permis d'établir de manière claire le couplage entre la photoluminescence des nanotubes et les modes de cavité des structures. Néanmoins, l'utilisation de résonateurs

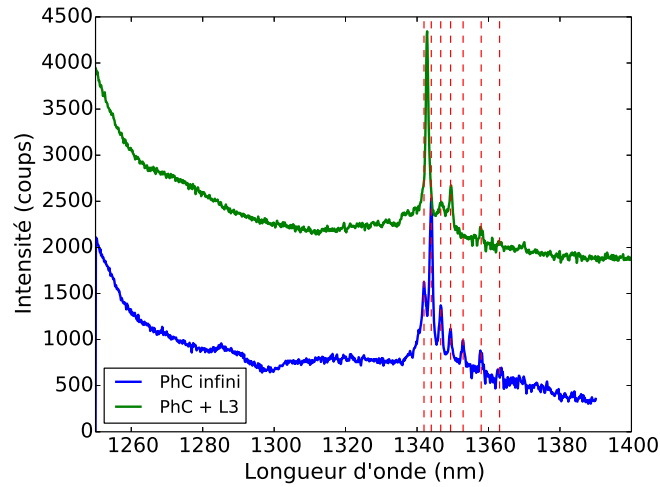


FIGURE 6.36 – Spectres de micro-photoluminescence de nanotubes de carbone sur un cristal photonique de référence (bleu) et sur une cavité « L3 » (vert), excités à 734 nm. Les deux spectres sont décalés en intensité pour plus de lisibilité. Les pics observés semblent être imputables au cristal photonique de référence. Aucune signature claire d'un mode de cavité n'est observée sur le spectre de la cavité L3.

en anneau a permis d'arriver à cette démonstration. Cette approche est la première à ce jour à inclure des nanotubes de carbone en cavité photonique complètement intégrée avec un réseau de distribution optique. Nous avons également démontré que l'intégration des nanotubes sur les résonateurs en anneau conduit à des pertes modérées permettant de conserver les propriétés résonantes de l'anneau. D'autre part, les facteurs de qualité observés pour ces structures, de l'ordre de $Q \approx 7000$ avec nanotubes de carbone en surface, sont bien au-delà des valeurs précédemment rapportées dans la littérature, à savoir $Q \approx 4000$. Ce résultat est particulièrement prometteur pour la réalisation de sources laser à base de nanotubes de carbone.

Perspectives et conclusions de ces travaux de thèse

Résumé et conclusion

Ces travaux de thèse ont été l'occasion de recherches dans des domaines au premier abord orthogonaux et pourtant complémentaires : d'une part, les nanotubes de carbone s'inscrivent dans la science des matériaux nanostructurés, d'autre part la photonique silicium est à elle seule un domaine à part entière. Au cours de ce manuscrit, nous avons mis en lumière les possibilités offertes par ces deux domaines lorsqu'ils sont combinés : la photonique hybride des nanotubes de carbone.

Nous avons commencé par nous interroger sur l'influence de l'extraction assistée par PFO sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone. Pour cela l'analyse des dynamiques excitoniques, mesurées en pompe-sonde, des nanotubes de carbone enrobés dans le PFO à différents degrés d'extraction a été du plus grand intérêt. Il ressort de ce questionnement que la centrifugation semble sélectionner des nanotubes présentant le moins de défaut, en plus de la sélectivité vis-à-vis de la chiralité bien connue pour ce procédé. Cette constatation constitue une piste intéressante de compréhension de l'apparition, uniquement à forte centrifugation, de gain optique dans les nanotubes de carbone enrobés dans le PFO.

Constatant les propriétés optiques exceptionnelles de ce matériau, nous avons œuvré à son intégration sur plateforme silicium pour les communications optiques, et en particulier pour l'émission de lumière. Les spécificités de ce matériau nous ont conduit à définir une stratégie d'intégration sur guide d'onde évanescent qui permette d'obtenir des signaux quantifiables, tout en gardant à l'esprit d'assurer une compatibilité avec les procédés classiques de la filière CMOS. Il est apparu que par excitation externe, *via* une source laser de pompe, il était possible d'obtenir de la photoluminescence des nanotubes de carbone déposés sur guides d'onde évanescents. Cette photoluminescence excite le mode optique du guide et peut ainsi être collectée à une distance de l'ordre du centimètre du lieu d'excitation. Au cours de cette démonstration, nous avons de plus établi que l'efficacité de couplage était de l'ordre de 2%. Ces résultats constituent une preuve de concept de la faisabilité de l'utilisation des nanotubes de carbone en tant qu'émetteurs de lumière pour la photonique silicium.

Forts de ces constats, nous avons dès lors recherché des solutions permettant d'améliorer les propriétés de couplage des nanotubes de carbone avec des structures photoniques. C'est naturellement que nous nous sommes orientés vers les cavités photoniques, celle-ci permettant une interaction exaltée par le confinement intense de la lumière en leur sein.

Une grande variété de cavités photoniques existe, du simple miroir de Bragg au com-

plexe cristal photonique 2D. Nous avons sélectionné quatre types de cavités, permettant de balayer un éventail large de principes de fonctionnement. Il s'agit des résonateurs à microdisques, des miroirs de Bragg, des résonateurs en anneau, et enfin des cristaux photoniques bi-dimensionnels. Dans chaque cas, nous avons recherché les méthodes autorisant le couplage des propriétés optiques des nanotubes de carbone à ces structures.

Les premières cavités étudiées, les microdisques en silicium sur pilier de silice, ont laissé entrevoir une trace de couplage entre la photoluminescence des nanotubes de carbone et les modes de galerie des microdisques. Néanmoins, cette trace était trop faible pour que l'on puisse être affirmatif sur la présence du dit couplage. En effet, les modes de galerie simulés ne correspondaient que difficilement aux expériences de photoluminescence réalisées.

Encouragés par cette première approche de l'intégration des nanotubes en cavité, nous avons conçu des cavités à miroirs de Bragg. Ceux-ci ont été étudiés d'un point de vue tant numérique, par le biais de simulations FDTD 3D, qu'expérimental. Ce dernier aspect s'est toutefois montré en-deça de nos espérances : si les miroirs de Bragg seuls ont bien fonctionné, les cavités à miroirs de Bragg n'ont pas permis d'observer la présence de modes de cavité, tant en optique intégrée qu'en photoluminescence. Il est probable que les pertes élevées de ces structures soient à l'origine des faibles performances observées, aussi avons nous choisi de démarrer une étude complémentaire sur le sujet, en configuration de micro-photoluminescence.

Toujours à la recherche d'une solution d'intégration des nanotubes de carbone en cavité photonique qui soit réaliste pour la réalisation d'un lien optique et qui présente simultanément de meilleures performances que les microdisques ou les miroirs de Bragg, nous nous sommes intéressés aux résonateurs en anneau. Au travers d'une étude en optique intégrée, puis en micro-photoluminescence, nous avons démontré que la photoluminescence des nanotubes de carbone pouvaient exciter les modes de cavité de ces structures. Il semblait naturel de pousser plus avant cette étude en ajoutant un guide de couplage au résonateur. Là encore, nous avons démontré que la photoluminescence des nanotubes excitait les modes du résonateur et se couplait par la suite au guide d'onde d'accès. Les facteurs de qualité observés peuvent s'élever jusqu'à 6900, ce qui constitue un progrès notable par rapport aux précédentes études. De manière tout à fait intéressante, nous avons constaté une suppression du fond de photoluminescence dans les spectres mesurés en optique intégrée, par rapport à la situation en micro-photoluminescence. Cette observation nous a éclairé sur les mécanismes de couplage entre la photoluminescence des nanotubes de carbone et les modes de cavité des résonateurs en anneau. D'autre part, il est intéressant de constater que cette approche permet d'obtenir des sources multiples adjacentes avec une grande pureté spectrale, puisque ce fond de luminescence est absent en optique intégrée. L'espacement entre les sources est par ailleurs ajustable par le rayon de l'anneau employé.

Enfin, le dernier type de cavité que nous avons étudié représente un challenge important : il s'agit des cristaux photoniques bi-dimensionnels. Ceux-ci sont en effet particulièrement attractifs en raison de leurs très faibles volumes modaux pour de forts facteurs de qualité. Néanmoins, ils sont extrêmement sensibles à leur environnement, en particulier diélectrique. A l'heure de la rédaction (et de la conclusion !) de ce manuscrit, les preuves d'un couplage entre cristaux photoniques et nanotubes de carbone restent discutables. Ces cavités semblent pourtant parfaitement indiquées pour la réalisation d'une source LASER à base de nanotubes de carbone.

Perspectives « matériau » : mieux comprendre les nanotubes de carbone

Bien qu'étudiés depuis maintenant plus de 20 ans, les nanotubes de carbone recèlent encore un nombre important de secrets, en particulier du point de vue de l'optique. L'étude de leurs propriétés optiques n'a en effet réellement débuté qu'avec la première observation de photoluminescence de la part de ce matériau en 2002. En particulier, la démonstration de gain optique dans les nanotubes de carbone a soulevé bon nombre de questions n'ayant pas à ce jour trouvé de réponse. Le gain optique a été démontré sur une seule chiralité de nanotubes, le (8,7), et les résultats suggèrent un gain optique également au sein du nanotube (8,6). Dès lors, il faut se demander quelles chiralités présentent du gain optique, et quelle est l'influence de la structure du nanotube sur ce gain optique.

Rappelons que l'avènement des LASERS à semiconducteurs a été rendue possible par l'emploi du pompage électrique dans ces matériaux. Une démonstration du gain dans les nanotubes de carbone par pompage électrique serait donc hautement souhaitable, dans la perspective de leur utilisation dans des systèmes de communication optique. Ce point constitue également un fort challenge : en effet, l'électroluminescence des nanotubes de carbone est difficile à obtenir, en particulier dans les réseaux de nanotubes. Le gain le sera logiquement encore plus.

La spectroscopie pompe-sonde, couplée à la photoluminescence résolue en temps, peut apporter des éclairages importants sur l'apparition du gain dans les nanotubes de carbone : quelles sont les conditions limites de centrifugation ? et quelle raison à cette limite ? sont deux questions fondamentales dans la compréhension des mécanismes de gain dans les nanotubes de carbone.

Le dernier aspect matériau concerne le polymère employé pour le tri et la purification des nanotubes : le PFO. Celui-ci semble jouer un rôle tout particulier dans les propriétés optiques des nanotubes de carbone. En effet, de fortes intensités de photoluminescence ont été observées dans le cas de nanotubes extraits par ce polymère. Son rôle dans la sélection de nanotubes sans défauts semble donc à suspecter en premier lieu. D'autre part, ainsi qu'il a été récemment démontré dans les porphyrines, de forts transferts énergétiques peuvent avoir lieu entre le polymère et les nanotubes, avec des rendements proches de l'unité [66]. Il serait donc intéressant d'étudier cette possibilité avec le PFO, et de coupler cette étude à des mesures de gain optique (à la fois dans le PFO et dans les porphyrines), pour déterminer si un tel transfert énergétique est nécessaire ou non à l'apparition de gain optique dans les nanotubes.

Enfin, nous avons au cours de cette thèse eu l'occasion d'étudier plusieurs combinaisons de sources de nanotubes et polymères. Une constatation frappante est que, bien que la plupart des combinaisons testées montrent de la photoluminescence en phase liquide, seuls les nanotubes enrobés dans le PFO possèdent de bonnes propriétés d'émission en phase solide, une fois déposés sur substrat. Le PFO semble encore une fois jouer un rôle fondamental à ce stade, probablement en « protégeant » efficacement les nanotubes de leur environnement.

Perspectives « photonique » : vers un lien optique à nanotubes de carbone

La première de ces perspectives purement photoniques est bien sûr la réalisation d'une source LASER à base de nanotubes de carbone. Au cours de ces travaux, nous avons démontré la possibilité d'obtenir un couplage entre nanotubes de carbone et modes optiques d'une cavité photonique. Le paramètre important pour une cavité est son facteur de qualité. Nous avons vu qu'il était possible d'intégrer des nanotubes sur résonateurs en anneau en maintenant des acteurs de qualité proches de 7000. Il est donc vraisemblable que ce schéma d'intégration peut être utilisé pour la réalisation d'une source laser pompée optiquement. A défaut, le facteur de qualité peut être amélioré par l'emploi de résonateurs en anneau à plus grand rayon ou en intégrant des nanotubes en cavité à cristal photonique.

L'intégration des nanotubes de carbone sur structure photonique est un domaine naissant et en pleine expansion. Si nous avons, au cours de ces travaux, travaillé exclusivement sur la réalisation de sources optiques embarquant des nanotubes, d'autres composants sont requis pour la réalisation d'un lien optique complet sur silicium. Le plus évident semble être le photodétecteur : il a été récemment démontré que les excitons pouvaient se dissocier spontanément dans les nanotubes de carbone [189]. D'autres composants peuvent également être envisagés à base de nanotubes de carbone, tel qu'un modulateur à effet Stark [5, 103].

Enfin, et de manière plus large, la photonique silicium constitue une plateforme intéressante d'étude des propriétés de matériaux. En particulier, les cavités photoniques permettent d'obtenir des régimes de couplage fort, du dédoublement de Rabi, de l'électrodynamique quantique. Dans cette optique, les cavités à cristaux photoniques semblent être un choix idéal en raison de leur faible volume modal et de leur fort facteur de qualité. La démonstration récente de hauts facteurs de qualité dans des cristaux photoniques fendus [20] laisse entrevoir ce genre de possibilité. D'autre part, la possibilité d'obtenir des régimes d'onde lente dans ces cristaux constitue une autre facteur d'attractivité pour ces structures, dans le sens d'une interaction exaltée entre mode optique du cristal et milieu environnant.

Bibliographie

- [1] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Letters to Nature*, 354 :56–58, 1991.
- [2] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, 2002.
- [3] 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.
- [4] E. Gaufres, N. Izard, X. Le Roux, D. Marris-Morini, S. Kazaoui, E. Cassan, and L. Vivien. Optical gain in carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 96(23) :-, 2010.
- [5] S. Matsumoto, H. Matsui, A. Maeda, T. Takenobu, Y. Iwasa, Y. Miyata, H. Kataura, Y. Maniwa, and H. Okamoto. Optical stark effect of exciton in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(6L) :L513, 2006.
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/Moore%27s_law.
- [7] H. Takara, A. Sano, T. Kobayashi, H. Kubota, H. Kawakami, A. Matsuura, Y. Miyamoto, Y. Abe, H. Ono, K. Shikama, Y. Goto, K. Tsujikawa, Y. Sasaki, I. Ishida, K. Takenaga, S. Matsuo, K. Saitoh, M. Koshiha, and T. Morioka. 1.01-pb/s (12 sdm/222 wdm/456 gb/s) crosstalk-managed transmission with 91.4-b/s/hz aggregate spectral efficiency. In *European Conference and Exhibition on Optical Communication*, page Th.3.C.1. Optical Society of America, 2012.
- [8] Alan D. Bristow, Nir Rotenberg, and Henry M. van Driel. Two-photon absorption and kerr coefficients of silicon for 850-2200nm. *Applied Physics Letters*, 90(19) :-, 2007.
- [9] M. Dinu, F. Quochi, and H. Garcia. Third-order nonlinearities in silicon at telecom wavelengths. *Applied Physics Letters*, 82(18) :2954–2956, 2003.
- [10] James F. McMillan, Mingbin Yu, Dim-Lee Kwong, and Chee Wei Wong. Observation of four-wave mixing in slow-light silicon photonic crystal waveguides. *Opt. Express*, 18(15) :15484–15497, Jul 2010.
- [11] Xiaoping Liu, Richard M. Osgood, Yurii A. Vlasov, and GreenWilliam M. J. Mid-infrared optical parametric amplifier using silicon nanophotonic waveguides. *Nat Photon*, 4(8) :557–560, August 2010.

- [12] *Fundamentals of photonics*. Wiley and Sons Inc., 1991.
- [13] S. Selleri, L. Vincetti, A. Cucinotta, and M. Zoboli. Complex fem modal solver of optical waveguides with pml boundary conditions. *Optical and Quantum Electronics*, 33(4-5) :359–371, 2001.
- [14] A. B. Fallahkhair, K. S. Li, and T. E. Murphy. Vector finite difference modesolver for anisotropic dielectric waveguides. *J. Lightwave Technol.*, 26(11) :1423–1431, Jun 2008.
- [15] Gilles Rasigade. *Modulateur optique haute-fréquence sur substrat silicium-sur-isolant*. PhD thesis, 2010.
- [16] F. Mandorlo. *Etude et réalisation de liens optiques hétérogènes à base de semiconducteurs III-V reportés sur Silicium*. PhD thesis, 2009.
- [17] D. X. Xu, A. Densmore, A. Delâge, P. Waldron, R. McKinnon, S. Janz, J. Lapointe, G. Lopinski, T. Mischki, E. Post, P. Cheben, and J. H. Schmid. Folded cavity soi microring sensors for high sensitivity and real time measurement of biomolecular binding. *Opt. Express*, 16(19) :15137–15148, Sep 2008.
- [18] G. Rasigade, M. Ziebell, D. Marris-Morini, J.-M. Fédéli, F. Milesi, P. Grosse, D. Bouville, E. Cassan, and L. Vivien. High extinction ratio 10 gbit/s silicon optical modulator. *Opt. Express*, 19(7) :5827–5832, Mar 2011.
- [19] V. R. Almeida, Q. Xu, C. A. Barrios, and M. Lipson. Guiding and confining light in void nanostructure. *Opt. Lett.*, 29(11) :1209–1211, Jun 2004.
- [20] Charles Caer, Xavier Le Roux, and Eric Cassan. High-q silicon-on-insulator slot photonic crystal cavity infiltrated by a liquid. *Applied Physics Letters*, 103(25) :–, 2013.
- [21] Aitor V. Velasco, María L. Calvo, Pavel Cheben, Alejandro Ortega-Monux, Jens H. Schmid, Carlos Alonso Ramos, Íñigo Molina Fernández, Jean Lapointe, Martin Vachon, Siegfried Janz, and Dan-Xia Xu. Ultracompact polarization converter with a dual subwavelength trench built in a silicon-on-insulator waveguide. *Opt. Lett.*, 37(3) :365–367, Feb 2012.
- [22] Ozdal Boyraz and Bahram Jalali. Demonstration of a silicon raman laser. *Opt. Express*, 12(21) :5269–5273, Oct 2004.
- [23] Y. Takahashi, Y. Inui, M. Chihara, T. Asano, R. Terawaki, and S. Noda. A micrometre-scale raman silicon laser with a microwatt threshold. *Nature*, 498(7455) :470–474, June 2013.
- [24] B. Corcoran, C. Monat, C. Grillet, Moss D. J., Eggleton B. J., White T. P., O’Faolain L., and Krauss T. F. Green light emission in silicon through slow-light enhanced third-harmonic generation in photonic-crystal waveguides. *Nat Photon*, 3(4) :206–210, April 2009.
- [25] Reza Salem, Mark A. Foster, Amy C. Turner, David F. Geraghty, Michal Lipson, and Alexander L. Gaeta. Signal regeneration using low-power four-wave mixing on silicon chip. *Nat Photon*, 2(1) :35–38, January 2008.
- [26] L.-D. Haret, X. Checoury, Z. Han, P. Boucaud, S. Combrié, and A. De Rossi. All-silicon photonic crystal photoconductor on silicon-on-insulator at telecom wavelength. *Opt. Express*, 18(23) :23965–23972, Nov 2010.

-
- [27] L. Vivien, M. Rouvière, J.-M. Fédéli, D. Marris-Morini, J. F. Damlencourt, J. Mangeney, P. Crozat, L. E. Melhaoui, E. Cassan, X. Le Roux, D. Pascal, and S. Laval. High speed and high responsivity germanium photodetector integrated in a silicon-on-insulator microwaveguide. *Opt. Express*, 15(15) :9843–9848, Jul 2007.
- [28] B. Gayral, J. M. Gerard, A. Lemaitre, C. Dupuis, L. Manin, and J. L. Pelouard. High-q wet-etched gaas microdisks containing inas quantum boxes. *Applied Physics Letters*, 75(13) :1908–1910, 1999.
- [29] Lidong Zhang and E. Hu. Lasing from ingaas quantum dots in an injection microdisk. *Applied Physics Letters*, 82(3) :319–321, 2003.
- [30] T. J. Karle, Y. Halioua, F. Raineri, P. Monnier, R. Braive, L. Le Gratiet, G. Beaudoin, I. Sagnes, G. Roelkens, F. van Laere, D. Van Thourhout, and R. Raj. Heterogeneous integration and precise alignment of inp-based photonic crystal lasers to complementary metal-oxide semiconductor fabricated silicon-on-insulator wire waveguides. *Journal of Applied Physics*, 107(6) :-, 2010.
- [31] Markus Humer, Romain Guider, Wolfgang Jantsch, and Thomas Fromherz. Integration, photostability and spontaneous emission rate enhancement of colloidal pbs nanocrystals for si-based photonics at telecom wavelengths. *Opt. Express*, 21(16) :18680–18688, Aug 2013.
- [32] Y. Urino, Y. Noguchi, M. Noguchi, M. Imai, M. Yamagishi, S. Saitou, N. Hirayama, M. Takahashi, H. Takahashi, E. Saito, M. Okano, T. Shimizu, N. Hatori, M. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Baba, T. Akagawa, S. Akiyama, T. Usuki, D. Okamoto, M. Miura, J. Fujikata, D. Shimura, H. Okayama, H. Yaegashi, T. Tsuchizawa, K. Yamada, M. Mori, T. Horikawa, T. Nakamura, and Y Arakawa. Demonstration of 12.5-gbps optical interconnects integrated with lasers, optical splitters, optical modulators and photodetectors on a single silicon substrate. *Opt. Express*, 20(26) :B256–B263, Dec 2012.
- [33] Thomas Mueller, Megumi Kinoshita, Mathias Steiner, Vasili Perebeinos, Ageeth A. Bol, Damon B. Farmer, and Phaedon Avouris. Efficient narrow-band light emission from a single carbon nanotube p-n diode. *Nat Nano*, 5(1) :27–31, January 2010.
- [34] N. Izard, E. Gaufres, X. Le Roux, S. Kazaoui, Y. Murakami, D. Marris-Morini, E. Cassan, S. Maruyama, and L. Vivien. Electroabsorption study of index-defined semiconducting carbon nanotubes. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 55, 8 2011.
- [35] N. Izard, E. Gaufres, S. Kazaoui, Y. Murakami, D. Marris-Morini, E. Cassan, S. Maruyama, and L. Vivien. Semiconducting carbon nanotubes exciton probed by electroabsorption spectroscopy. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 44(6) :932 – 935, 2012. The proceedings of the European Materials Research Symposium on Science and Technology of Nanotubes, Nanowires and Graphene.
- [36] http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters_2009Tables/2009_ERM.pdf.
- [37] <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/nanotube.html>.
- [38] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388(6644) :756–758, August 1997.

- [39] B. Cao. "*Systèmes performants pour la limitation optique large bande dans le visible et le proche infrarouge*". PhD thesis, ENS Cachan, 2009.
- [40] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358(6383) :220–222, July 1992.
- [41] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Letters to Nature*, 363 :605–607, 1993.
- [42] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson, and W. I. Milne. Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 90(10) :5308–5317, 2001.
- [43] Yilei Wang, Suresh Kumar Raman Pillai, and Mary B. Chan-Park. High-performance partially aligned semiconductive single-walled carbon nanotube transistors achieved with a parallel technique. *Small*, 9(17) :2960–2969, 2013.
- [44] Y. J. Jung, S. k Kar, S. Talapatra, C. Soldano, G. Viswanathan, X. Li, Z. Yao, F. S. Ou, A. Avadhanula, R. Vajtai, S. Curran, O. Nalamasu, and P. M. Ajayan. Aligned carbon nanotube-polymer hybrid architectures for diverse flexible electronic applications. *Nano Letters*, 6(3) :413–418, 2006. PMID : 16522033.
- [45] Feng Yang, Xiao Wang, Daqi Zhang, Juan Yang, LuoDa, Ziwei Xu, Jiake Wei, Jian-Qiang Wang, Zhi Xu, Fei Peng, Xuemei Li, Ruoming Li, Yilun Li, Meihui Li, Xuedong Bai, Feng Ding, and Yan Li. Chirality-specific growth of single-walled carbon nanotubes on solid alloy catalysts. *Nature*, 510(7506) :522–524, June 2014.
- [46] J. Moser, J. Guttinger, A. Eichler, M. J., Esplandiu, D. E., Liu, M. I., Dykman, and A. Bachtold. Ultrasensitive force detection with a nanotube mechanical resonator. *Nat Nano*, 8(7) :493–496, July 2013.
- [47] J. Chaste, A. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali, and A. Bachtold. A nano-mechanical mass sensor with yoctogram resolution. *Nat Nano*, 7(5) :301–304, May 2012.
- [48] Daniel J. Cohen, Debkishore Mitra, Kevin Peterson, and Michel M. Maharbiz. A highly elastic, capacitive strain gauge based on percolating nanotube networks. *Nano Letters*, 12(4) :1821–1825, 2012.
- [49] D.J. Yang, Qing Zhang, S.G. Wang, and G.F. Zhong. Memory effects of carbon nanotube-based field effect transistors. *Diamond and Related Materials*, 13 :1967 – 1970, 2004. Proceedings of the 9th International Conference on New Diamond Science and Technology (ICNDST-9).
- [50] S. H. Chae, W. J. Yu, J. J. Bae, D. L. Duong, D. Perello, H. Y. Jeong, Q. H. Ta, T. H. Ly, Q. A. Vu, M. Yun, X. Duan, and Y. H. Lee. Transferred wrinkled al₂o₃ for highly stretchable and transparent graphene and carbon nanotube transistors. *Nat Mater*, 12(5) :403–409, May 2013.
- [51] M. Engel, J. P. Small, M. Steiner, M. Freitag, A. A. Green, M. C. Hersam, and P. Avouris. Thin film nanotube transistors based on self-assembled, aligned, semi-conducting carbon nanotube arrays. *ACS Nano*, 2(12) :2445–2452, 2008.

-
- [52] A. Le Louarn, F. Kapche, J.-M. Bethoux, H. Happy, G. Dambrine, V. Derycke, P. Chenevier, N. Izard, M. F. Goffman, and J.-P. Bourgoin. Intrinsic current gain cutoff frequency of 30ghz with carbon nanotube transistors. *Applied Physics Letters*, 90(23) :-, 2007.
- [53] Y. Che, A. Badmaev, A. Jooyaie, T. Wu, J. Zhang, C. Wang, K. Galatsis, H. A. Enaya, and C. Zhou. Self-aligned t-gate high-purity semiconducting carbon nanotube rf transistors operated in quasi-ballistic transport and quantum capacitance regime. *ACS Nano*, 6(8) :6936–6943, 2012.
- [54] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Scaling of excitons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :257402, Jun 2004.
- [55] Rodrigo B. Capaz, Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, and Steven G. Louie. Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 74 :121401, Sep 2006.
- [56] Jacques Lefebvre and Paul Finnie. Excited excitonic states in single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 8(7) :1890–1895, 2008.
- [57] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 308(5723) :838–841, 2005.
- [58] S. Yamashita, Y. Saito, and J. H. Choi, editors. *Carbon nanotubes and graphene for photonic applications*. Woodhead Publishing, 2013.
- [59] T. Gokus, L. Cagnet, J. G. Duque, M. Pasquali, A. Hartschuh, and B Lounis. Mono- and biexponential luminescence decays of individual single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(33) :14025–14028, 2010.
- [60] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :177401, Apr 2004.
- [61] Bertrand Kei Yuma. *Etude de la dynamique des etats excites dans les nanotubes de carbone mono-paroi*. PhD thesis, 2013.
- [62] Ying-Zhong Ma, Leonas Valkunas, Susan L. Dexheimer, Sergei M. Bachilo, and Graham R. Fleming. Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : Evidence for exciton-exciton annihilation. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :157402, Apr 2005.
- [63] Feng Wang, Gordana Dukovic, Ernst Knoesel, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Observation of rapid auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 70 :241403, Dec 2004.
- [64] Feng Wang, Yang Wu, Mark S. Hybertsen, and Tony F. Heinz. Auger recombination of excitons in one-dimensional systems. *Phys. Rev. B*, 73 :245424, Jun 2006.
- [65] Fabien Vialla. *Interaction entre les Nanotubes de Carbone et leur Environnement Physico-Chimique : vers un Contrôle des Propriétés Optiques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- [66] Fabien Vialla, Cyrielle Roquelet, Benjamin Langlois, Géraud Delpont, Silvia Morim Santos, Emmanuelle Deleporte, Philippe Roussignol, Claude Delalande, Christophe Voisin, and Jean-Sébastien Lauret. Chirality dependence of the absorption cross section of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :137402, Sep 2013.

- [67] J.-C. Blancon, M. Paillet, H. N. Tran, X. T. Than, S. A. Guebrou, A. Ayari, A. S. Miguel, N.-M. Phan, A.-A. Zahab, J.-L. Sauvajol, N. D. Fatti, and F. Vallee. Direct measurement of the absolute absorption spectrum of individual semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nat Com*, 4 :-, September 2013.
- [68] M. F. Islam, D. E. Milkie, C. L. Kane, A. G. Yodh, and J. M. Kikkawa. Direct measurement of the polarized optical absorption cross section of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :037404, Jul 2004.
- [69] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and R. B. Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602) :2361–2366, 2002.
- [70] R. Bruce Weisman and Sergei M. Bachilo. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension : An empirical kataura plot. *Nano Letters*, 3(9) :1235–1238, 2003.
- [71] J.-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, P. Roussignol, C. Delalande, A. Filoramo, L. Capes, E. Valentin, and O. Jost. Bandgap photoluminescence of semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 21 :1057 – 1060, 2004. Proceedings of the Eleventh International Conference on Modulated Semiconductor Structures.
- [72] Marcus Jones, Chaiwat Engtrakul, Wyatt K. Metzger, Randy J. Ellingson, Arthur J. Nozik, Michael J. Heben, and Garry Rumbles. Analysis of photoluminescence from solubilized single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71 :115426, Mar 2005.
- [73] Jacques Lefebvre, David G. Austing, Jeffery Bond, and Paul Finnie. Photoluminescence imaging of suspended single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 6(8) :1603–1608, 2006.
- [74] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Gruneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 44(5) :873 – 879, 2006.
- [75] T. Michel, M. Paillet, J. C. Meyer, V. N. Popov, L. Henrard, and J.-L. Sauvajol. E33 and e44 optical transitions in semiconducting single-walled carbon nanotubes : Electron diffraction and raman experiments. *Phys. Rev. B*, 75 :155432, Apr 2007.
- [76] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois. Elastic exciton-exciton scattering in photoexcited carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :127401, Sep 2011.
- [77] F. Schoppler, C. Mann, T. C. Hain, F. M. Neubauer, G. Privitera, F. Bonaccorso, D. Chu, A. C. Ferrari, and T. Hertel. Molar extinction coefficient of single-wall carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(30) :14682–14686, 2011.
- [78] B. F. Habenicht and O. V. Prezhdo. Ab initio time-domain study of the triplet state in a semiconducting carbon nanotube : Intersystem crossing, phosphorescence time, and line width. *Journal of the American Chemical Society*, 134(38) :15648–15651, 2012.
- [79] J. J. Crochet, J. G. Duque, J. H. Werner, and S. K. Doorn. Photoluminescence imaging of electronic-impurity-induced exciton quenching in single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano*, 7(2) :126–132, February 2012.

-
- [80] K. Liu, J. Deslippe, F. Xiao, R. B. Capaz, X. Hong, S. Aloni, A. Zettl, W. Wang, X. Bai, S. G. Louie, E. Wang, and F. Wang. An atlas of carbon nanotube optical transitions. *Nat Nano*, 7(5) :325–329, May 2012.
- [81] H. Htoon, M. J. O’Connell, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. Single carbon nanotubes probed by photoluminescence excitation spectroscopy : The role of phonon-assisted transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :127403, Apr 2005.
- [82] J. Lefebvre and P. Finnie. Polarized photoluminescence excitation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :167406, Apr 2007.
- [83] Peng Li, Kaili Jiang, Ming Liu, Qunqing Li, Shoushan Fan, and Jialin Sun. Polarized incandescent light emission from carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 82(11) :1763–1765, 2003.
- [84] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103(1-3) :2555 – 2558, 1999. International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals.
- [85] 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, Dec 2000.
- [86] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, and T. D. Krauss. Simultaneous fluorescence and raman scattering from single carbon nanotubes. *Science*, 301(5638) :1354–1356, 2003.
- [87] Lisa J. Carlson, Sara E. Maccagnano, Ming Zheng, John Silcox, and Todd D. Krauss. Fluorescence efficiency of individual carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(12) :3698–3703, 2007.
- [88] Dmitri A. Tsyboulski, John-David R. Rocha, Sergei M. Bachilo, Laurent Cognet, and R. Bruce Weisman. Structure-dependent fluorescence efficiencies of individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(10) :3080–3085, 2007.
- [89] J. Crochet, M. Clemens, and T. Hertel. Quantum yield heterogeneities of aqueous single-wall carbon nanotube suspensions. *Journal of the American Chemical Society*, 129(26) :8058–8059, 2007.
- [90] Brian A. Larsen, Pravas Deria, Josh M. Holt, Ian N. Stanton, Michael J. Heben, Michael J. Therien, and Jeffrey L. Blackburn. Effect of solvent polarity and electrophilicity on quantum yields and solvatochromic shifts of single-walled carbon nanotube photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 134(30) :12485–12491, 2012.
- [91] Shinichiro Mouri, Yuhei Miyauchi, and Kazunari Matsuda. Dispersion-process effects on the photoluminescence quantum yields of single-walled carbon nanotubes dispersed using aromatic polymers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(18) :10282–10286, 2012.
- [92] Tonya K. Cherukuri, Dmitri A. Tsyboulski, and R. Bruce Weisman. Length- and defect-dependent fluorescence efficiencies of individual single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 6(1) :843–850, 2012.

- [93] Y. Battie, O. Ducloux, P. Thobois, N. Dorval, J. S. Lauret, B. Attal-Tretout, and A. Loiseau. Gas sensors based on thick films of semi-conducting single walled carbon nanotubes. *Carbon*, 49(11) :3544 – 3552, 2011.
- [94] Eugenii Katz and Itamar Willner. Biomolecule-functionalized carbon nanotubes : Applications in nanobioelectronics. *ChemPhysChem*, 5(8) :1084–1104, 2004.
- [95] K. Besteman, J.-O Lee, F. G. M. Wiertz, H. A. Heering, and C. Dekker. Enzyme-coated carbon nanotubes as single-molecule biosensors. *Nano Letters*, 3(6) :727–730, 2003.
- [96] P. W. Barone, S. Baik, D. A. Heller, and M. S. Strano. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. *Nat Mater*, 4(1) :86–92, January 2005.
- [97] G. Y. Guo, K. C. Chu, D.-S. Wang, and C.-G. Duan. Linear and nonlinear optical properties of carbon nanotubes from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 69 :205416, May 2004.
- [98] J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, J. Tignon, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. Third-order optical nonlinearities of carbon nanotubes in the femtosecond regime. *Applied Physics Letters*, 85(16) :3572–3574, 2004.
- [99] 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(8) :-, 2008.
- [100] Wei Zhao. Four-wave mixing measurement of third-order nonlinear susceptibilities of length-sorted single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(5) :482–487, 2011.
- [101] 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.
- [102] Moon-Ho Ham, Byung-Seon Kong, Woo-Jae Kim, Hee-Tae Jung, and Michael S. Strano. Unusually large franz-keldysh oscillations at ultraviolet wavelengths in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :047402, Jan 2009.
- [103] Aditya D. Mohite, Prasanth Gopinath, Hemant M. Shah, and Bruce W. Alphenaar. Exciton dissociation and stark effect in the carbon nanotube photocurrent spectrum. *Nano Letters*, 8(1) :142–146, 2008.
- [104] E. Gauffrès, N. Izard, X. Le Roux, D. Marris-Morini, S. Kazaoui, E. Cassan, and L. Vivien. Optical gain in carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*, 96 :231105, 2010.
- [105] G. Heliotis, D. D. C. Bradley, G. A. Turnbull, and I. D. W. Samuel. Light amplification and gain in polyfluorene waveguides. *Applied Physics Letters*, 81(3) :415–417, 2002.
- [106] G. Heliotis, R. Xia, D. D. C. Bradley, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, P. Andrew, and W. L. Barnes. Blue, surface-emitting, distributed feedback polyfluorene lasers. *Applied Physics Letters*, 83(11) :2118–2120, 2003.
- [107] P. H. Tan, A. G. Rozhin, T. Hasan, P. Hu, V. Scardaci, W. I. Milne, and A. C. Ferrari. Photoluminescence spectroscopy of carbon nanotube bundles : Evidence for exciton energy transfer. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :137402, Sep 2007.

-
- [108] 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(10) :640–646, October 2007.
- [109] M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund. Phonons in carbon nanotubes. *Advances in Physics*, 49(6) :705–814, 2000.
- [110] Sander J. Tans, Alwin R. M. Verschueren, and Cees Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393(6680) :49–52, May 1998.
- [111] 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(17) :2447–2449, 1998.
- [112] P. Avouris, M. Freitag, and V. Perebeinos. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics. *Nat Photon*, 2(6) :341–350, June 2008.
- [113] M. Freitag, Y. Martin, J. A. Misewich, R. Martel, and Ph. Avouris. Photoconductivity of single carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3(8) :1067–1071, 2003.
- [114] J. Wei, Y. Jia, Q. Shu, Z. Gu, K. Wang, D. Zhuang, G. Zhang, Z. Wang, J. Luo, A. Cao, and D. Wu. Double-walled carbon nanotube solar cells. *Nano Letters*, 7(8) :2317–2321, 2007.
- [115] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 20(1) :12–20, 2012.
- [116] N. M. Iverson, P. W. Barone, M. Shandell, L. J. Trudel, S. Sen, F. Sen, V. Ivanov, E. Atolia, E. Farias, T. P. McNicholas, N. Reuel, N. M. A. Parry, G. N. Wogan, and M. S. Strano. In vivo biosensing via tissue-localizable near-infrared-fluorescent single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano*, 8(11) :873–880, November 2013.
- [117] Takeshi Koyama, Yasumitsu Miyata, Yuki Asada, Hisanori Shinohara, Hiromichi Kataura, and Arao Nakamura. Bright luminescence and exciton energy transfer in polymer-wrapped single-walled carbon nanotube bundles. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(21) :3243–3248, 2010.
- [118] X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, and K. Matsushige. Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field. *Applied Physics Letters*, 78(23) :3714–3716, 2001.
- [119] M. Ganzhorn, A. Vijayaraghavan, A. A. Green, S. Dehm, A. Voigt, M. Rapp, M. C. Hersam, and R. Krupke. A scalable, cmos-compatible assembly of ambipolar semiconducting single-walled carbon nanotube devices. *Advanced Materials*, 23(15) :1734–1738, 2011.
- [120] M. Dimaki and P. Boggild. Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes : a numerical study. *Nanotechnology*, 15(8) :1095, 2004.
- [121] S. Blatt, F. Hennrich, H. V. Lohneysen, M. M. Kappes, A. Vijayaraghavan, and R. Krupke. Influence of structural and dielectric anisotropy on the dielectrophoresis of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(7) :1960–1966, 2007.
- [122] Ralph Krupke, Frank Hennrich, Hilbert v. Löhneysen, and Manfred M. Kappes. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 301(5631) :344–347, 2003.

- [123] Ralph Krupke, Frank Hennrich, Manfred M. Kappes, and Hilbert v. Lohneysen. Surface conductance induced dielectrophoresis of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4(8) :1395–1399, 2004.
- [124] Shashank Shekhar, Paul Stokes, and Saiful I. Khondaker. Ultrahigh density alignment of carbon nanotube arrays by dielectrophoresis. *ACS Nano*, 5(3) :1739–1746, 2011.
- [125] C.-M. Yang, K. H. An, J. S. Park, K. A. Park, S. C. Lim, S.-H. Cho, Y. S. Lee, W. Park, C. Y. Park, and Y. H. Lee. Preferential etching of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameter by fluorine gas. *Phys. Rev. B*, 73 :075419, Feb 2006.
- [126] H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, and R. C. Haddon. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of dichlorocarbene. *Journal of the American Chemical Society*, 125(48) :14893–14900, 2003.
- [127] Fabien Lemasson, Nicolas Berton, Jana Tittmann, Frank Hennrich, Manfred M. Kappes, and Marcel Mayor. Polymer library comprising fluorene and carbazole homo- and copolymers for selective single-walled carbon nanotubes extraction. *Macromolecules*, 45(2) :713–722, 2012.
- [128] F. A. Lemasson, T. Strunk, P. Gerstel, F. Hennrich, S. Lebedkin, C. Barner-Kowollik, W. Wenzel, M. M. Kappes, and M. Mayor. Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes with specific chiral indices by poly(n-decyl-2,7-carbazole). *Journal of the American Chemical Society*, 133(4) :652–655, 2011.
- [129] Fuming Chen, Bo Wang, Yuan Chen, and Lain-Jong Li. Toward the extraction of single species of single-walled carbon nanotubes using fluorene-based polymers. *Nano Letters*, 7(10) :3013–3017, 2007.
- [130] Stephane Badaire, Philippe Poulin, Maryse Maugey, and Cecile Zakri. In situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering. *Langmuir*, 20(24) :10367–10370, 2004. PMID : 15544359.
- [131] Xiaomin Tu, Suresh Manohar, Anand Jagota, and Ming Zheng. Dna sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes. *Nature*, 460(7252) :250–253, July 2009.
- [132] Huaping Liu, Daisuke Nishide, Takeshi Tanaka, and Hiromichi Kataura. Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nat Commun*, 2 :309–, May 2011.
- [133] Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, Daisuke Nishide, and Hiromichi Kataura. Continuous separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes using agarose gel. *Applied Physics Express*, 2(12) :125002, 2009.
- [134] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nat Nano*, 1(1) :60–65, October 2006.
- [135] Mark C. Hersam. Progress towards monodisperse single-walled carbon nanotubes. *Nat Nano*, 3(7) :387–394, July 2008.
- [136] Kevin S. Mistry, Brian A. Larsen, and Jeffrey L. Blackburn. High-yield dispersions of large-diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes with tunable narrow chirality distributions. *ACS Nano*, 7(3) :2231–2239, 2013.

- [137] Masayoshi Tange, Toshiya Okazaki, and Sumio Iijima. Selective extraction of semi-conducting single-wall carbon nanotubes by poly(9,9-dioctylfluorene-alt-pyridine) for 1.5 μm emission. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(12) :6458–6462, 2012.
- [138] J.-Y. Hwang, A. Nish, J. Doig, S. Douven, C.-W. Chen, L.-C. Chen, and R. J. Nicholas. Polymer structure and solvent effects on the selective dispersion of single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11) :3543–3553, 2008.
- [139] Hiroaki Ozawa, Tsuyohiro Fujigaya, Yasuro Niidome, and Naotoshi Nakashima. Effect of backbone chemical structure of polymers on selective (n,m)single-walled carbon nanotube recognition/extraction behavior. *Chemistry - An Asian Journal*, 6(12) :3281–3285, 2011.
- [140] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/571660?lang=fr®ion=FR>.
- [141] E. Gauffrès, N. Izard, L. Vivien, S. Kazaoui, D. Marris-Morini, and E. Cassan. Enhancement of semiconducting single-wall carbon-nanotube photoluminescence. *Opt. Lett.*, 34(24) :3845–3847, Dec 2009.
- [142] Masayoshi Tange, Toshiya Okazaki, and Sumio Iijima. Selective extraction of large-diameter single-wall carbon nanotubes with specific chiral indices by poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole). *J. Am. Chem. Soc.*, 133(31) :11908–11911, 2011.
- [143] Xiaoyong Pan, Lain-Jong Li, and Mary B. Chan-Park. Diameter- and metallicity-selective enrichment of single-walled carbon nanotubes using polymethacrylates with pendant aromatic functional groups. *Small*, 6(12) :1311–1320, 2010.
- [144] Samuel D. Stranks, Anton M. R. Baker, Jack A. Alexander-Webber, Beate Dirks, and Robin J. Nicholas. Production of high-purity single-chirality carbon nanotube hybrids by selective polymer exchange. *Small*, 9(13) :2245–2249, 2013.
- [145] Fabien Lemasson, Jana Tittmann, Frank Hennrich, Ninette Sturzl, Sharali Malik, Manfred M. Kappes, and Marcel Mayor. Debundling, selection and release of swnts using fluorene-based photocleavable polymers. *Chem. Commun.*, 47 :7428–7430, 2011.
- [146] E. M. Purcell, H. C. Torrey, and R. V. Pound. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Phys. Rev.*, 69 :37–38, Jan 1946.
- [147] Kerry J. Vahala. Optical microcavities. *Nature*, 424(6950) :839–846, August 2003.
- [148] H J Kimble. Strong interactions of single atoms and photons in cavity qed. *Physica Scripta*, 1998(T76) :127, 1998.
- [149] S. Haroche and D. Kleppner. Cavity quantum electrodynamics. *Physics Today*, 1989.
- [150] K. J. Vahala T.J. Kippenberg, S.M. Spillane. Demonstration of ultra-high-q small mode volume toroid microcavities on a chip. 2004.
- [151] M. Peccianti, A. Pasquazi, Y. Park, B.E. Little, S.T. Chu, D.J. Moss, and R. Morandotti. Demonstration of a stable ultrafast laser based on a nonlinear microcavity. *Nat Commun*, 3 :765–, April 2012.

- [152] B.E. Little, S.T. Chu, H.A Haus, J. Foresi, and J. P Laine. Microring resonator channel dropping filters. *Lightwave Technology, Journal of*, 15(6) :998–1005, Jun 1997.
- [153] S. Maine, D. Marris-Morini, L. Vivien, E. Cassan, D. Pascal, S. Laval, B. Han, R. Orobtchouk, T. Benyattou, L. E. Melhaoui, and Fédéli J.-M. High q-factor microrings using shallow etching rib waveguides. page 20070425 – 20070427, 2007.
- [154] D.-X. Xu, A. Delâge, R. McKinnon, M. Vachon, R. Ma, J. Lapointe, A. Densmore, P. Cheben, S. Janz, and J. H. Schmid. Archimedean spiral cavity ring resonators in silicon as ultra-compact optical comb filters. *Opt. Express*, 18(3) :1937–1945, Feb 2010.
- [155] Fengnian Xia, Lidija Sekaric, and Yurii A. Vlasov. Mode conversion losses in silicon-on-insulator photonic wire based racetrack resonators. *Opt. Express*, 14(9) :3872–3886, May 2006.
- [156] P. Lalanne, C. Sauvan, and J.P. Hugonin. Photon confinement in photonic crystal nanocavities. *Laser & Photonics Reviews*, 2(6) :514–526, 2008.
- [157] Marcel W. Pruessner, Todd H. Stievater, and William S. Rabinovich. Integrated waveguide fabry-perot microcavities with silicon/air bragg mirrors. *Opt. Lett.*, 32(5) :533–535, Mar 2007.
- [158] P. Velha, E. Picard, T. Charvolin, E. Hadji, J.C. Rodier, P. Lalanne, and D. Peyrade. Ultra-high q/v fabry-perot microcavity on soi substrate. *Opt. Express*, 15(24) :16090–16096, Nov 2007.
- [159] Yoshinori Tanaka, Takashi Asano, and Susumu Noda. Design of photonic crystal nanocavity with q-factor of 10^9 . *J. Lightwave Technol.*, 26(11) :1532–1539, Jun 2008.
- [160] Bong-Shik Song, Susumu Noda, Takashi Asano, and Yoshihiro Akahane. Ultra-high-q photonic double-heterostructure nanocavity. *Nat Mater*, 4(3) :207–210, March 2005.
- [161] Y. Akahane, T. Asano, B.-S. Song, and Noda S. Fine-tuned high-q photonic-crystal nanocavity. *Opt. Express*, 13(4) :1202–1214, Feb 2005.
- [162] Eiichi Kuramochi, Masaya Notomi, Satoshi Mitsugi, Akihiko Shinya, Takasumi Tanabe, and Toshifumi Watanabe. Ultrahigh-q photonic crystal nanocavities realized by the local width modulation of a line defect. *Applied Physics Letters*, 88(4) :-, 2006.
- [163] Takasumi Tanabe, Masaya Notomi, Eiichi Kuramochi, Akihiko Shinya, and Hideaki Taniyama. Trapping and delaying photons for one nanosecond in an ultrasmall high-q photonic-crystal nanocavity. *Nat Photon*, 1(1) :49–52, January 2007.
- [164] Hiroshi Sekoguchi, Yasushi Takahashi, Takashi Asano, and Susumu Noda. Photonic crystal nanocavity with a q-factor of 9 million. *Opt. Express*, 22(1) :916–924, Jan 2014.
- [165] Bryan Ellis, Marie A. Mayer, Gary Shambat, Tomas Sarmiento, James Harris, Eugene E. Haller, and Jelena Vuckovic. Ultralow-threshold electrically pumped quantum-dot photonic-crystal nanocavity laser. *Nat Photon*, 5(5) :297–300, May 2011.

-
- [166] Ryo Terawaki, Yasushi Takahashi, Masahiro Chihara, Yoshitaka Inui, and Susumu Noda. Ultrahigh-q photonic crystal nanocavities in wide optical telecommunication bands. *Opt. Express*, 20(20) :22743–22752, Sep 2012.
- [167] J. Liu, P. D., Garcia, S. Ek, N. Gregersen, T. Suhr, M. Schubert, J. Mork, S. Stobbe, and P. Lodahl. Random nanolasing in the anderson localized regime. *Nat Nano*, 9(4) :285–289, April 2014.
- [168] Fengnian Xia, Mathias Steiner, Yu-ming Lin, and Phaedon Avouris. A microcavity-controlled, current-driven, on-chip nanotube emitter at infrared wavelengths. *Nat Nano*, 3(10) :609–613, October 2008.
- [169] E. Gauffrès, N. Izard, X. Le Roux, S. Kazaoui, D. Marris-Morini, E. Cassan, and L. Vivien. Optical microcavity with semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Opt. Express*, 18(6) :5740–5745, Mar 2010.
- [170] D. Legrand, C. Roquelet, G. Lanty, Ph. Roussignol, X. Lafosse, S. Bouchoule, E. Deleporte, C. Voisin, and J. S. Lauret. Monolithic microcavity with carbon nanotubes as active material. *Applied Physics Letters*, 102(15) :-, 2013.
- [171] M. Fujiwara, D. Tsuya, and H. Maki. Electrically driven, narrow-linewidth black-body emission from carbon nanotube microcavity devices. *Applied Physics Letters*, 103(14) :-, 2013.
- [172] R. Watahiki, T. Shimada, P. Zhao, S. Chiashi, S. Iwamoto, Y. Arakawa, S. Maruyama, and Y. K. Kato. Enhancement of carbon nanotube photoluminescence by photonic crystal nanocavities. *Applied Physics Letters*, 101(14) :-, 2012.
- [173] Hisashi Sumikura, Eiichi Kuramochi, Hideaki Taniyama, and Masaya Notomi. Cavity-enhanced raman scattering of single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 102(23) :-, 2013.
- [174] S. Imamura, R. Watahiki, R. Miura, T. Shimada, and Y. K. Kato. Optical control of individual carbon nanotube light emitters by spectral double resonance in silicon microdisk resonators. *Applied Physics Letters*, 102(16) :-, 2013.
- [175] J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :057404, Feb 2003.
- [176] Yuhei Miyauchi, Hideki Hirori, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Radiative lifetimes and coherence lengths of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 80 :081410, Aug 2009.
- [177] Vasili Perebeinos and Phaedon Avouris. Phonon and electronic nonradiative decay mechanisms of excitons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :057401, Jul 2008.
- [178] Laurent Cognet, Dmitri A. Tsyboulski, John-David R. Rocha, Condell D. Doyle, James M. Tour, and R. Bruce Weisman. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science*, 316(5830) :1465–1468, 2007.
- [179] E. Gauffrès. *Photonique des nanotubes de carbone sur silicium*. PhD thesis, 2011.
- [180] Hideo Namatsu, Yasuo Takahashi, Kenji Yamazaki, Toru Yamaguchi, Masao Nagase, and Kenji Kurihara. Three-dimensional siloxane resist for the formation of

- nanopatterns with minimum linewidth fluctuations. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 16(1) :69–76, 1998.
- [181] M. Campoy-Quiles, P.G. Etchegoin, and D.D.C. Bradley. Exploring the potential of ellipsometry for the characterisation of electronic, optical, morphologic and thermodynamic properties of polyfluorene thin films. *Synthetic Metals*, 155(2) :279 – 282, 2005. Proceedings of the Sixth International Topical Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Biosystems, Bangalore-INDIA, January 4-8th, 2005.
- [182] Etienne Gaufrès, Nicolas Izard, Adrien Noury, Xavier Le Roux, Gilles Rasigade, Alexandre Beck, and Laurent Vivien. Light emission in silicon from carbon nanotubes. *ACS Nano*, 6(5) :3813–3819, 2012.
- [183] Tobias Hertel, Sabine Himmelein, Thomas Ackermann, Dominik Stich, and Jared Crochet. Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-d semiconductors : Single-wall carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4(12) :7161–7168, 2010.
- [184] Yuhei Miyauchi, Munechiyo Iwamura, Shinichiro Mouri, Tadashi Kawazoe, Motoichi Ohtsu, and Kazunari Matsuda. Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification. *Nat Photon*, 7(9) :715–719, September 2013.
- [185] X. H. Wang, M. Grell, P.A. Lane, and D. D. C. Bradley. Determination of the optical linear constants of poly(9,9-dioctylfluorene). *Synth. Met.*, 119, 2001.
- [186] Kane Yee. Numerical solution of initial boundary value problems involving maxwell’s equations in isotropic media. *Antennas and Propagation, IEEE Transactions on*, 14(3) :302–307, May 1966.
- [187] Ardavan F. Oskooi, David Roundy, Mihai Ibanescu, Peter Bermel, J. D. Joannopoulos, and Steven G. Johnson. MEEP : A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method. *Computer Physics Communications*, 181 :687–702, January 2010.
- [188] Charles Caer. *Cristaux photoniques à fente : vers une photonique silicium hybride à exaltation localisée du champ électromagnétique*. PhD thesis, 2013.
- [189] Y. Kumamoto, M. Yoshida, A. Ishii, A. Yokoyama, T. Shimada, and K. Kato, Y. Spontaneous exciton dissociation in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 112 :117401, Mar 2014.