



HAL
open science

Propriétés magnéto-optiques de nanotubes de carbone individuels suspendus

Morgane Gandil

► **To cite this version:**

Morgane Gandil. Propriétés magnéto-optiques de nanotubes de carbone individuels suspendus. Autre [cond-mat.other]. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0647 . tel-01585256

HAL Id: tel-01585256

<https://theses.hal.science/tel-01585256>

Submitted on 11 Sep 2017

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE
L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ LASERS, MATIÈRE, NANOSCIENCES

par Morgane Gandil

PROPRIÉTÉS MAGNÉTO-OPTIQUES DE
NANOTUBES DE CARBONE
INDIVIDUELS SUSPENDUS

sous la direction de Philippe Tamarat

devant la commission d'examen formée de :

M. Jean Oberlé	Professeur (Univ. Bordeaux)	Président
M. Pierre Gilliot	Directeur de Recherche (CNRS)	Rapporteur
M. Christophe Voisin	Professeur (Univ. Paris Diderot)	Rapporteur
M. Jean-Sébastien Lauret	Professeur (ENS Cachan)	Examineur
M. Philippe Tamarat	Professeur (Univ. Bordeaux)	Directeur de thèse

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire Photonique, Numérique et Nanosciences. J'adresse ici mes remerciements à Philippe Bouyer, directeur du laboratoire. Je souhaite également remercier les membres de mon jury de thèse pour m'avoir fait l'honneur de leurs commentaires et questions, Pierre Gilliot et Christophe Voisin, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que Jean-Sébastien Lauret et Jean Oberlé.

Je remercie Brahim Lounis, responsable du groupe Nanophotonique, de m'avoir accueillie au sein de son équipe et de m'avoir offert d'excellentes conditions expérimentales. Je le remercie également pour les discussions scientifiques partagées pendant cette thèse et pour la possibilité qui m'a été donnée de rester au laboratoire pour participer au GDRI-GNT en octobre 2016. Je souhaite également remercier Kazunari Matsuda, notre collaborateur de l'Université de Kyoto, qui a réalisé la synthèse des échantillons étudiés au cours de cette thèse, ainsi que Jonah Shaver avec qui j'ai eu l'occasion de travailler pendant mon stage de master.

Je tiens à remercier très chaleureusement mon directeur de thèse, Philippe Tamarat, car on ne peut rêver meilleur encadrant. Philippe, je te remercie de la façon dont tu as dirigé cette thèse malgré les imprévus. Merci pour le temps que tu m'as consacré et pour tout ce que j'ai appris à ton contact, en particulier sur le plan expérimental. Tu m'as poussée à donner le meilleur de moi-même de la meilleure des façons, c'est-à-dire par ton exemple, car tu es vraiment un modèle de persévérance, d'enthousiasme, de courage, d'honnêteté, de force et de bien d'autres qualités encore. Je suis très heureuse de la confiance qui s'est installée entre nous d'année en année et j'accorde beaucoup de valeur à la franchise de nos échanges, qu'ils soient scientifiques ou non.

Je remercie tous les autres membres du groupe que j'ai eu la chance de côtoyer, ceux du présent mais aussi les anciens, Laurent, Jean-Baptiste, William, Noémie, Antonine, Jeanne, Camille, Chiara P, Martin, Ming, Reenu, Ani, Artur, Shibu, Pierre F, Valérian, Franck, Nadezda, Bin, Zhenghong, Matthieu, Chiara S, Ivan, Mark, Hatim et Laura. J'adresse un remerciement spécial aux deux Pierre pour leur soutien et leurs précieux conseils, ainsi que pour leur présence dans un moment de turbulence inattendu. J'associe bien sûr Pauline et Lucie à ce remerciement. Je voudrais aussi remercier le personnel administratif et technique du laboratoire, et en particulier Stéphanie et Fabien, ainsi que tous ceux que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de ma thèse et qui font du labo un lieu convivial. J'ai beaucoup apprécié les barbecues, mais aussi, au quotidien, tous les repas partagés à la cantine du CNRS qui ont toujours été de très bons moments pour moi. Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont apporté leur aide et/ou accordé leur confiance pendant mes deux années de monitorat, en particulier Daniel Blaudez, Jérôme Cayssol,

Pierre Langot, Julien Burgin, Christine Grauby et Philippe Guionneau.

Je souhaite également remercier Régis Wunenburger pour son accueil chaleureux et rassurant quand je suis arrivée en L2 et pour m'avoir donné la possibilité de faire un stage très enrichissant à la fin de cette même année scolaire. Je remercie aussi Etienne Brasselet que j'ai côtoyé durant cette période dont je garde de très bons souvenirs. Je voudrais aussi remercier Leticia Tarruell, que je n'ai malheureusement pas eu l'occasion de connaître davantage, mais nos discussions m'ont suffi pour savoir que j'ai eu affaire à la fois à une brillante scientifique et à une personne aux grandes qualités humaines. Enfin, même si je ne veux pas me lancer dans une longue énumération, j'ai une pensée pour chacun des enseignants qui ont marqué mon parcours, de l'école primaire jusqu'à l'université.

J'aimerais maintenant remercier mes amis. Je remercie d'abord Adeline, Lydie, Andréa, Lucie, Chloé et Aurélie pour avoir été de fidèles amies même si je n'ai pas eu beaucoup de temps à offrir pendant cette période. Je remercie aussi très fort les amis de mes années de fac, qui, grâce à eux, comptent parmi les meilleures des vingt six années de ma vie. Je remercie Ludovic, Kévin, Loïc, les deux Jean-Baptiste, Morgan, Antoine, Jessica, Quentin, David, Yusuf, Olivier et Emilie. J'aimerais remercier tout particulièrement certains d'entre eux : Loïc, pour nos longues conversations téléphoniques sans ambiguïté (ubiquité?) ni tabous, Kévin, car tu trouves toujours les mots pour valoriser ceux qui t'entourent, et Ludovic, car je te dois beaucoup de ce que je suis. Vos amitiés sont très précieuses pour moi et je ne les laisserai pas s'étioler.

Je tiens aussi bien sûr à remercier toute ma famille. Je remercie mes parents pour les efforts qu'ils m'ont consacrés et parce qu'ils m'aiment comme je suis, mes grand-mères que j'adore et qui sont des femmes formidables chacune à leur façon, mon parrain et ma marraine pour leur présence physique ou en pensée le jour de ma soutenance et Marie-France pour s'être si bien occupée de la petite fille que j'ai un jour été, alors que la mission était des plus délicates. En écrivant cette lettre, j'ai aussi une pensée pour mes grands-pères.

Je voudrais maintenant remercier quelqu'un de vraiment spécial qui a beaucoup compté pour moi tout au long de cette thèse. Antoine, je te remercie pour le soutien sans faille que tu m'as apporté du premier jusqu'au dernier jour, de tout près comme de trop loin en titi...

J'ai envie de terminer par des remerciements, manifestement contraires au principe de causalité, que j'adresse à celui qui partagera un jour ma vie. Je ne te connais sûrement pas encore, mais peut-être que tu seras heureux d'avoir une place rien que pour toi dans cette lettre.

Beychac et Caillau, le 16 août 2017

Morgane Gandil

Table des matières

Introduction	1
Contexte scientifique	1
Organisation du manuscrit	3
1 Propriétés optiques des SWNTs	5
1.1 Structure géométrique	5
1.1.1 Classification par chiralité	5
1.1.2 Structure dans l'espace direct	6
1.1.3 Structure dans l'espace réciproque	8
1.2 Modèle à un électron	10
1.2.1 Structure de bande du graphène	11
1.2.2 Approximation des lignes de coupe	13
1.2.3 SWNTs métalliques ou semiconducteurs	14
1.2.4 Densité d'états électroniques et singularités de Van Hove	15
1.2.5 Spectre d'absorption	17
1.2.6 Limites et corrections d'ordres supérieurs	19
1.3 Propriétés de symétrie	21
1.3.1 Groupes de symétrie des SWNTs	22
1.3.1.1 Groupe ponctuel de symétrie	22
1.3.1.2 Groupe de ligne et groupe du vecteur d'onde	24
1.3.2 Nombres quantiques	24
1.3.3 Symétries des états électroniques	25
1.3.4 Règles de sélection des transitions électroniques	27
1.4 Effets excitoniques	29
1.4.1 Description générale des excitons dans les SWNTs	29
1.4.2 Structure fine des états excitoniques singulets de la première tran- sition optique dans les SWNTs chiraux semiconducteurs	31
1.4.2.1 Symétries des états excitoniques	31
1.4.2.2 Règles de sélection des transitions excitoniques	33
1.4.2.3 Répartition en énergie des excitons	33
1.5 Effet Aharonov-Bohm	34
1.5.1 Description générale	34
1.5.2 Cas des SWNTs	37
1.5.2.1 Modification de l'énergie de bande interdite	37
1.5.2.2 Couplage entre l'exciton noir et l'exciton brillant	38
1.6 Conclusion	43
2 Méthodes expérimentales	45

2.1	Échantillons de SWNTs	45
2.2	Dispositif cryogénique de microscopie optique sous champ magnétique . . .	46
2.2.1	Cryostat magnétique	46
2.2.2	Système de microscopie intégré	48
2.2.2.1	Description de la canne	48
2.2.2.2	Microscopie confocale	49
2.2.2.3	Microscopie en champ sombre	52
2.3	Excitation de la photoluminescence	53
2.4	Détection de la photoluminescence	54
2.4.1	Imagerie de SWNTs individuels	54
2.4.2	Photoluminescence résolue spectralement	55
2.4.3	Photoluminescence résolue en temps	59
2.4.3.1	Méthode de mesure	59
2.4.3.2	Détecteur de photons uniques	62
2.5	Conclusion	66
3	Étude spectroscopique de la magnéto-photoluminescence de SWNTs in-	
	dividuels suspendus	67
3.1	Caractérisation chirale des SWNTs étudiés	67
3.2	Signatures du couplage Aharonov-Bohm	71
3.2.1	Spectres de photoluminescence	71
3.2.2	Signaux de déclin de photoluminescence	73
3.3	Dynamique interne des excitons noir et brillant	76
3.3.1	Modèle à deux niveaux	76
3.3.1.1	Équation pilote	76
3.3.1.2	Mélange thermique	78
3.3.1.3	Modes propres de relaxation	79
3.3.1.4	Répartition de la population excitonique en régime sta-	
	tionnaire	80
3.3.1.5	Comparaison avec les équations de taux	81
3.3.2	Détermination quantitative des paramètres de relaxation	82
3.3.2.1	Éclatement en énergie Δ	84
3.3.2.2	Taux de la composante longue Γ_L	85
3.3.2.3	Rapport d'intensité de luminescence I_x/I_y	86
3.3.2.4	Résultats	90
3.3.3	Observations complémentaires	95
3.3.3.1	Composante longue du signal de déclin de luminescence . .	96
3.3.3.2	Composante courte du signal de déclin de luminescence . .	97
3.3.3.3	Intensité de photo-excitation	98
3.3.4	Limites du modèle	100
3.3.4.1	Temps long en régime de fort couplage magnétique	100
3.4	Détails des spectres de photoluminescence	101
3.4.1	Raies de recombinaison des excitons noir et brillant	101
3.4.1.1	Influence du diamètre sur l'éclatement en énergie Δ_0 . . .	101
3.4.1.2	Force d'oscillateur résiduelle de l'exciton noir en l'absence	
	de champ magnétique	103
3.4.2	Raies satellites de basse énergie	105

3.4.3	Couplage exciton-phonon	110
3.4.3.1	Asymétrie des raies excitoniques	110
3.4.3.2	Largeur des raies excitoniques	115
Conclusions et perspectives		119
Annexes		123
A	Résultats du SWNT (6,5)	123
B	Résultats du SWNT (7,5)	127
C	Résultats du SWNT (7,6)	129
D	Résultats du SWNT (10,3)	133
Liste des abréviations		135
Bibliographie		153

Introduction

Contexte scientifique

La première démonstration d'une production de filaments de carbone tubulaires de taille nanométrique date de 1952 avec l'article de Radushkevich et *al.* montrant l'image TEM d'un nanotube de carbone de 50 nm de diamètre [1]. Les nanotubes de carbone ont par la suite été « redécouverts » à de multiples reprises sans attirer beaucoup d'attention, jusqu'à la publication, en 1991, du travail d'Iijima dans la revue Nature [2] qui marque véritablement le début de l'intérêt de la communauté scientifique pour ces nano-objets [3]. Avec le graphène, isolé en 2004 [4], ils sont l'une des formes allotropiques du carbone emblématique de l'avènement des Nanosciences et Nanotechnologies et l'un des matériaux les plus intensément étudiés aujourd'hui, motivant à la fois des activités de recherche fondamentale et de recherche appliquée.

Les nanotubes de carbone sont de longs cylindres creux formés exclusivement d'atomes de carbone liés entre eux par hybridation sp^2 . Leur diamètre est de l'ordre du nanomètre alors que leur longueur typique est de l'ordre du micron et peut même atteindre le centimètre, ce qui en fait des objets quasi-unidimensionnels. Les nanotubes de carbone peuvent être classifiés selon deux catégories : les nanotubes de carbone mono-paroi (SWNTs) et les nanotubes de carbone multi-parois (MWNTs). D'un point de vue conceptuel, les SWNTs consistent en un feuillet de graphène enroulé et refermé sur lui-même, et les MWNTs consistent en un arrangement concentrique de plusieurs SWNTs. Les nanotubes de carbone ont la particularité remarquable d'être métalliques ou semiconducteurs selon le mode d'enroulement (caractérisé par la « chiralité ») et ils constituent une combinaison unique de propriétés mécaniques (fort module de Young associé à une faible masse volumique), électroniques (grande mobilité électronique) et optiques (absorption et, pour les SWNTs semiconducteurs, luminescence dans le proche infrarouge). Grâce à ces « super-pouvoirs », ils ont trouvé leur place dans des domaines d'application très diversifiés, souvent à l'interface entre différentes disciplines, tels que le stockage d'énergie, les matériaux composites, le marquage biologique, la détection chimique ou encore les dispositifs nano-fluidiques, -mécaniques, -photoniques et/ou -électroniques.

Les propriétés de luminescence des SWNTs semiconducteurs, qui font l'objet de ce travail de thèse, sont longtemps restées inexplorées car les procédés de fabrication utilisés n'étaient pas adaptés à l'observation de la luminescence. L'interaction avec des SWNTs métalliques par agrégation ou l'interaction avec un substrat par contact direct peuvent en effet entraîner une extinction complète de la luminescence. Progressivement, des techniques visant à isoler individuellement les SWNTs de leur environnement ont rendu pos-

sible l'observation de la luminescence, mise en évidence pour la première fois en 2002 par encapsulation de SWNTs en micelles via l'adjonction de surfactant dans une dispersion aqueuse [5]. En 2003, la luminescence a également été observée dans des échantillons obtenus selon une autre approche, qui consiste, plutôt que de réaliser un post-traitement chimique à partir d'agrégats de SWNTs, à synthétiser directement des SWNTs sur un substrat nanostructuré de façon à obtenir des SWNTs suspendus [6].

L'origine de la luminescence a d'abord été interprétée comme la transition d'électrons indépendants à travers la bande interdite directe des SWNTs semiconducteurs. En réalité, une paire électron-trou photo-crée dans un SWNT semiconducteur forme une quasiparticule appelée exciton, car les interactions coulombiennes entre porteurs de charge sont exacerbées par le confinement et le faible écrantage dans ces objets unidimensionnels. Il a en effet été montré par des expériences d'absorption à deux photons que l'énergie de liaison de ce complexe de charge représente une fraction importante de l'énergie de bande interdite [7, 8]. De l'ordre de plusieurs centaines de milliélectronvolts, cette énergie de liaison est particulièrement importante en comparaison à celle observée dans les matériaux semiconducteurs volumiques et elle est suffisante pour que les effets excitoniques se manifestent même à température ambiante.

La structure fine excitonique a été largement explorée du point de vue théorique, en particulier à partir de l'étude des propriétés de symétrie des SWNTs dans le cadre de la théorie des groupes [9]. L'existence de quatre états excitoniques singulets a été prédite. Ils sont tous optiquement inactifs, à l'exception du deuxième état de plus basse énergie. Il a également été montré que la présence d'un champ magnétique longitudinal, en brisant la symétrie par renversement du temps par effet Aharonov-Bohm, se traduit par un couplage entre les deux excitons singulets de plus basse énergie [10]. D'un point de vue expérimental, cet effet a été exploité afin de démontrer par voie optique l'existence de l'exciton noir grâce au transfert de force d'oscillateur provoqué par le couplage [11, 12], ouvrant ainsi le champ de la spectroscopie magnéto-optique de SWNTs dans lequel s'inscrit mon travail de thèse.

Il faut également souligner que l'exploration optique des propriétés des SWNTs a largement bénéficié des techniques expérimentales développées dans le domaine de la spectroscopie de molécules uniques, qui est né des résultats pionniers de Moerner et *al.* en 1989 [13] et de Orrit et *al.* en 1990 [14]. L'intérêt d'étudier les SWNTs à l'échelle de l'objet individuel est de révéler des informations qui étaient jusqu'alors masquées par l'effet de moyenne d'ensemble, particulièrement limitant dans le cas d'échantillons contenant différentes chiralités de SWNTs, mais qui se manifeste également dans le cas d'échantillons enrichis en une chiralité spécifique. Par exemple, l'étude de SWNTs individuels a permis de mettre en évidence et d'expliquer la diversité des profils de raie de photoluminescence observés pour des SWNTs encapsulés en micelles [15]. De plus, l'étude de nano-objets à l'échelle individuelle permet d'explorer les corrélations susceptibles d'exister entre différentes caractéristiques photophysiques. Par exemple, pour des nanocristaux de CdSe individuels, des corrélations entre spectres et déclins de photoluminescence ont permis d'identifier les propriétés de recombinaison radiative d'excitons chargés (trions) à basse température [16]. Parmi les apports de la spectroscopie de molécules uniques, on peut également citer l'utilisation de techniques de cryogénie qui, moyennant un effort expérimental, permettent de simplifier le système physique étudié, notamment en atténuant l'influence des processus déphasants grâce à la réduction de la population de phonons.

Finalement, pendant la trentaine d'années qui s'est écoulée depuis l'article d'Iijima [2], les importantes avancées théoriques et expérimentales accomplies par la communauté scientifique ont mené vers une compréhension de plus en plus pointue de la physique des SWNTs. Toutefois, ces nano-objets n'ont pas encore livré tous leurs secrets et méritent que les efforts de recherche fondamentale soient poursuivis, même si le transfert technologique et industriel est largement engagé dans bien des domaines d'application.

Une des raisons qui explique pourquoi les propriétés intrinsèques des SWNTs sont difficilement accessibles aux expérimentateurs est la sensibilité de ces nano-objets, constitués uniquement d'atomes de surface, à leur environnement physico-chimique. La diversité des méthodes de synthèse des échantillons se traduit en effet souvent par une hétérogénéité des résultats rapportés dans la littérature. Les échantillons de SWNTs suspendus sont reconnus pour constituer jusqu'à présent la réalisation la plus fidèle de l'objet théorique idéal, en comparaison par exemple à des SWNTs encapsulés en micelles qui s'apparentent plutôt à des nano-objets hybrides [17–20]. Cependant, les études de recherche fondamentale qui portent sur ce type d'échantillons sont minoritaires. Par exemple, il n'existe à ce jour que deux travaux expérimentaux qui présentent une étude de la dynamique excitonique basé sur le déclin de photoluminescence de SWNTs individuels suspendus à température cryogénique [19, 21] et ceux-ci mettent en évidence des comportements manifestement contradictoires.

Mon travail de thèse s'inscrit précisément dans ce contexte, avec pour objectif d'apporter de nouveaux éléments de compréhension des propriétés intrinsèques des SWNTs par une approche expérimentale. Ce travail exploratoire s'appuie sur l'étude spectroscopique et résolue en temps de la magnéto-photoluminescence de SWNTs individuels suspendus à température cryogénique.

Organisation du manuscrit

Ce mémoire est organisé en trois chapitres. Le chapitre 1 propose un état de l'art qui présente les avancées théoriques et expérimentales ainsi que les concepts nécessaires à la compréhension de ce travail de thèse. Le chapitre commence par une description de la structure géométrique des SWNTs suivie du développement de leur propriétés électroniques et optiques dans un modèle à un électron. Ce modèle explique qualitativement certains comportements, tels que le caractère semiconducteur ou métallique d'un SWNT selon sa chiralité, mais il est mis en échec par plusieurs observations expérimentales car il omet les fortes corrélations coulombiennes entre porteurs de charges. Dans la suite de ce chapitre, les propriétés optiques des SWNTs sont alors révisées en incluant les effets excitoniques. Cette section est précédée d'une description des propriétés de symétrie des SWNTs car celles-ci sont étroitement reliées à la structure fine excitonique. Enfin, le chapitre se termine par une description de l'effet Aharonov-Bohm dans les SWNTs, à l'origine du couplage entre les deux excitons singulets de plus basse énergie qui se produit sous l'influence d'un champ magnétique.

Le chapitre 2 présente les méthodes expérimentales mises en œuvre afin d'explorer les propriétés magnéto-optiques intrinsèques des SWNTs semiconducteurs. Ce chapitre commence par une description de la méthode de préparation des échantillons de SWNTs

suspendus. Ensuite est présenté le dispositif de microscopie optique confocale incluant un cryostat magnétique qui permet l'étude de SWNTs à l'échelle individuelle, à la température de l'hélium liquide et sous différents champs magnétiques jusqu'à 7 T. Enfin, les deux techniques complémentaires d'analyse de la photoluminescence employées dans ce travail sont décrites : la technique de mesure de spectres de photoluminescence et la technique de mesure de déclin de photoluminescence.

Le chapitre 3 est consacré aux résultats obtenus. Les spectres et les signaux de déclin de magnéto-photoluminescence de SWNTs individuels suspendus recueillis au cours de ce travail contiennent des informations sur la dynamique de relaxation de l'énergie associée à la structure fine excitonique. Nous avons développé un modèle afin de proposer une interprétation unifiée de ces résultats expérimentaux dans le domaine spectral et dans le domaine temporel incluant la théorie du couplage Aharonov-Bohm proposé par Ando [10]. La complémentarité des spectres et des signaux de déclins sous champ magnétique permet, à partir du modèle, d'extraire des informations quantitatives sur les paramètres de relaxation des deux excitons singulets de plus basse énergie et sur la reconversion interne de l'énergie depuis les niveaux excitoniques supérieurs. En particulier, nous avons mesuré les durées de vie de ces deux excitons en isolant leurs contributions respectives dans la dynamique globale du déclin de photoluminescence. Dans ce travail, la qualité des spectres de photoluminescence en terme de rapport signal à bruit et de résolution spectrale nous ont également permis de mettre en évidence plusieurs détails spectraux qui révèlent des informations sur les propriétés intrinsèques des SWNTs. Par exemple, nous avons observé des profils atypiques de raies de recombinaison excitonique qui constituent une signature du caractère unidimensionnel des excitons dans nos échantillons.

Pour terminer, une synthèse des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail de thèse ainsi que plusieurs perspectives sont présentées dans la conclusion.

Chapitre 1

Propriétés optiques des SWNTs

Ce chapitre est une introduction aux propriétés optiques des SWNTs dans laquelle l'accent est porté sur les effets excitoniques ainsi que sur l'influence d'un champ magnétique par effet Aharonov-Bohm. Le chapitre commence par une présentation des propriétés structurales des SWNTs qui est suivie du développement de leur propriétés électroniques et optiques dans un modèle à électrons indépendants. Sur la base de ce modèle, les effets excitoniques sont ensuite introduits dans une approche qui s'appuie sur les propriétés de symétries des SWNTs et qui permet d'identifier la structure fine ainsi que les règles de sélections des transitions. Enfin, le chapitre se termine par une description de l'effet Aharonov-Bohm et de ses conséquences sur la structure fine excitonique.

1.1 Structure géométrique

1.1.1 Classification par chiralité

Un nanotube de carbone mono-paroi (SWNT, pour « single-walled carbon nanotube ») est constitué d'un feuillet monoatomique de graphite, appelé graphène, refermé sur lui-même de façon à former un cylindre creux. Les différents modes d'enroulement possibles pour former cette structure tubulaire engendrent une grande diversité au sein de la famille des SWNTs. À titre d'exemple, le diamètre des SWNTs synthétisés *via* une méthode de dépôt chimique en phase vapeur s'échelonne de 0.7 à 6 nm [22].

La grande variété des SWNTs fait l'objet d'une classification basée sur les propriétés de symétrie par rapport à l'image miroir (voir la figure 1.1). Lorsqu'un SWNT n'est pas superposable à son image miroir, il est dit « chiral ». Dans le cas contraire, on parle de SWNT « achiral ». La catégorie des SWNTs achiraux est subdivisée en deux sous-catégories, appelées « créneaux » et « zigzag », qui sont définies par le motif que forment les atomes de carbone le long de la circonférence du SWNT (matérialisé en rouge sur la figure 1.1).

Dans la section suivante, nous verrons que chaque SWNT peut être décrit sans ambiguïté à partir d'un unique vecteur, appelé « vecteur chiral », qui caractérise la circonférence du SWNT.

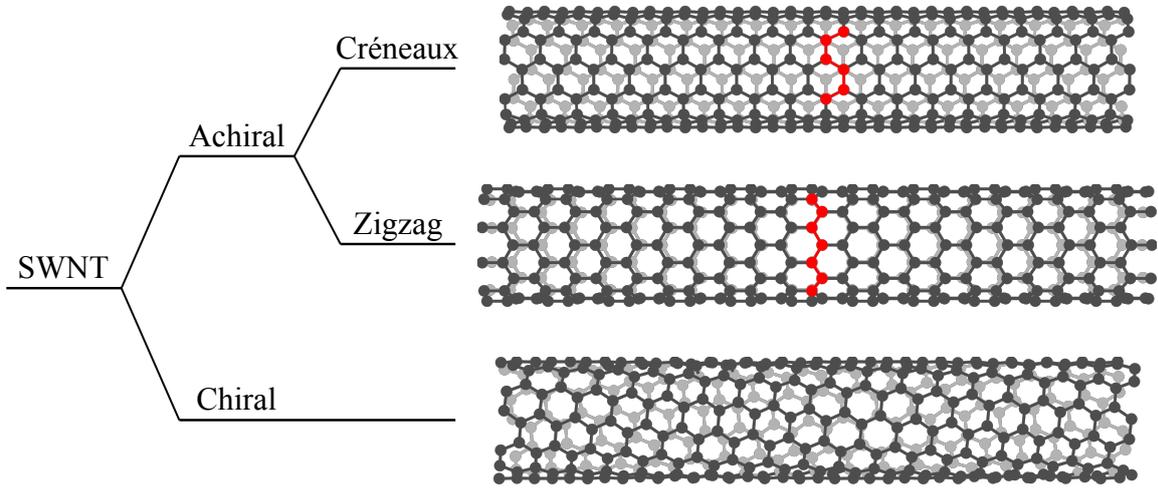


Figure 1.1 – Classification des SWNTs. De bas en haut, l'exemple choisi pour représenter chaque famille est un SWNT (7,5), un SWNT (10,0) et un SWNT (6,6). Les positions des atomes de carbone sont calculées avec le programme [23].

1.1.2 Structure dans l'espace direct

Comme le montre la figure 1.2, la structure cristalline des SWNTs est étroitement liée à celle du graphène. Le graphène est un cristal bidimensionnel qui présente un réseau de Bravais hexagonal dont la maille élémentaire est constituée de deux atomes de carbone (notés A et B). La maille élémentaire est définie par la base de vecteurs (\vec{a}_1, \vec{a}_2) de

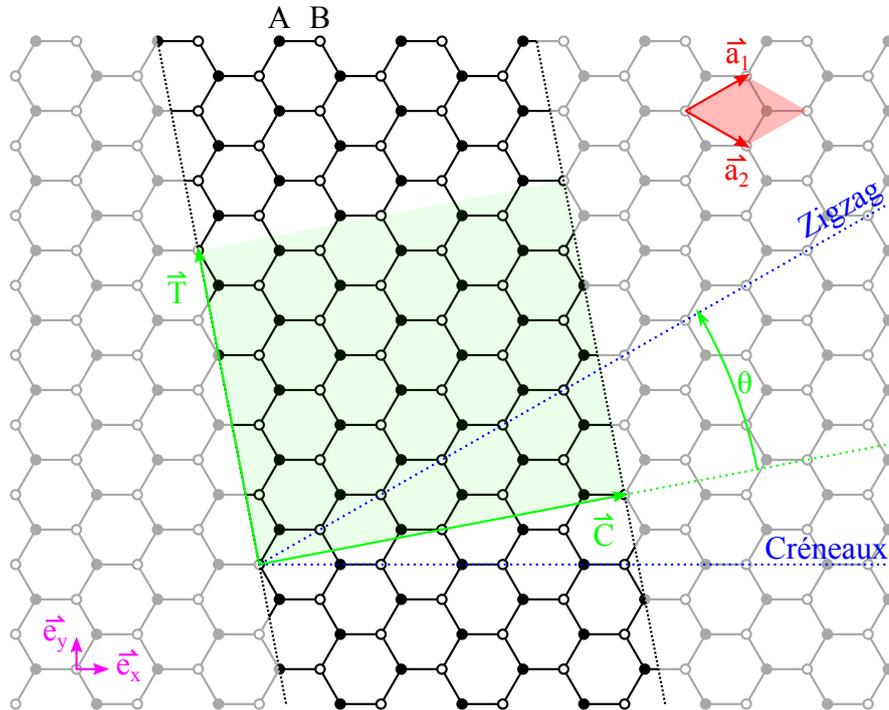


Figure 1.2 – Représentation schématique du réseau de Bravais d'un SWNT (4,2) projeté sur celui du graphène. La maille élémentaire du graphène, définie par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , est représentée en rouge. Elle contient deux atomes de carbone notés A et B. La maille élémentaire du SWNT, définie par le vecteur chiral \vec{C} et le vecteur translation \vec{T} , est représentée en vert. Lorsque le SWNT est replié, le vecteur chiral matérialise la circonférence et le vecteur translation s'aligne avec l'axe du SWNT.

norme $a = \sqrt{3}a_{CC}$ où $a_{CC} \approx 1.42$ désigne la distance interatomique entre plus proches voisins exprimée en Angström. Dans la base orthonormée (\vec{e}_x, \vec{e}_y) , ces vecteurs ont pour coordonnées :

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right) \quad (1.1)$$

$$\vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right) \quad (1.2)$$

La structure de chaque SWNT est décrite sans ambiguïté à partir du vecteur chiral \vec{C} . Il est défini dans le plan du graphène comme un vecteur dont les extrémités se superposent une fois le feuillet replié sur lui-même. Le vecteur chiral correspond donc à la circonférence du SWNT et ses coordonnées dans la base du réseau du graphène sont des entiers. En considérant comme identique un SWNT et son image miroir, il existe douze combinaisons de coordonnées entières qui caractérisent un même type de SWNT, car le graphène possède une symétrie hexagonale. Afin d'associer un unique vecteur à chaque SWNT non-équivalent, un des douze vecteurs possibles est choisi arbitrairement. Par convention, le vecteur choisi est :

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.3)$$

où n et m , appelés indices chiraux, vérifient $0 \leq m \leq n$. Un SWNT peut aussi être caractérisé par les coordonnées polaires du vecteur chiral *via* son diamètre $d_t = \|\vec{C}\|/\pi$ et son angle chiral $\theta = \widehat{(\vec{C}, \vec{a}_1)}$. Les relations de passage entre les systèmes de coordonnées s'écrivent :

$$d_t = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.4)$$

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (1.5)$$

La condition imposée pour garantir l'unicité du vecteur chiral se traduit dans ce système de coordonnées par une condition sur l'angle chiral. Il doit vérifier $0 \leq \theta \leq \pi/6$. Le vecteur chiral appartient donc à la région délimitée par les lignes bleues sur la figure 1.2. La notation sous la forme du couple (n, m) est la plus largement utilisée pour désigner un type de SWNT. La classification des SWNTs de la section 1.1.1 correspond à des conditions simples sur les indices chiraux ou sur l'angle chiral :

zigzag	chiral	créneaux
$m = 0$	$0 < m < n$	$m = n$
$\theta = 0$	$0 < \theta < \pi/6$	$\theta = \pi/6$

Table 1.1 – Classification des SWNTs.

Le vecteur translation \vec{T} est le vecteur qui représente la périodicité du réseau cristallin unidimensionnel du SWNT. Il est colinéaire à l'axe du SWNT, ce qui signifie qu'il est orthogonal au vecteur chiral. Sa norme est donnée par la distance minimale qui sépare deux atomes de carbone équivalents le long de l'axe du SWNT (deux atomes de type A ou deux atomes de type B). La première condition se traduit par la relation $\vec{C} \cdot \vec{T} = 0$

et la seconde signifie que les coordonnées du vecteur \vec{T} dans la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) n'ont pas de dénominateur commun. On obtient alors :

$$\vec{T} = \left(\frac{2m+n}{D}\right)\vec{a}_1 - \left(\frac{2n+m}{D}\right)\vec{a}_2 \quad (1.6)$$

où D désigne le plus grand commun diviseur de $2m+n$ et $2n+m$. Le rectangle formé par les vecteurs \vec{T} et \vec{C} représente la maille élémentaire du SWNT. La surface de cette maille élémentaire, représentée en vert sur la figure 1.2, est donnée par $\|\vec{T} \wedge \vec{C}\| = \sqrt{3}a^2(n^2 + m^2 + nm)/D$. En divisant cette surface par la surface de la maille élémentaire du graphène, représentée en rouge sur la figure 1.2 et donnée par $\|\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2\| = \sqrt{3}a^2/2$, on obtient le nombre N d'hexagones contenus dans la maille élémentaire du SWNT :

$$N = \frac{2(n^2 + m^2 + nm)}{D} \quad (1.7)$$

Puisque un hexagone contient deux atomes de carbone, la densité linéique κ d'atome de carbone est alors directement donnée par :

$$\kappa = \frac{2N}{\|\vec{T}\|} = \frac{4\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\sqrt{3}a} \quad (1.8)$$

1.1.3 Structure dans l'espace réciproque

Le réseau de Bravais contient toutes les informations sur la structure d'un cristal dans l'espace direct. La notion d'espace réciproque consiste à en déduire les ondes stationnaires susceptibles de s'établir dans le cristal en terme de vecteur d'onde. Les vecteurs d'onde accessibles constituent ce que l'on appelle le réseau réciproque du cristal. La première zone de Brillouin est définie comme la maille de Wigner-Seitz du réseau réciproque. Dans le formalisme des ondes de Bloch, les informations contenues dans cette région permettent de déduire celle de l'ensemble de l'espace réciproque.

Les vecteurs élémentaires \vec{b}_1 et \vec{b}_2 du réseau réciproque du graphène sont construits à partir des relations $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, où δ_{ij} désigne le symbole de Kronecker. Dans la base orthonormée (\vec{e}_x, \vec{e}_y) , ces vecteurs ont pour coordonnées :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \quad (1.9)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \quad (1.10)$$

La première zone de Brillouin du graphène est donc de forme hexagonale. Elle est délimitée par l'hexagone représenté en noir sur la figure 1.3. Son aire, matérialisée par la surface en rouge, est donnée par $\|\vec{b}_1 \wedge \vec{b}_2\| = 8\pi^2/(a^2\sqrt{3})$. La première zone de Brillouin contient deux des six sommets de l'hexagone, notés K et K', qui ne sont donc pas équivalents. Dans la base (\vec{b}_1, \vec{b}_2) ils ont pour coordonnées :

$$\text{K} \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3} \right) \quad (1.11)$$

$$\text{K}' \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3} \right) \quad (1.12)$$

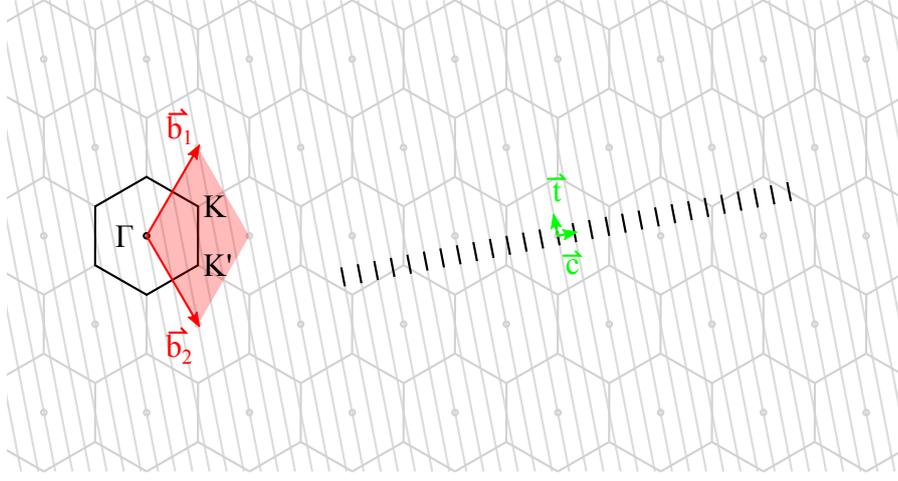


Figure 1.3 – Représentation schématique du réseau réciproque d'un SWNT (4,2) projeté sur celui du graphène. La maille élémentaire du réseau réciproque du graphène définie par les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 est représentée en rouge. Les nœuds du réseau, appelés points Γ , se trouvent aux sommets de cette maille. La première zone de Brillouin du graphène est délimitée par l'hexagone représenté en noir. Elle contient deux sommets d'hexagone notés K et K' . Le confinement spatial le long de la circonférence du SWNT induit une quantification dans l'espace réciproque. Le réseau réciproque d'un SWNT correspond donc à une succession de coupes dans celui du graphène. Le réseau réciproque d'un SWNT (4,2) est représenté par les lignes claires et sa première zone de Brillouin est représenté par les segments noirs. L'origine de l'espace réciproque du graphène est déportée par rapport à celle du SWNT pour plus de lisibilité.

Compte tenu de la géométrie particulière des SWNTs, nous allons présenter un développement plus détaillé de la construction de leur première zone de Brillouin. Commençons par définir les vecteurs \vec{t} et \vec{c} de l'espace réciproque correspondant respectivement aux vecteurs \vec{T} et \vec{C} de l'espace direct. Ils sont caractérisés par les relations $\vec{t} \cdot \vec{T} = 2\pi$, $\vec{t} \cdot \vec{C} = 0$, $\vec{c} \cdot \vec{C} = 2\pi$ et $\vec{c} \cdot \vec{T} = 0$. De manière explicite, ils s'écrivent donc :

$$\vec{t} = \frac{1}{N} (m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (1.13)$$

$$\vec{c} = \frac{1}{N} \left(\frac{2n+m}{D} \vec{b}_1 + \frac{2m+n}{D} \vec{b}_2 \right) \quad (1.14)$$

Le réseau de Bravais des SWNTs, tel qu'il est défini dans la section précédente, possède une dimensionnalité hybride. La maille élémentaire définie par les vecteurs \vec{T} et \vec{C} est bidimensionnelle, mais elle est répétée de façon unidimensionnelle selon le vecteur \vec{T} . Les vecteurs \vec{t} et \vec{c} ne jouent donc pas un rôle équivalent dans l'espace réciproque. Il est alors pertinent de décomposer tout vecteur \vec{k} de la première zone de Brillouin du SWNT sous la forme :

$$\vec{k} = k_{//} \frac{\vec{t}}{\|\vec{t}\|} + k_{\perp} \frac{\vec{c}}{\|\vec{c}\|} \quad (1.15)$$

Le long de l'axe, les SWNTs présentent une réelle structure cristalline. Le vecteur \vec{t} d'un SWNT est donc équivalent aux vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 du graphène. Si l'on considère un SWNT composé de M mailles élémentaires, la composante $k_{//}$ de tous les vecteurs d'onde de la première zone de Brillouin sera donc de la forme :

$$k_{//} = \left(p - \left\lceil \frac{M}{2} \right\rceil \right) \frac{\|\vec{t}\|}{M}, \quad p = 1, 2, \dots, M \quad (1.16)$$

Dans le cas d'un SWNT très long devant la longueur de sa maille élémentaire, le pas $\Delta k_{//} = \|\vec{t}\|/M$ entre deux vecteurs d'onde accessibles tend vers zéro et la première zone de Brillouin le long de l'axe devient :

$$k_{//} \in \left] -\frac{\|\vec{t}\|}{2}, \frac{\|\vec{t}\|}{2} \right] \quad (1.17)$$

Dans la direction perpendiculaire à l'axe du SWNT, le réseau de Bravais est composé d'une seule maille élémentaire dont les extrémités correspondent au même point de l'espace. Cette caractéristique géométrique impose une condition sur la longueur d'onde λ_{\perp} des ondes stationnaires qui peuvent s'y établir. En effet, seules les ondes pour lesquelles $\mu\lambda_{\perp} = \|\vec{C}\|$, $\mu \in \mathbb{Z}$ interfèrent de manière constructive. Autrement dit, le confinement dans l'espace direct entraîne une quantification des vecteurs d'ondes accessibles avec un pas $\Delta k_{\perp} = \|\vec{c}\| = 2/d_t$.

Pour terminer nous allons déterminer les limites de la première zone de Brillouin dans la direction perpendiculaire à l'axe du SWNT. Dans le cas d'un SWNT très long devant sa maille élémentaire, tous les $2N$ atomes de carbone de la maille élémentaire contribuent à l'échantillonnage de l'onde dans la direction perpendiculaire à l'axe. En projetant les atomes le long du vecteur $\|\vec{T}\|$, on obtient un arrangement spatial de paires d'atomes A et B dont la période vaut $\|\vec{C}\|/N$. On en déduit alors que seules les ondes pour lesquelles $\lambda_{\perp} > \|\vec{C}\|/N$ ne sont pas sous-échantillonnées. Autrement dit, seuls les vecteurs d'onde appartenant à l'intervalle $[0, N\|\vec{c}\|$ ne sont pas équivalents entre-eux. Compte tenu de la quantification $\delta k_{\perp} = \|\vec{c}\|$, on en déduit que la composante k_{\perp} des vecteurs de la première zone de Brillouin ne peut prendre que N valeurs discrètes différentes. On obtient donc :

$$k_{\perp} = \mu\|\vec{c}\|, \quad \mu = -N/2 + 1, \dots, 0, 1, \dots, N/2 \quad (1.18)$$

La figure 1.3 représente le réseau réciproque d'un SWNT (4,2) projeté sur celui du graphène. La première zone de Brillouin du SWNT, c'est-à-dire l'ensemble des vecteurs d'onde \vec{k} qui vérifient (1.15) avec (1.17) et (1.18), est matérialisée par les lignes noires. Elle est constituée de N segments parallèles de longueur $\|\vec{t}\|$. La longueur totale ℓ de la première zone de Brillouin du SWNT dépend seulement du diamètre de celui-ci :

$$\ell = N\|\vec{t}\| = \frac{4\pi^2 d_t}{a^2\sqrt{3}} \quad (1.19)$$

1.2 Modèle à un électron

Dans la section précédente nous avons décrit les propriétés géométriques des SWNTs en tant que cristal unidimensionnel à partir de la structure cristalline bidimensionnelle du graphène. Nous avons présenté les caractéristiques du réseau de Bravais et du réseau réciproque dans le but de mettre en œuvre des méthodes de physique du solide pour prédire les propriétés macroscopiques des SWNTs.

Dans cette section, nous allons obtenir une estimation de la structure de bandes électroniques des SWNTs à partir de celle du graphène. Nous allons commencer par étudier le graphène dans l'approximation des liaisons fortes, appelé « tight-binding model » en

anglais (TB), puis nous présenterons une méthode simple pour en déduire la structure de bandes électroniques des SWNTs.

La force de ce modèle est de fournir une description qui est applicable à n'importe quelle chiralité sans nécessiter une grande puissance calculatoire. Il permet de donner un aperçu qualitatif global des propriétés élémentaires des SWNTs, telles que leur caractère métallique ou semiconducteur et leurs transitions optiques.

La section se termine par une discussion sur les limites du modèle, en particulier dans le cas des SWNTs de faible diamètre.

1.2.1 Structure de bande du graphène

Un cristal est un système complexe constitué d'un nombre considérable de particules. La diagonalisation du Hamiltonien caractérisant l'ensemble de ces particules est bien entendu une tâche irréalisable dont le résultat ne serait pas exploitable. En revanche, il est possible d'obtenir des informations sur les propriétés macroscopiques du cristal en procédant à des simplifications drastiques du Hamiltonien.

Considérons dans un premier temps l'approximation de Born–Oppenheimer. La fréquence caractéristique de la dynamique des électrons de valence ($\approx 10^{15} \text{ s}^{-1}$) est très grande devant celle des ions de cœur¹ ($\approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$) [24]. Cette observation conduit à la simplification suivante : on considère que les ions de cœur sont stationnaires du point de vue des électrons de valence et qu'ils ne sont sensibles qu'à la moyenne temporelle de l'influence des électrons de valence. Le Hamiltonien total H se décompose alors en trois contributions :

$$H = H_{\text{ion}} + H_e + H_{\text{ion}-e} \quad (1.20)$$

où H_{ion} caractérise le mouvement des ions de cœur plongés dans le potentiel moyen des électrons de valence (propriétés vibrationnelles du cristal), H_e caractérise le mouvement des électrons de valence plongés dans le potentiel des ions de cœur figés dans leurs positions d'équilibre (structure de bande électronique du cristal) et enfin $H_{e-\text{ion}}$ représente la correction apportée à H_e lorsque les ions de cœur sont figés dans une position hors équilibre (interaction électron-phonon). Dans la suite nous nous intéresserons à la contribution H_e pour déterminer la structure de bande électronique du graphène.

À partir de ce Hamiltonien, deux approches différentes permettent d'estimer la structure de bandes. Dans l'approximation de champ moyen, les électrons de valence sont découplés grâce à un potentiel Coulombien effectif, appelé pseudo-potentiel, qui possède la périodicité du réseau de Bravais. Le hamiltonien H_e se décompose alors en autant d'hamiltoniens indépendants décrivant chacun un seul électron plongé dans le pseudo-potentiel. Les solutions sont alors cherchées sous la forme d'onde de Bloch. L'autre approche, appelée approximation des liaisons fortes, exploite la méthode de combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO). Cette méthode s'est d'abord développée pour estimer les orbitales moléculaires de molécules à partir des orbitales atomiques des atomes qui la constituent, mais elle s'avère également efficace pour déterminer la structure de bande des solides covalents. Dans cette description, les électrons sont supposés suffisamment liés aux noyaux

1. Les ions de cœur sont constitués des noyaux atomiques habillés de leur électrons de cœur.

pour que la densité électronique au voisinage des noyaux soit similaire à celle de l'atome isolé. Les solutions sont alors cherchées sous la forme d'onde de Bloch construites à partir de combinaisons linéaires des orbitales atomiques des électrons de valence. Cette deuxième approche est particulièrement efficace dans le cas du graphène et permet d'obtenir des résultats analytiques avec peu de paramètres ajustables.

Le graphène est constitué d'atomes de carbone qui possèdent chacun quatre électrons de valence. Par hybridation sp^2 , trois de ces électrons forment des liaisons de type σ avec les trois plus proches voisins, conférant ainsi sa solidité au graphène. L'électron restant occupe l'orbital $2p$ dont l'axe de symétrie est orthogonal au plan du graphène (notée $2p_z$). Il forme donc une liaison de type π avec ses homologues des autres sites atomiques. Les propriétés électronique du graphène sont dominées par les électrons π car les bandes électroniques engendrées par les électrons σ sont très éloignées de l'énergie de Fermi [25, 26]. Le graphène contient deux orbitales $2p_z$ par maille élémentaire, l'une centrée sur l'atome de type A et l'autre sur l'atome de type B. Les ondes de Bloch qui correspondent à la bande des électrons π sont donc aussi au nombre de deux. En notant $\phi(\vec{r})$ la fonction d'onde électronique de l'orbitale $2p_z$ d'un atome de carbone isolé, elles s'écrivent [26, 27] :

$$\psi_A(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_A} [e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_A} \phi(\vec{r} - \vec{R}_A)] \quad (1.21)$$

$$\psi_B(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{\vec{R}_B} [e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}_B} \phi(\vec{r} - \vec{R}_B)] \quad (1.22)$$

où \vec{R}_A (respectivement \vec{R}_B) désigne la position d'équilibre de tout atome A (respectivement B) du réseau de Bravais du graphène. Finalement, en considérant seulement la contribution des plus proches voisins dans les éléments de matrice du Hamiltonien et en négligeant le recouvrement des fonctions de Bloch, on obtient les deux valeurs propres suivantes [27, 28] :

$$E_{\pm}(\vec{k}) = E_F \pm t \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x \sqrt{3} a}{2}\right)} \quad (1.23)$$

où $t \approx 2.8$ eV désigne l'énergie de transfert d'un électron vers un des plus proches sites atomiques et E_F désigne l'énergie de Fermi. La bande caractérisée par la relation de dispersion E_- (respectivement E_+) est une bande de valence (respectivement de conduction) et elle correspond à la formation de liaisons π liantes (respectivement anti-liantes) entre les sites A et B. La figure 1.4 représente la dispersion E_{\pm} du graphène dans sa première zone de Brillouin.

La bande de valence et la bande de conduction sont dégénérés pour $E = E_F$ ce qui signifie que le graphène est un semi-métal, aussi appelé semiconducteur à gap nul. Les points de contact entre les bandes correspondent aux points K et K' définis dans la section 1.1.3. En notant respectivement \vec{k}_F et \vec{k}'_F les vecteurs d'onde associés aux points K et K', le développement au premier ordre de la dispersion au voisinage de ces points s'écrit :

$$E_{\pm}(\vec{k}_F + \delta\vec{k}) = E_{\pm}(\vec{k}'_F + \delta\vec{k}) = E_F \pm \frac{\sqrt{3}ta}{2} \|\delta\vec{k}\| \quad (1.24)$$

où $\delta\vec{k}$ désigne une variation de vecteur d'onde vérifiant $\|\delta\vec{k}\| \ll 2\pi/a$. Dans un régime de basse énergie, c'est-à-dire pour $|E - E_F| \ll t$, la dispersion est donc identique dans la

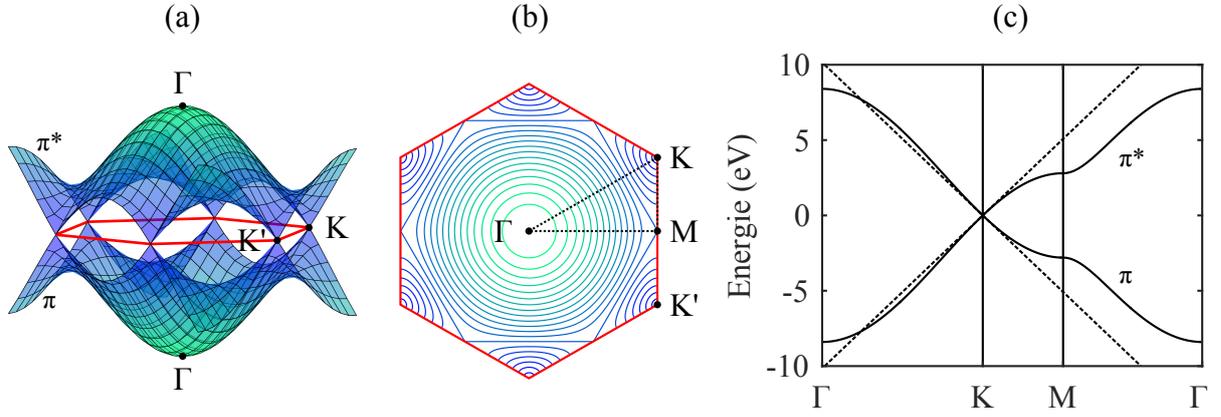


Figure 1.4 – (a) Représentation de la bande de valence π et de la bande de conduction π^* du graphène. La première zone de Brillouin est délimitée par la frontière rouge. (b) Profil iso-énergie dans la première zone de Brillouin. (c) Énergie des bandes π et π^* le long des chemins représentés en pointillés sur le profil iso-énergie (par rapport à l'énergie de Fermi). Le comportement limite de la dispersion au voisinage du point K, représenté en traits discontinus, est identique dans les directions du point Γ et du point M.

vallée K et dans la vallée K'. Ce régime, pour lequel la dispersion est linéaire et isotrope, correspond à des électrons de type ultra-relativistes car ils sont caractérisés par une masse nulle. Leur vitesse $v_F = \sqrt{3}ta/2\hbar$ est de l'ordre de 10^6 m/s. Les points K et K' sont donc communément appelés points de Dirac en référence à l'équation de Dirac qui décrit le comportement des fermions ultra-relativistes.

1.2.2 Approximation des lignes de coupe

Dans la section 1.1.3, nous avons vu que le confinement spatial le long de la circonférence des SWNTs induit une quantification des vecteurs d'ondes accessibles. En négligeant les effets de courbure, les états d'un SWNT associés à un vecteur d'onde accessible sont identiques aux états du graphène associés au même vecteur d'onde. La dispersion électronique des SWNTs s'identifie alors à la dispersion électronique du graphène² restreinte aux vecteurs d'onde accessibles³ :

$$E_{\pm}^{\mu}(k_{\parallel}) = E_{\pm} \left(k_{\parallel} \frac{\vec{t}}{\|\vec{t}\|} + \mu\vec{c} \right), \quad \begin{cases} \mu = -N/2 + 1, \dots, 0, 1, \dots, N/2 \\ k_{\parallel} \in \left] -\frac{\|\vec{t}\|}{2}, \frac{\|\vec{t}\|}{2} \right] \end{cases} \quad (1.25)$$

Cette approximation, connue sous le nom de « zone-folding approximation » en anglais [26,29,30], revient à effectuer N coupes parallèles au vecteur \vec{t} dans les bandes du graphène. Un SWNT est donc caractérisé par N bandes de valence unidimensionnelles (notées E_{-}^{μ}) et N bandes de conduction unidimensionnelles (notées E_{+}^{μ}). La figure 1.5 représente les bandes obtenues dans le cas d'un SWNTs (4,2).

La symétrie rotationnelle d'ordre 6 du graphène conduit à une dégénérescence entre bandes d'indices μ opposés qui est valable pour toutes les chiralités de SWNTs :

$$E_{\pm}^{-\mu}(-k_{\parallel}) = E_{\pm}^{\mu}(k_{\parallel}) \quad (1.26)$$

2. La dispersion électronique du graphène est décrite par la relation (1.23).

3. La restriction de l'espace réciproque des SWNTs est caractérisée par les relations (1.17) et (1.18).

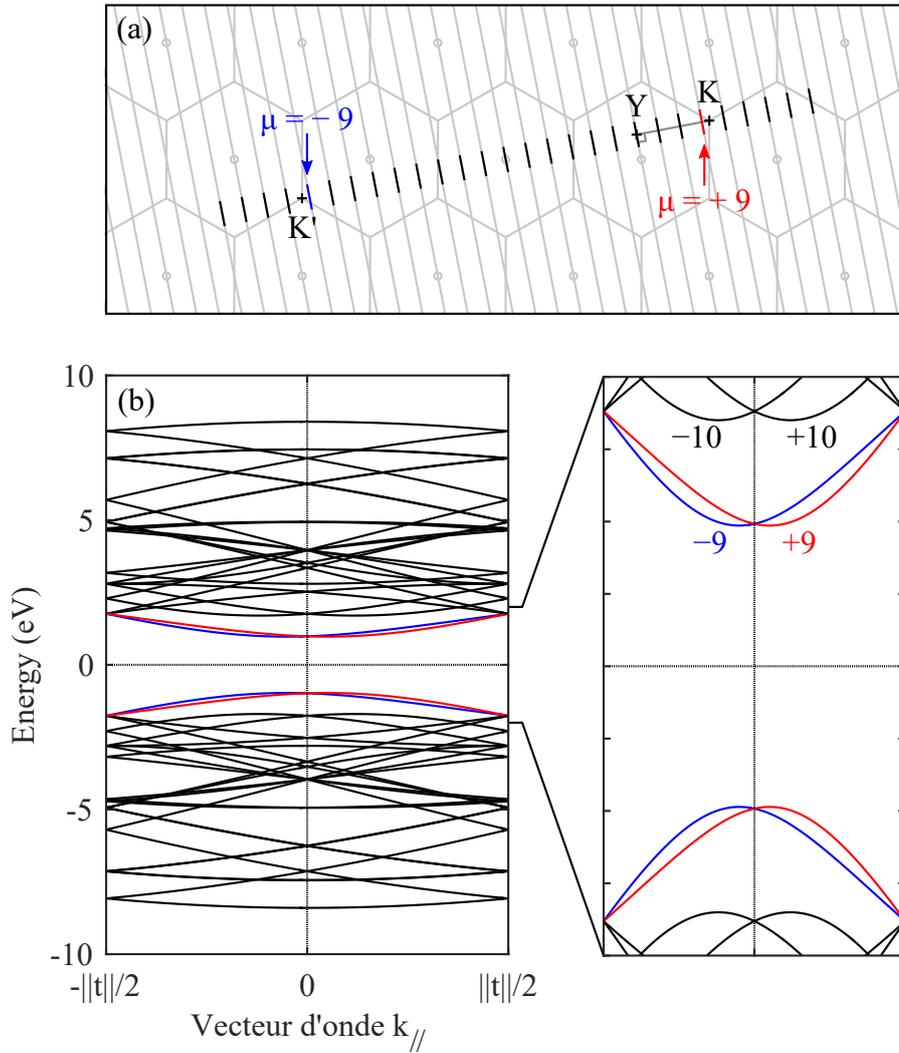


Figure 1.5 – Lignes de coupe et structure de bande d'un SWNT (4,2). (a) Représentation des $N = 28$ lignes de coupe dans l'espace réciproque du graphène. La ligne de coupe d'indice $\mu = +9$, représentée en rouge, est la plus proche du point K. La ligne de coupe d'indice opposé $\mu = -9$, représentée en bleu, est la plus proche du point K'. (b) Structure de bande correspondant aux lignes de coupes. Les bandes issues des lignes de coupe d'indices $\mu = +9$ et $\mu = -9$, représentées respectivement en rouge et en bleu, contiennent les états de valence et de conduction les plus proches de l'énergie de Fermi. La symétrie par rapport à l'axe $k_{\parallel} = 0$ entre les bandes d'indices opposés illustre la dégénérescence inter-vallée qui découle de la relation (1.26).

En d'autres termes, à chaque état électronique dans la vallée du point K correspond un état électronique dans la vallée du point K' de même énergie mais de vecteur d'onde opposé. Cette caractéristique, connue sous le nom de dégénérescence inter-vallée, est à l'origine de la propriété de symétrie par renversement commune à tous les SWNTs.

1.2.3 SWNTs métalliques ou semiconducteurs

L'approximation des lignes de coupe offre une prédiction précise de la nature des SWNTs [25, 26, 31]. Elle met en évidence qu'un tiers d'entre-eux sont métalliques et que les deux tiers restants sont semiconducteurs. Les SWNTs pour lesquels les points K et K' correspondent à des vecteurs d'onde accessibles présentent une dégénérescence entre

bandes de valence et bandes de conduction au niveau de l'énergie de Fermi ce qui traduit un comportement métallique. Au contraire, les SWNTs pour lesquels les points K et K' sont des vecteurs d'onde inaccessibles présentent une bande interdite ce qui traduit un comportement semiconducteur. Nous allons voir que ces deux cas de figure se distinguent par un critère simple sur les indices chiraux.

Les points K et K' appartiennent aux lignes de coupes d'un SWNT de chiralité (n, m) si et seulement si la distance YK représentée sur la figure 1.5 est un multiple de la distance $\|\vec{c}\|$. La distance YK correspond à la projection du vecteur d'onde $\vec{k}_F = 2\vec{b}_1/3 + \vec{b}_2/3$ dans la direction du vecteur \vec{c} . Pour évaluer cette distance, il faut donc exprimer le vecteur d'onde \vec{k}_F dans la base orthogonale des vecteurs élémentaires \vec{t} et \vec{c} du réseau réciproque du SWNT. En s'appuyant sur l'expression des vecteurs élémentaires \vec{b}_1 et \vec{b}_2 du réseau réciproque du graphène dans la base de ceux du SWNT⁴ on en déduit celle du vecteur d'onde \vec{k}_F :

$$\vec{k}_F = \frac{(2n+m)\vec{c}}{3} + \frac{m\vec{t}}{D} \quad (1.27)$$

Grâce à ces considérations géométriques dans l'espace réciproque du SWNT on obtient alors la relation :

$$\text{YK} = \frac{2n+m}{3} \|\vec{c}\| \quad (1.28)$$

La quantité $2n+m$ étant un nombre entier, le reste de la division de $2n+m$ par 3 ne peut prendre que trois valeurs différentes $\nu = 0$, $\nu = 1$ ou $\nu = 2$. Un SWNT est métallique lorsque $\nu = 0$ et semiconducteur lorsque $\nu = 1, 2$. Il existe donc deux catégories de SWNTs semiconducteurs, usuellement appelées type I (pour $\nu = 1$) et type II (pour $\nu = 2$) [32,33]. La figure 1.6 représente un exemple de la structure de bande à proximité de l'énergie de Fermi dans la vallée du point K pour chacun des trois types de SWNT.

Un tiers des SWNTs chiraux sont métalliques et les deux tiers restant sont semiconducteurs. La famille des SWNTs de type zigzag présente les mêmes proportions. En revanche, la famille des SWNTs de type créneau est exclusivement composée de SWNTs métalliques.

La distance entre le point K et la ligne de coupe la plus proche vaut $2/(3d_t)$ pour tous les SWNTs semiconducteurs, aussi bien de type I que de type II. En appliquant l'approximation de dispersion linéaire (1.24), la bande interdite des SWNTs semiconducteurs vaut alors :

$$E_g = \frac{2ta}{\sqrt{3}d_t} \quad (1.29)$$

Il est à noter que l'approximation de dispersion linéaire est plus adaptée aux SWNTs de grand diamètre car la séparation $\|\vec{c}\| = 2/d_t$ entre les lignes de coupe est plus étroite. À titre d'exemple, l'approximation de dispersion linéaire introduit moins de 2 % d'erreur sur la détermination de E_g pour les SWNTs dont le diamètre est supérieur à 9 Å.

1.2.4 Densité d'états électroniques et singularités de Van Hove

La notion de densité d'états est un concept important pour comprendre les propriétés électroniques et optiques des systèmes quantiques. En particulier, la densité d'états

4. En inversant les relations (1.13) et (1.14), on trouve :
$$\begin{cases} \vec{b}_1 = n\vec{c} + (2m+n)\vec{t}/D \\ \vec{b}_2 = m\vec{c} - (2n+m)\vec{t}/D \end{cases}$$

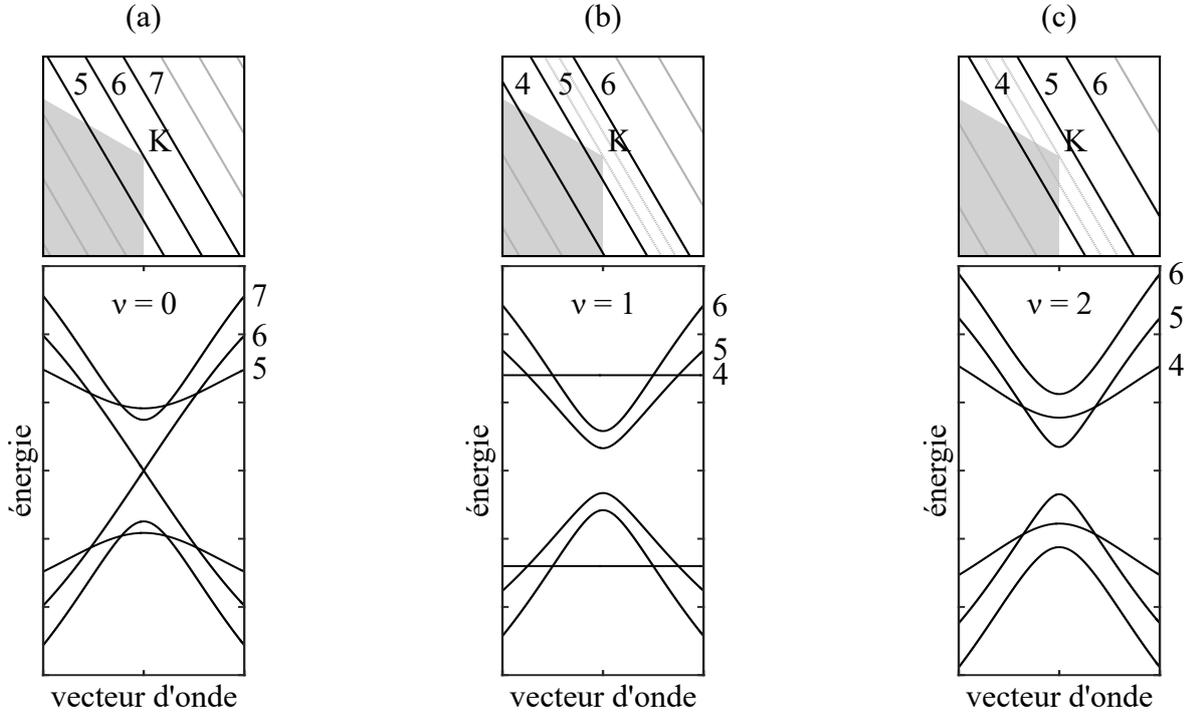


Figure 1.6 – Représentation des lignes de coupes et de la structure de bande dans la vallée du point K pour chacun des trois types de SWNTs. (a) Bandes d'indices $\mu = 5, 6, 7$ d'un SWNT métallique (9,0). (b) Bandes d'indices $\mu = 4, 5, 6$ d'un SWNT semiconducteur de type I (8,0). (c) Bandes d'indices $\mu = 4, 5, 6$ d'un SWNT semiconducteur de type II (7,0).

intervient dans les transitions optiques à travers la règle d'or de Fermi (voir la section 1.2.5).

La densité d'états $n(E)$ d'un système à l'énergie E est définie comme le nombre d'états permis par unité d'énergie dont l'énergie est comprise entre E et $E + dE$ [24]. Pour un SWNT, la contribution $n_+(E)$ des N bandes de conduction $E_+^\mu(k)$ et la contribution $n_-(E)$ des N bandes de valence $E_-^\mu(k)$ à la densité d'états électroniques totale peuvent être exprimées sous la forme [34] :

$$n_{\pm}(E) = \frac{s}{\ell} \sum_{\mu,i} \left(\int_{-|\vec{t}|/2}^{|\vec{t}|/2} dk \delta(k - k_{\pm}^{\mu,i}) \left| \frac{\partial E_{\pm}^{\mu}}{\partial k} \right|^{-1} \right) \quad (1.30)$$

où les $k_{\pm}^{\mu,i}$ sont les solutions de l'équation $E - E_{\pm}^{\mu}(k) = 0$, où ℓ correspond à la longueur totale de la première zone de Brillouin du SWNT donnée par la relation (1.19) et où $s = 2$ traduit la dégénérescence associée aux deux états de spin de l'électron.

Afin d'estimer simplement la densité d'états des SWNTs à partir de la relation (1.30), suivons le développement proposé par Mintmire et *al.* [34] dans lequel les auteurs appliquent l'approximation de dispersion linéaire du graphène donnée par la relation (1.24). Considérons dans un premier temps l'approximation dans la vallée du point K. En choisissant l'énergie de Fermi comme origine des énergies ($E_F = 0$), la dispersion des bandes électroniques peut alors s'écrire sous la forme :

$$E_{\pm}^{\mu}(k) = \pm \hbar v_F \left\| k \frac{\vec{t}}{|\vec{t}|} + \mu \vec{c} - \vec{k}_F \right\| = \pm \hbar v_F \sqrt{\left(k - \frac{2m}{\sqrt{3}d_t} \right)^2 + \frac{4}{d_t^2} \left(\mu - \frac{2n+m}{3} \right)^2} \quad (1.31)$$

Au voisinage de l'énergie de Fermi, c'est-à-dire pour $|E| \ll t$, les termes de la somme de la relation (1.30) correspondant à la contribution des bandes à proximité de la vallée du point K peuvent donc s'écrire :

$$\int_{-\infty}^{\infty} dk \delta(k - k_{\pm}^{\mu,i}) \left| \frac{\partial E_{\pm}^{\mu}}{\partial k} \right|^{-1} = \frac{|E|}{\hbar v_F \sqrt{E^2 - \varepsilon_{\mu}^2}} \quad (1.32)$$

avec :

$$|\varepsilon_{\mu}| = \frac{at}{\sqrt{3}d_t} |2n + m - 3\mu| \quad (1.33)$$

L'approximation de dispersion linéaire fournit ainsi une formule générale universelle simple qui s'applique pour tous les SWNTs quelle que soit leur chiralité, mais qui est valable uniquement au voisinage de l'énergie de Fermi ($E \ll t$) [34] :

$$n(E) = \frac{a}{\pi^2 t d_t} \sum_{\mu} g(E, \varepsilon_{\mu}) \quad (1.34)$$

avec :

$$g(E, \varepsilon_{\mu}) = \begin{cases} \frac{4|E|}{\sqrt{E^2 - \varepsilon_{\mu}^2}} & \text{si } |E| > |\varepsilon_{\mu}| \\ 0 & \text{si } |E| < |\varepsilon_{\mu}| \end{cases} \quad (1.35)$$

où le facteur 4 dans l'expression de $g(E, \varepsilon_{\mu})$ correspond à une quadruple dégénérescence qui provient d'une part de l'existence de deux solutions $k_{\pm}^{\mu,1}$ et $k_{\pm}^{\mu,2}$ et d'autre part de l'existence de deux vallées K et K' inéquivalentes.

La densité d'états électroniques des SWNTs présente donc une singularité pour chaque énergie $E = \varepsilon_{\mu}$. Ces divergences en $1/\sqrt{|E| - |\varepsilon_{\mu}|}$ sont caractéristiques des systèmes unidimensionnels et sont appelées singularité de Van Hove (VHS) [35].

Les énergies ε_{μ} auxquelles se manifestent les VHS sont de la forme $\varepsilon_{\mu} = pE_0$ où $p \in \mathbb{Z}$ et $E_0 = at/(\sqrt{3}d_t)$ dépend du diamètre du SWNT. Pour les SWNTs métalliques, les valeurs de p sont les entiers multiples de 3. Il existe donc une valeur de μ telle que $\varepsilon_{\mu} = 0$, c'est à dire pour laquelle $g(E, \varepsilon_{\mu}) = 4$. Il n'y a donc pas de bande interdite. Au contraire, pour les SWNTs semiconducteurs, les valeurs de p sont les entiers non-multiples de 3. La densité d'états électroniques présente donc une bande interdite entre les singularités $p = -1$ et $p = +1$ qui sont séparées par une différence d'énergie $E_g = +E_0 - (-E_0) = 2E_0$.

La figure 1.7 représente l'allure de la densité d'états prédite par la formule universelle (1.34) pour un SWNT métallique et pour un SWNT semiconducteur de type I ou de type II.

L'allure singulière de la densité d'états des SWNT mis en évidence par cette approche théorique est confirmée qualitativement par plusieurs travaux expérimentaux de spectroscopie à effet tunnel [36, 37]. Ces observations montrent en particulier le comportement chiral de la nature métallique ou semiconductrice des SWNTs.

1.2.5 Spectre d'absorption

La réponse d'un matériau semiconducteur soumis à un champ électromagnétique externe monochromatique d'énergie $\hbar\omega$ se manifeste à travers le taux d'absorption $R(\omega)$ des

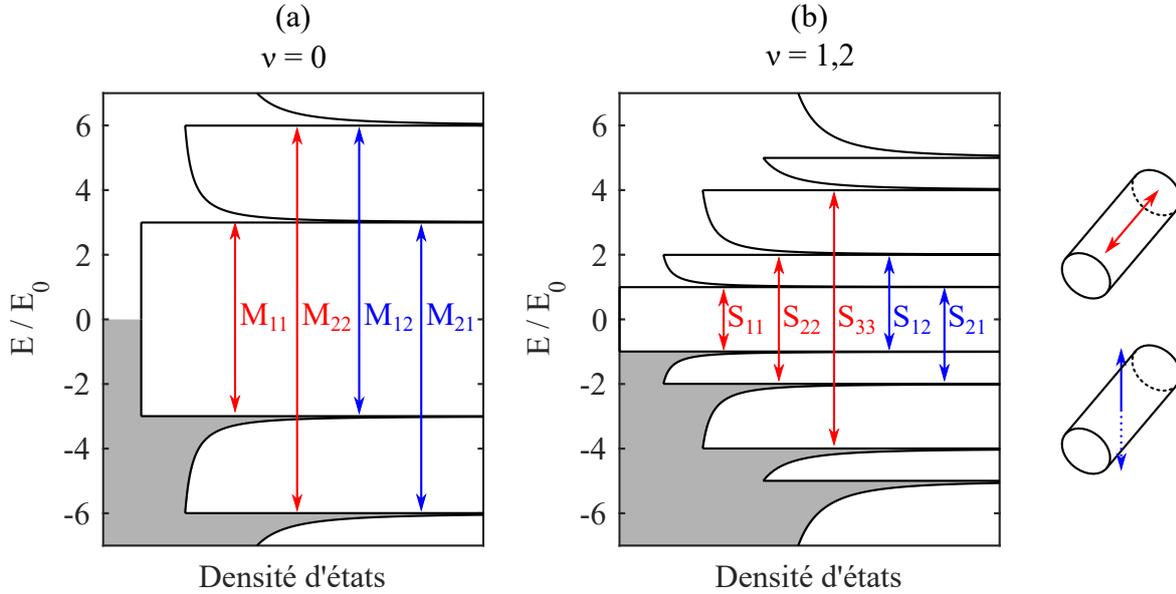


Figure 1.7 – Densité d'états électroniques selon la formule universelle (1.34). Dans le cas du SWNT métallique (a), la densité d'états ne s'annule jamais. Dans le cas du SWNT semiconducteur (b), il existe une bande interdite entre les deux premières VHSs. Quelques exemples de transition optiques permises sont représentées en rouge pour une polarisation d'excitation parallèle à l'axe du SWNT et en bleu pour une polarisation d'excitation orthogonale à l'axe du SWNT (voir la section 1.2.5).

photons incidents. Au premier ordre de la théorie des perturbations, le taux d'absorption de photons par un SWNT est [24] :

$$R(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\mu, k, \mu', k'} \left| \langle \phi_c^{\mu', k'} | H'_{\text{em}} | \phi_v^{\mu, k} \rangle \right|^2 \delta(E_+^{\mu'}(k') - E_-^{\mu}(k) - \hbar\omega) \quad (1.36)$$

où H'_{em} est le Hamiltonien d'interaction électron-rayonnement dans l'approximation dipolaire électrique, où $\phi_v^{\mu, k}$ est un état de valence d'énergie $E_-^{\mu}(k)$ et où $\phi_c^{\mu', k'}$ est un état de conduction d'énergie $E_+^{\mu'}(k')$.

Les règles de sélection des transitions dipolaires électriques entre états $\phi_v^{\mu, k}$ et $\phi_c^{\mu', k'}$, c'est-à-dire le caractère nul ou non-nul des éléments de matrice qui interviennent dans l'expression (1.36), influencent largement l'allure du profil d'absorption du SWNT. En revanche, la force d'oscillateur des transitions permises n'est pas déterminante, car l'élément de matrice varie peu avec μ , k , μ' et k' par rapport à la variation de la densité d'états dans les bandes électroniques [38–40]. Par conséquent, le profil d'absorption des SWNTs est principalement gouverné par les densités d'état et ses résonances optiques correspondent aux transitions permises qui impliquent des VHS.

L'analyse des symétries des SWNTs permet d'identifier les règles de sélection des transitions dipolaires électriques (voir la section 1.3.4). Ces règles de sélection entraînent la conservation du vecteur d'onde ($\Delta k = 0$), ce qui signifie que les transitions permises sont des transitions verticales et donc que les résonances optiques se produisent entre deux VHS. En ce qui concerne l'indice de bande μ , la conclusion dépend quant à elle de la polarisation de l'onde électromagnétique incidente.

Dans le cas d'une polarisation parallèle à l'axe du SWNT, les règles de sélection entraînent la conservation de l'indice de bande ($\Delta\mu = 0$), c'est-à-dire que les résonances

se produisent seulement entre VHS symétriques par rapport à l'énergie de Fermi. Dans le cas d'une polarisation orthogonale à l'axe du SWNT, les règles de sélection conduisent à des transitions entre bandes de valence et de conduction issues de deux lignes de coupes successives ($\Delta\mu = \pm 1$), c'est-à-dire à des résonances distinctes de celles qui se manifestent pour une polarisation parallèle. Les résonances optiques décrites dans cette partie sont matérialisées sur la figure 1.7 en fonction de la polarisation de l'onde électromagnétique incidente.

L'absorption est largement atténuée dans le cas d'une polarisation orthogonale car l'anisotropie des SWNTs conduit à un effet de dépolarisation très défavorable par rapport au cas d'une polarisation parallèle [41–43]. Les résonances les plus intenses sont donc obtenues pour une polarisation parallèle. Ces résonances, conventionnellement appelées S_{ii} pour les SWNTs semiconducteurs et M_{ii} pour les SWNTs métalliques, correspondent aux transitions entre les deux $i^{\text{èmes}}$ VHS symétriques. D'après les résultats rapportés dans la section 1.2.4, l'énergie de ces résonances est donnée par :

$$E_{ii}^S = \frac{2ta}{\sqrt{3}d_t} p_i, \quad p_i = 1, 2, 4, 5, 7, \dots \quad (1.37)$$

$$E_{ii}^M = \frac{6ta}{\sqrt{3}d_t} i, \quad i \in \mathbb{N}^* \quad (1.38)$$

D'après ce modèle, l'énergie de la première transition d'un SWNT métallique est donc trois fois supérieure à celle d'un SWNT semiconducteur de diamètre similaire (voir la figure 1.7). Par ailleurs, ce modèle prédit également que l'énergie de chaque transition est inversement proportionnelle au diamètre du SWNT. Il est alors pertinent de tracer les énergies de transition obtenues expérimentalement pour différentes chiralités en fonction du diamètre. Cette représentation est connue sous le nom de « Kataura plot » [44] (voir la figure 1.8). Elle a permis de confirmer la tendance en $1/d_t$ des énergies de transition, mais aussi de mettre en évidence des déviations autour de ce comportement dominant [45]. Celles-ci traduisent les limites du modèle présenté dans cette section (voir la section 1.2.6).

1.2.6 Limites et corrections d'ordres supérieurs

Dans cette partie, nous avons présenté un modèle qui permet de décrire les propriétés électroniques et optiques des SWNTs. Ce modèle, qui consiste à appliquer l'approximation des lignes de coupe aux bandes π du graphène calculées dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes en considérant une dispersion linéaire autour des points K et K', a été largement employé pour sa simplicité. Cependant, les travaux expérimentaux de spectroscopie optique rapportés dans la littérature au cours des dernières années montrent les limites de ce modèle pour rendre compte en détail des résultats.

La figure 1.8 représente un « Kataura plot » expérimental de SWNTs semiconducteurs obtenu par Bachilo et *al.* [46]. Dans ce travail, les énergies E_{11}^S et E_{22}^S sont mesurées à partir d'un échantillon de SWNTs encapsulés en micelle par spectroscopie d'excitation de la photoluminescence (PLE) et l'identification chirale est confirmée par la signature du mode de respiration radial (RBM) obtenu par spectroscopie Raman. Ce « Kataura plot » met en évidence la validité de la tendance en $1/d_t$ des énergies de transition prédite par l'expression (1.37), mais il montre également des déviations significatives autour de

ce comportement qui se manifestent d'autant plus que le diamètre du SWNT est petit. On observe notamment que les énergies de transition des différentes chiralités s'arrangent

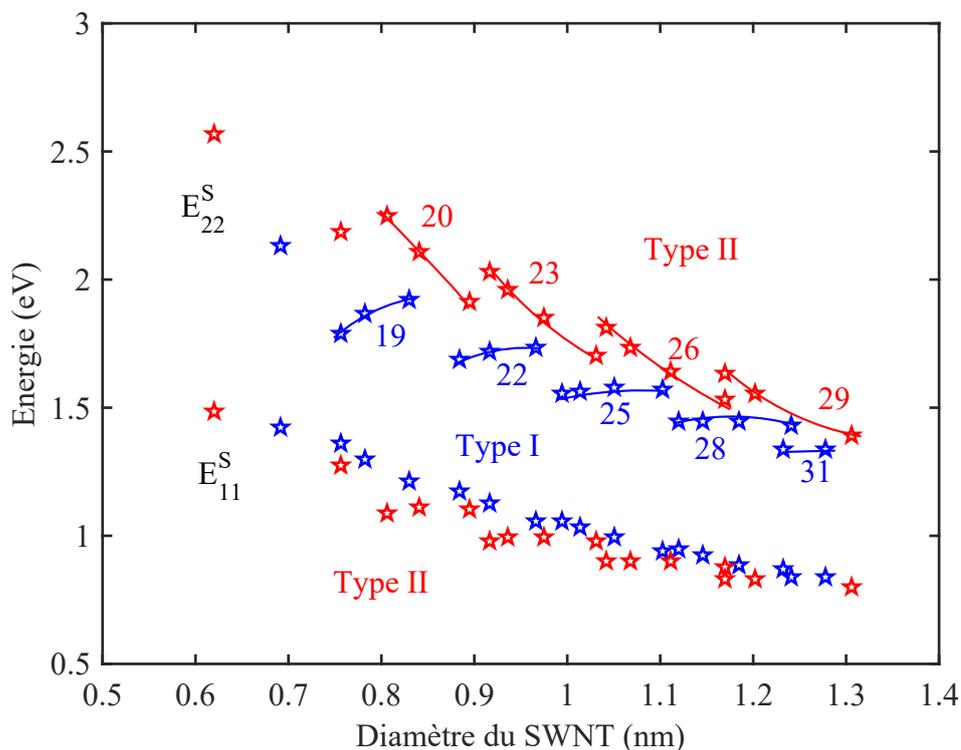


Figure 1.8 – « Kataura plot » expérimental reproduit à partir de la référence [46]. Les lignes continues reliant différentes chiralités matérialisent les familles $2n + m$. La valeur de $2n + m$ est donnée pour chaque famille.

selon un motif systématique en forme de branches, où chaque branche correspond à la famille des SWNTs ayant la même valeur de $2n + m$. On constate également qu'à diamètre équivalent, les SWNTs de type I ont une énergie de transition supérieure aux SWNTs de type II dans le cas de la transition S_{11} et inversement dans le cas de la transition S_{22} . Les résultats de diffusion Rayleigh de Sfeir et *al.* [47] montrent que ces observations se généralisent respectivement aux transitions impaires (S_{11}, S_{33}, \dots) et aux transitions paires (S_{22}, S_{44}, \dots).

L'expression (1.37) est également insuffisante pour rendre compte du ratio des énergies des deux premières transitions dans les SWNTs semiconducteurs mesuré expérimentalement. Elle prédit un ratio E_{22}^S/E_{11}^S égal à 2 alors que les résultats rapportés dans la littérature varient fortement selon la chiralité autour d'une valeur asymptotique d'environ 1.7 pour des SWNTs de grands diamètres [5, 46, 48]. Cet effet est connu sous le nom de « problème du ratio ». À titre d'exemple, la figure 1.9 représente les ratios E_{22}^S/E_{11}^S correspondant aux résultats de la figure 1.8.

Le désaccord entre l'expression (1.37) et les observations expérimentales peut être attribué à plusieurs facteurs. Un de ces facteurs est la courbure du feuillet de graphène causée par la géométrie cylindrique des SWNTs qui est totalement négligée dans l'approximation des lignes de coupes. Cet effet de courbure conduit à une hybridation des états π et σ qui altère significativement les énergies de transition, en particulier pour les SWNTs

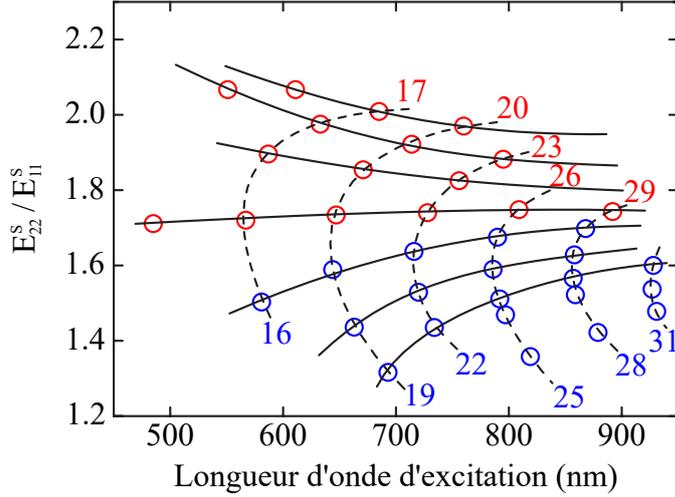


Figure 1.9 – Ratio E_{22}^S/E_{11}^S en fonction de la longueur d'onde d'excitation reproduits à partir de la référence [46]. Ces résultats correspondent au « Kataura plot » expérimental de la figure 1.8. Les cercles bleu indiquent les SWNTs de type I et les cercles rouges indiquent les SWNTs de type II. Les lignes discontinues matérialisent les familles $2n + m$. Le ratio E_{22}^S/E_{11}^S met en évidence un autre motif, matérialisé par les lignes continues, qui correspond aux familles $n - m$.

de petits diamètres [49, 50]. Un autre facteur, appelé effet de déformation trigonale, permet d'expliquer l'alternance en énergie entre SWNTs de type I et II ainsi que le motif des familles $2n + m$ mis en évidence par le « Kataura plot » expérimental de la figure 1.8. Cet effet provient de la symétrie d'ordre 3 de la dispersion électronique du graphène autour du point K qui conduit à l'existence de deux directions inéquivalentes $K\Gamma$ et KM (voir la figure 1.4). Au delà de l'approximation de dispersion linéaire, les énergies de transition dépendent donc de l'angle chiral et du type de SWNTs. L'effet de déformation trigonale est plus important pour les SWNTs de faible diamètre et pour les transitions élevés. Enfin, l'interaction électron-électron, qui est négligée dans l'approximation de liaisons fortes, est un autre facteur qui limite la pertinence de l'expression (1.37). Il est en effet largement admis dans la littérature que le « problème du ratio » peut s'expliquer en prenant en compte l'interaction électron-électron à travers une contribution de « self-energy » et une contribution excitonique [51–54]. De nombreux travaux théoriques visent à raffiner le modèle simple présenté dans ce manuscrit de thèse en prenant en considération ces différents facteurs.

Dans la section suivante, nous allons présenter les symétries des SWNTs et les propriétés physiques qui en découlent. Cette approche permet de déduire des informations sur les SWNTs indépendamment du choix d'un modèle et de ses limites.

1.3 Propriétés de symétrie

Un grand nombre de propriétés physiques découlent directement d'une symétrie. Les symétries d'un système physique se manifestent en effet dans les équations qui le gou-

vernent et donc dans leurs solutions. En particulier, dans le cas d'un système quantique, l'opérateur Hamiltonien doit commuter avec les opérations de symétries qui laissent le système invariant [55]. Il existe donc une correspondance directe entre les états propres d'un système et les représentations irréductibles de son groupe de symétrie. Grâce à la théorie des groupes, l'analyse détaillée des symétries d'un système physique permet de dénombrer ses états propres, de connaître leur degré de dégénérescence, d'identifier les nombre quantiques pertinents et de déterminer les règles de sélections des transitions associées à une perturbation.

Cette approche, très utilisée dans le domaine de la physique moléculaire ou de la cristallographie, est particulièrement puissante car elle fournit un grand nombre d'informations sans avoir recours à des calculs qui dépendent du modèle mis en œuvre. En revanche, elle ne permet pas d'obtenir des informations quantitatives telles que l'énergie des états propres ou bien les forces d'oscillateur des transitions permises.

1.3.1 Groupes de symétrie des SWNTs

Au sens de la théorie des groupes, l'ensemble des opérations de symétrie d'un SWNT quelconque muni de la loi de composition des transformations géométriques de l'espace constitue un groupe⁵. Les éléments de ce groupe, appelé groupe de symétrie du SWNT, peuvent tous être construits à partir des opérations de symétrie qui appartiennent aux trois catégories suivantes :

1. Les opérations de translations pures le long de l'axe z du SWNT selon un multiple du vecteur \vec{T} défini dans la section 1.1.3. Ces éléments forment un sous-groupe du groupe de symétrie complet du SWNT qui est noté **T**.
2. Les opérations qui ne contiennent pas de composante translationnelle, ou autrement dit, celles qui maintiennent fixe au moins un point de l'espace. Ces éléments forment également un sous-groupe du groupe de symétrie complet du SWNT. Ce sous-groupe est appelé groupe ponctuel de symétrie du SWNT et il est noté **P**.
3. Les opérations qui n'appartiennent à aucune des deux catégories précédentes et qui ne correspondent pas à une composition d'éléments des deux catégories précédentes. Ces opérations de symétrie sont dites non-symmorphiques.

Les éléments de symétrie de la première catégorie sont triviaux et ne justifient pas de développement complémentaire. En revanche, le groupe ponctuel de symétrie mérite une description plus détaillée.

1.3.1.1 Groupe ponctuel de symétrie

Considérons d'abord le cas des SWNT chiraux. Tout SWNT chiral est invariant par les opérations de rotation autour de l'axe z dont l'angle est un multiple de $2\pi/d$ [56]. Le nombre entier d représente ici le plus grand diviseur commun des indices chiraux n et m . Ces opérations de symétrie s'identifient au groupe cyclique d'ordre d qui s'écrit C_d en notation Schoenflies [55]. Au delà des éléments du groupe cyclique C_d , le groupe

5. Les quatre conditions suivantes sont en effet vérifiées : il existe un élément neutre, pour chaque élément il existe un élément inverse, la loi de composition est une loi interne et elle est associative.

ponctuel de symétrie des SWNTs chiraux possède d'autres opérations de symétrie qui peuvent par exemple être définies par rapport à l'axe U représenté sur la figure 1.10. Cet axe est orthogonal à l'axe principal z et il passe par le milieu d'une liaison C-C. Il

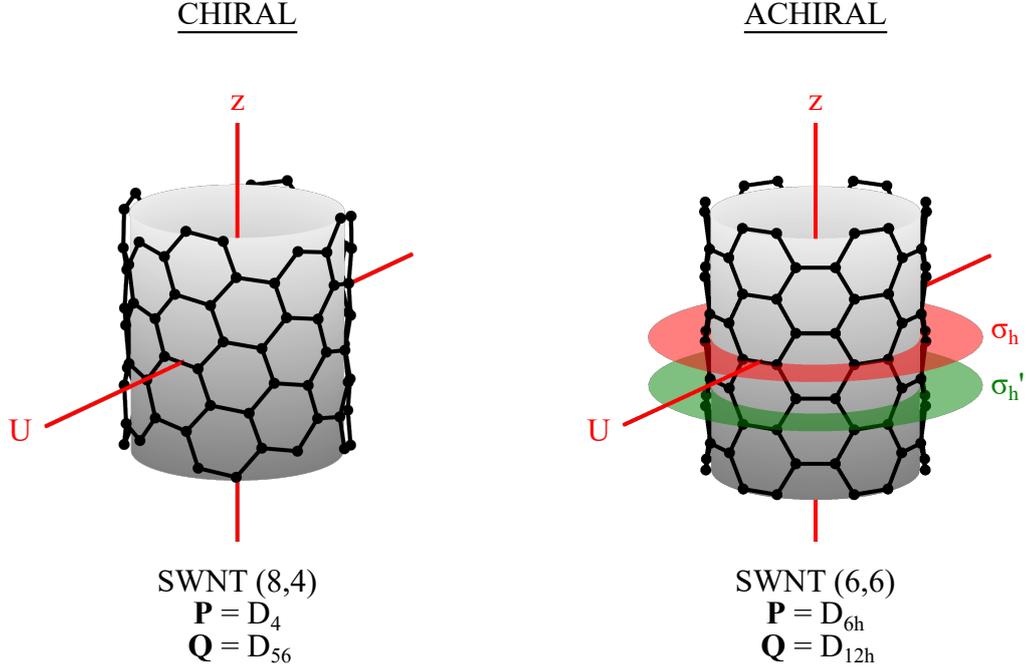


Figure 1.10 – Représentation du SWNT chiral (8,4) et du SWNT achiral (6,6) ainsi que des opérations de symétries de leur groupes ponctuels. Les axes U et z correspondent respectivement à des rotations d'ordre 2 et 4 pour le SWNT (8,4) et d'ordre 2 et 6 pour le SWNT (6,6). Le plan σ_h est un plan de réflexion. Les SWNTs possèdent également des opérations de symétries non-symmorphiques qui font intervenir une translation selon une fraction non-entière du vecteur \vec{T} et une rotation selon l'axe z ou, dans le cas d'un SWNT achiral, la réflexion selon le plan de glissement σ_h' .

apparaît clairement que les rotations autour de l'axe U dont l'angle est un multiple de π laissent également le SWNT invariant. Le groupe C_d augmenté de ces opérations de symétrie rotationnelle d'ordre 2 autour de l'axe U constitue le groupe diédral d'ordre d qui s'écrit D_d en notation Schoenflies [55]. Les SWNTs chiraux ne possèdent pas d'autres symétries ponctuelles que celles du groupe D_d [26, 57–59] :

$$\mathbf{P}_{\text{chiral}} = D_d \quad (1.39)$$

Considérons maintenant le cas des SWNT achiraux dont le degré de symétrie est supérieur. Les SWNTs achiraux possèdent toutes les symétries décrites dans le paragraphe précédent concernant les SWNT chiraux. Le groupe diédral D_n appartient donc au groupe ponctuel de symétrie des SWNTs achiraux car le plus grand diviseur commun d s'identifie dans ce cas à l'indice chiral n . Au delà des éléments du groupe diédral D_n , les SWNTs achiraux possèdent d'autres opérations de symétrie qui correspondent à l'existence de plans de réflexion. Ces symétries additionnelles peuvent être obtenues à partir de la réflexion par rapport au plan σ_h représenté sur la figure 1.10. Ce plan est orthogonal à l'axe principale z . Le groupe D_n augmenté de cette nouvelle opération de symétrie s'écrit D_{nh} en notation Schoenflies [55]. Les SWNTs achiraux ne possèdent pas d'autres symétries

ponctuelles que celles du groupe D_{nh} [26, 57–59] :

$$\mathbf{P}_{\text{achiral}} = D_{nh} \quad (1.40)$$

1.3.1.2 Groupe de ligne et groupe du vecteur d'onde

Le groupe de symétrie complet des SWNTs contient les opérations de pure translation du groupe \mathbf{T} , les opérations du groupe ponctuel \mathbf{P} et leurs opérations composées. De plus, tous les SWNTs possèdent des opérations de symétries additionnelles. Ces opérations, qui sont dites non-symmorphiques, font intervenir une translation selon une fraction non-entière du vecteur \vec{T} . Il s'agit de rotations hélicoïdales dans le cas des SWNTs chiraux et d'opération de glissement dans le cas des SWNTs achiraux. À titre d'exemple, la rotation autour de l'axe z avec un angle de $5\pi/4$ suivie d'une translation de $\vec{T}/2$ constitue une rotation hélicoïdale qui appartient au groupe de symétrie complet du SWNT (8, 4) (voir la figure 1.10). La réflexion par rapport au plan de glissement σ_h' suivie d'une translation de $\vec{T}/2$ constitue une opération de glissement qui appartient au groupe de symétrie complet du SWNT (6, 6) (voir la figure 1.10).

Il existe deux formalismes différents, mais équivalents, pour exploiter les symétries des SWNTs selon la théorie des groupes. Le premier formalisme proposé dans la littérature est celui du groupe de ligne, « line group » en anglais (LG) [57–60]. L'autre formalisme est celui du groupe du vecteur d'onde, « group of the wave vector » en anglais (GWV) [56, 61].

Dans le formalisme du groupe de ligne, les opérations non-symmorphiques sont considérées comme des « translations généralisées ». L'ensemble de ces opérations et des translations pures du groupe \mathbf{T} forme un sous-groupe du groupe de symétrie complet des SWNTs. Ce sous-groupe est noté \mathbf{Z} . Le produit direct $\mathbf{Z} \otimes \mathbf{P}$ s'identifie au groupe de symétrie complet des SWNTs [26].

Dans le formalisme du groupe du vecteur d'onde, les opérations de translations pures du groupe \mathbf{T} et les composantes translationnelles des opérations non-symmorphiques sont factorisées. Les opérations restantes forment un groupe. Ce groupe, noté \mathbf{Q} , est appelé groupe ponctuel isogonal. Il ne forme pas un sous-groupe du groupe de symétrie complet des SWNTs [26]. Pour les SWNTs chiraux, le groupe ponctuel isogonal $\mathbf{Q}_{\text{chiral}}$ s'identifie au groupe diédral D_N où N représente le nombre d'hexagones contenus dans la maille élémentaire du SWNT (voir la section 1.1.2). Pour les SWNTs achiraux, le groupe ponctuel isogonal $\mathbf{Q}_{\text{achiral}}$ s'identifie au groupe diédral $D_{N_h} = D_{2nh}$. Dans les deux cas, l'ordre du groupe ponctuel isogonal est supérieur à celui du groupe ponctuel : pour les SWNTs chiraux $N \geq d$ et pour les SWNTs achiraux $N = 2n > n$ (voir la figure 1.10).

1.3.2 Nombres quantiques

Le théorème établi par la mathématicienne allemande Emmy Noether en 1918 montre que chaque symétrie d'un système se traduit par une loi de conservation d'une quantité physique [62–64]. En mécanique quantique, une quantité physique conservée constitue ce qu'on appelle un nombre quantique.

Dans le formalisme du groupe de ligne, les nombres quantiques conservés sont associés

aux symétries du groupe ponctuel \mathbf{P} . Il s'agit du moment cinétique μ qui correspond aux symétries rotationnelles par rapport à l'axe principal z , de la parité Π^U qui est associée à la symétrie rotationnelle par rapport à l'axe U , et dans le cas des SWNTs chiraux, de la parité Π^{σ_h} qui est associée à la réflexion par rapport au plan σ_h . Les symétries du groupe de translations généralisées \mathbf{Z} sont également à l'origine de la conservation d'un nombre quantique, appelé nombre quantique du moment hélicoïdal \tilde{h} . Toutefois, c'est sa projection sur l'axe z , notée \tilde{k} , qui est utilisée en pratique. Ce nombre quantique \tilde{k} , qui correspond à un vecteur d'onde, n'est donc pas un « bon » nombre quantique car il n'est pas toujours conservé⁶.

Dans le formalisme du groupe du vecteur d'onde, les nombres quantiques utilisés sont associés aux symétries du groupe ponctuel isogonal \mathbf{Q} . Comme dans le formalisme du groupe de ligne, on retrouve les deux nombres quantiques de parité Π^U et Π^{σ_h} qui sont des nombres quantiques conservés. En revanche, les symétries rotationnelles par rapport à l'axe principal z donnent lieu à un nombre quantique de moment cinétique $\tilde{\mu}$ qui est différent de celui du formalisme du groupe de ligne. Ce nombre quantique $\tilde{\mu}$ s'identifie à la projection angulaire du moment hélicoïdal \tilde{h} et il n'est donc pas toujours conservé⁷. Les symétries du groupe de translations \mathbf{T} sont également à l'origine de la conservation d'un nombre quantique de vecteur d'onde noté k .

La table 1.2 récapitule les nombres quantiques de moment cinétique et de vecteur d'onde associés aux deux formalismes présents dans la littérature et indique pour chacun l'intervalle de valeurs inéquivalentes qui sont accessibles.

Nombre quantique	Formalisme	Intervalle
μ	LG	$0, 1, \dots, d - 1$
\tilde{k}	LG	$[0, N\ \vec{t}\ /(2d)]$
$\tilde{\mu}$	GWV	$-N/2 + 1, \dots, 0, 1, \dots, N/2$
k	GWV	$]-\ \vec{t}\ /2, \ \vec{t}\ /2]$

Table 1.2 – Nombres quantiques dans le formalisme du groupe de ligne (LG) et dans celui du groupe du vecteur d'onde (GWV).

Dans la suite ce manuscrit, les symétries sont étudiées selon le formalisme du groupe du vecteur d'onde. Il est à noter que les nombres quantiques $\tilde{\mu}$ et k associés à ce formalisme s'identifient respectivement à l'indice de ligne de coupe μ et à la composante k_{\parallel} présentés dans la section 1.1.3.

1.3.3 Symétries des états électroniques

La théorie des groupes permet, grâce au formalisme du groupe du vecteur d'onde, d'examiner les symétries des états électroniques de la structure de bande présentée dans

6. Le nombre quantique \tilde{k} n'est pas conservé dans le cas de processus qui impliquent un changement de zone de Brillouin dans l'espace réciproque.

7. Le nombre quantique $\tilde{\mu}$ n'est pas conservé dans le cas de processus qui impliquent un changement de zone de Brillouin dans l'espace réciproque.

la section 1.2.2. Il existe en effet une correspondance directe entre les états électroniques de vecteur d'onde k et les représentations irréductibles du groupe du vecteur d'onde k .

Le groupe du vecteur d'onde k d'un SWNT correspond au groupe de toutes les opérations de symétries de son groupe ponctuel isogonal qui laissent k invariant ou qui le transforme en une valeur équivalente⁸. Dans les deux cas particuliers $k = 0$ et $k = \|\vec{t}\|/2$, il est évident que le groupe du vecteur d'onde s'identifie directement au groupe ponctuel isogonal du SWNT. En revanche, dans les cas $0 < |k| < \|\vec{t}\|/2$, certaines opérations du groupe ponctuel isogonal modifient le vecteur d'onde k . Il s'agit des opérations de symétrie de rotation par rapport à l'axe U et, pour les SWNTs achiraux, de la réflexion par rapport au plan σ_h . La table 1.3 indique, pour chaque valeur possible de k , le groupe ponctuel auquel s'identifie le groupe du vecteur d'onde des SWNTs chiraux et achiraux.

	Chiral	Achiral
$k = 0, \ \vec{t}\ /2$	D_N	D_{2nh}
$0 < k < \ \vec{t}\ /2$	C_N	C_{2nv}

Table 1.3 – *Groupe du vecteur d'onde des SWNT chiraux et achiraux.*

Les représentations irréductibles des quatre groupes ponctuels de la table 1.3 fournissent des informations sur les états électroniques décrits dans la section 1.2.2 car chaque état électronique appartient à une représentation irréductible, c'est-à-dire qu'il en possède les mêmes propriétés :

- Le comportement de l'état électronique vis-à-vis des opérations de symétrie est identique à celui de la représentation irréductible auquel il appartient.
- La dégénérescence de l'état électronique est égale à la dimension de la représentation irréductible auquel il appartient.

La table 1.4 donne les représentations irréductibles auxquelles appartiennent chacun des états électroniques de valence et de conduction de la structure de bande des SWNTs chiraux. Les représentations irréductibles sont données en notation de Mulliken, aussi appelée notation moléculaire [55, 65].

		$\tilde{\mu} = 0$	$0 < \tilde{\mu} < N/2$	$\tilde{\mu} = N/2$
Valence	$k = 0, \ \vec{t}\ /2$	A_1	$E_{ \tilde{\mu} }$	B_1
	$0 < k < \ \vec{t}\ /2$	A	$\mathbb{E}_{\tilde{\mu}} + \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}$	B
Conduction	$k = 0, \ \vec{t}\ /2$	A_2	$E_{ \tilde{\mu} }$	B_2
	$0 < k < \ \vec{t}\ /2$	A	$\mathbb{E}_{\tilde{\mu}} + \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}$	B

Table 1.4 – *Représentation irréductibles des états électroniques de conduction et de valence dans le cas particulier des SWNTs chiraux.*

Les lettres A et B correspondent à des représentations irréductibles 1D et la lettre E correspond une représentation irréductible 2D. La lettre A (respectivement B) désigne une représentation irréductible qui est symétrique (respectivement anti-symétrique) par rapport à la rotation d'ordre le plus élevé. L'indice 1 (respectivement 2) indique que la

8. Deux vecteurs d'onde sont équivalents si leur différence est un multiple de $\|\vec{t}\|$

représentation irréductible est symétrique (respectivement anti-symétrique) par rapport à la rotation d'ordre 2 selon l'axe U .

La notation $\mathbb{E}_{\tilde{\mu}}$ est utilisée dans la littérature concernant les SWNTs pour désigner une représentation irréductible 1D [56]. Cette notation permet de signaler que la représentation irréductible $\mathbb{E}_{\tilde{\mu}}$ du groupe du vecteur d'onde k est dégénérée avec la représentation irréductible $\mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}$ du groupe du vecteur d'onde $-k$. Cette dégénérescence découle de la symétrie par renversement du temps (voir la section 1.2.2).

À titre d'exemple, la figure 1.11 montre l'identification des symétries des états électroniques associés aux lignes de coupe $\mu = 0$, $\mu = \pm 10$ et $\mu = 14$ d'un SWNT (4,2).

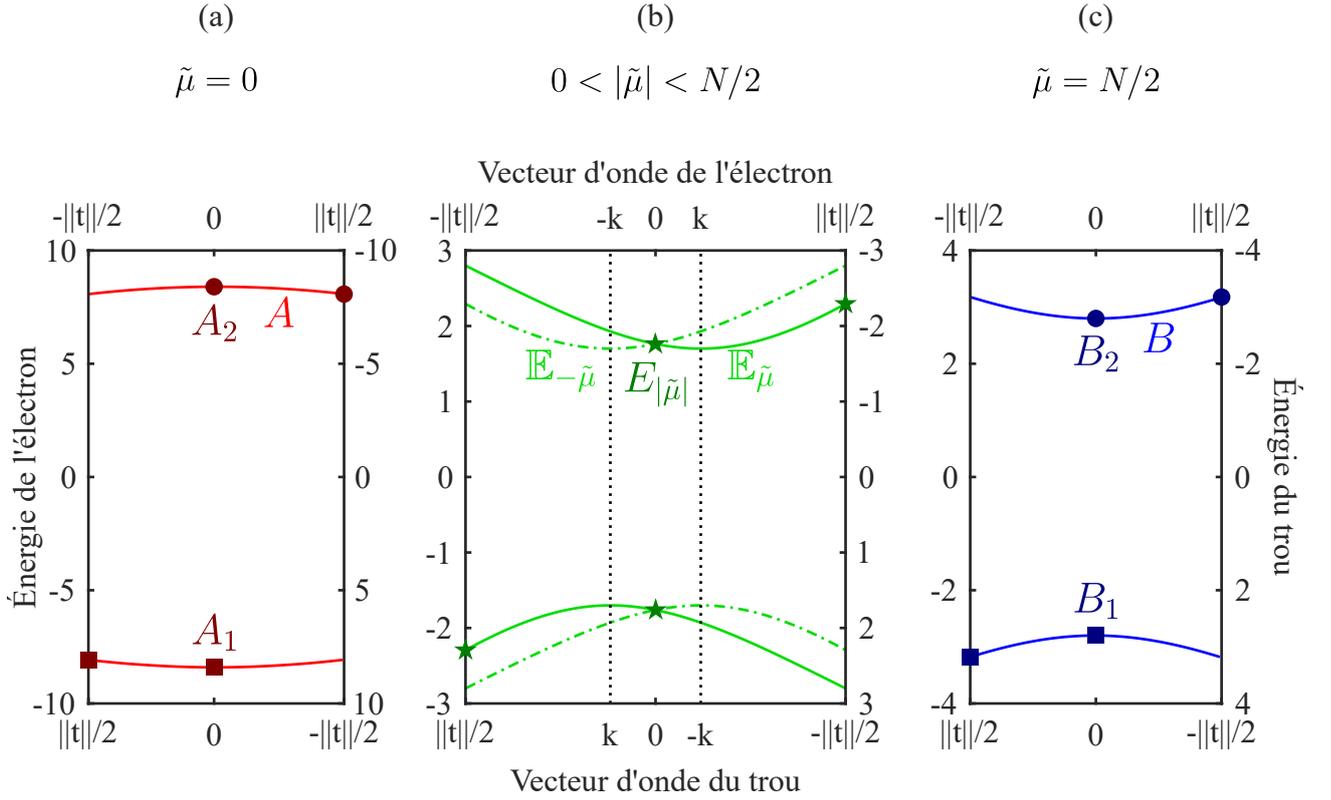


Figure 1.11 – Symétries des états électroniques associés aux lignes de coupe $\mu = 0$, $\mu = \pm 10$ et $\mu = 14$ d'un SWNT (4,2). Les états de valence représentés sur cette figure correspondent à des états de trou. Les symétries d'un état de trou de valence de moment cinétique $\tilde{\mu}$ et de vecteur d'onde k s'identifient aux symétries de l'état d'électron de valence de moment cinétique $-\tilde{\mu}$ et de vecteur d'onde $-k$.

1.3.4 Règles de sélection des transitions électroniques

Le formalisme de la théorie des groupes est particulièrement efficace pour identifier les règles de sélection associées à une perturbation, c'est-à-dire le caractère « interdit » ou « permis » des transitions entre états propres du système non-perturbé.

Selon la règle d'or de Fermi, la probabilité de transition entre deux états propres ϕ_i et ϕ_f sous l'action d'une perturbation caractérisée par le Hamiltonien d'interaction H' est proportionnelle au module au carré de l'élément de matrice $\langle \phi_i | H' | \phi_f \rangle$. La théorie des

groupes permet de déterminer directement si cet élément de matrice s'annule ou non par symétrie, plutôt que de calculer explicitement l'intégrale du produit des fonctions d'onde et de l'opérateur Hamiltonien. L'élément de matrice $\langle \phi_i | H' | \phi_f \rangle$ s'annule par symétrie (ne s'annule pas par symétrie), c'est-à-dire que la transition entre les états ϕ_i et ϕ_f est interdite (permise), si et seulement si la représentation irréductible à laquelle appartient ϕ_f n'est pas contenue (est contenue) dans la décomposition du produit direct des représentations irréductibles auxquelles appartiennent H' et ϕ_i .

Les transitions optiques, qui correspondent à des processus d'absorption ou d'émission de photons, sont provoquées par l'interaction du rayonnement électromagnétique avec la matière. Dans l'approximation dipolaire électrique, le Hamiltonien de l'interaction lumière-matière pour un électron dans un solide peut s'écrire :

$$H'_{\text{em}} = -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} \quad (1.41)$$

où \vec{p} correspond à la quantité de mouvement de l'électron et \vec{A} désigne le potentiel vecteur de l'onde électromagnétique. Ainsi, l'opérateur hamiltonien H'_{em} possède les mêmes symétries que la projection de l'opérateur quantité de mouvement \vec{p} dans la direction du potentiel vecteur \vec{A} , c'est-à-dire dans la direction de polarisation de l'onde électromagnétique⁹. Par ailleurs, la quantité de mouvement portée par une perturbation électromagnétique appartenant au domaine optique est négligeable devant la quantité de mouvement caractéristique des états électroniques dans la matière. Ainsi, on peut considérer que l'opérateur hamiltonien H'_{em} appartient à une représentation irréductible parmi celles du groupe du vecteur d'onde $k = 0$.

Considérons d'abord l'interaction lumière-matière pour une onde électromagnétique polarisée parallèlement à l'axe d'un SWNT chiral. Dans ce cas, la projection de la quantité de mouvement \vec{p} est un opérateur équivalent à l'opérateur z en terme de symétries. L'opérateur hamiltonien H'_{em} est donc impair par rapport à la rotation autour de l'axe U mais invariant selon toutes les autres opérations du groupe ponctuel isogonal du SWNT. Autrement dit, il appartient à la représentation irréductible A_2 du groupe du vecteur d'onde $k = 0$. Le produit direct par cette représentation irréductible, qui sera désignée par la notation $A_2(0)$ dans la suite¹⁰, conserve les nombres quantiques k et $\tilde{\mu}$ mais inverse la parité Π^U .

Dans le cas d'une onde électromagnétique polarisée orthogonalement à l'axe d'un SWNT chiral, la projection de la quantité de mouvement \vec{p} est un opérateur qui possède les mêmes symétries que les opérateurs x et y . L'opérateur hamiltonien H'_{em} ne possède donc pas de symétrie particulière par rapport à la rotation autour de l'axe U . Il n'en possède pas non plus par rapport aux rotations autour de l'axe z , à l'exception de la rotation d'ordre 2 selon laquelle il présente un comportement impair. La représentation irréductible qui correspond à ces propriétés de symétrie est la représentation irréductible bidimensionnelle $E_1(0)$. Le produit direct par cette représentation irréductible conserve le nombre quantique de vecteur d'onde k et change celui du moment cinétique $\tilde{\mu}$ de la quantité $\Delta\tilde{\mu} = \pm 1$.

9. Dans le cas d'une onde électromagnétique, le potentiel vecteur \vec{A} est colinéaire au champ électrique \vec{E} . Cette propriété provient de l'invariance du potentiel scalaire dans l'espace qui implique $\vec{E} = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}$.

10. De manière générale, la représentation irréductible Γ du groupe du vecteur d'onde k sera désignée ici par la notation $\Gamma(k)$.

1.4 Effets excitoniques

L'importance des effets excitoniques dans les SWNTs a d'abord été avancée d'un point de vue théorique par Ando dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock [66]. Du point de vue expérimental, les résultats de Bachilo et *al.* mettent en évidence un désaccord entre le rapport E_{22}^S/E_{11}^S mesuré pour des SWNTs semiconducteurs et les prédictions du modèle présenté dans la section 1.2 [46] (voir la figure 1.9). Cette contradiction, connue dans la communauté sous le nom de « problème du ratio », peut être levée en considérant les effets excitoniques [51]. D'autres résultats expérimentaux fournissent par la suite des indications encore plus solides de la nature excitonique des transitions optiques dans les SWNTs. On peut citer par exemple les expériences d'absorption à deux photons qui révèlent l'énergie de liaison associée à la transition S_{11} [7, 8].

Il est maintenant bien établi que les excitons dominent les propriétés des SWNTs. Le rôle prépondérant des effets excitoniques s'explique par la nature quasi-unidimensionnelle des SWNTs. Les interactions coulombiennes entre porteurs de charge sont en effet accentuées par le confinement et le faible écrantage. Les énergies de liaisons sont donc particulièrement importantes dans les SWNTs en comparaison à celles observées dans les matériaux semiconducteurs volumiques et elles sont suffisantes pour que les effets excitoniques s'y manifestent même à température ambiante.

Dans cette section, nous rappellerons d'abord quelques généralités sur la notion d'exciton adaptées au cas particulier des SWNTs. Puis, en s'appuyant sur des considérations de symétrie, nous présenterons la structure fine excitonique et les règles de sélection associées à une perturbation dipolaire électrique. Pour finir, nous donnerons l'arrangement en énergie des niveaux de cette structure fine tel qu'il est prédit par différents modèles [10, 67]. Dans cette partie, seul le cas des SWNTs chiraux semiconducteurs est traité car les SWNTs étudiés au cours de ce travail de thèse appartiennent tous à cette catégorie.

1.4.1 Description générale des excitons dans les SWNTs

Dans un matériaux semiconducteur, un électron de valence peut être promu vers un état de conduction par absorption d'un photon d'énergie supérieure à l'énergie de bande interdite. Cet électron et le trou laissé dans la bande de valence, corrélés par l'interaction coulombienne, forment une quasi-particule appelée exciton [24, 68].

Deux modèles sont communément utilisés afin de décrire les excitons : le modèle de l'exciton de Frenkel [69, 70] et le modèle de l'exciton de Wannier-Mott [71]. Ils représentent chacun un cas limite. L'exciton de Frenkel est confiné sur un site du réseaux cristallin. Il correspond à une excitation élémentaire atomique (ou moléculaire) qui se propage de site en site par couplage entre sites voisins. Au contraire, l'exciton de Wannier-Mott est délocalisé sur plusieurs mailles élémentaires. Dans ce cas, le réseau cristallin est perçu par la paire électron-trou comme un milieu diélectrique effectif. Ce type d'exciton s'apparente à un système hydrogénoïde qui peut être décrit par une série de niveaux de Rydberg [72].

Dans les SWNTs, les excitons sont plutôt de type Wannier-Mott [73, 74]. La figure 1.12 illustre schématiquement le passage du modèle à un électron présenté dans la section 1.2 vers un modèle excitonique qui s'appuie sur la description de Wannier-Mott. Dans

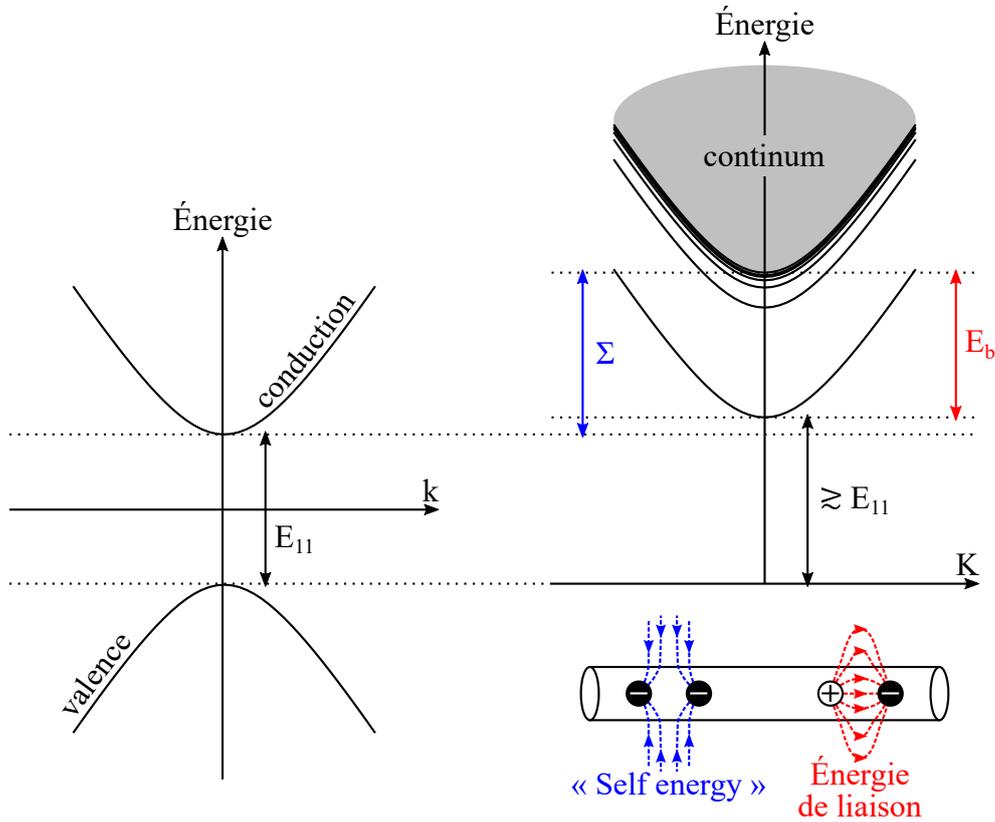


Figure 1.12 – Illustration schématique des effets de l’interaction coulombienne entre porteurs de charge. L’interaction électron-électron conduit à une augmentation importante de l’énergie de bande interdite Σ et l’interaction électron-trou conduit à la formation d’états liés excitoniques d’énergies de liaison E_b . Σ étant de l’ordre de grandeur de E_b pour la transition S_{11} , l’énergie de cette transition dans le modèle excitonique (à droite) est similaire aux prédictions du modèle à un électron (à gauche).

la description de Wannier-Mott, l’interaction coulombienne entre porteurs de charge se manifeste à travers deux contributions :

- Un terme excitonique d’énergie de liaison E_b : il traduit le caractère attractif de l’interaction coulombienne entre un électron et un trou et il est responsable de la formation d’états liés excitoniques d’énergies inférieures à l’énergie de bande interdite.
- Un terme de « self-energy » Σ : il traduit le caractère répulsif de l’interaction coulombienne entre électrons et il entraîne une renormalisation de la bande interdite, c’est-à-dire une augmentation de l’énergie de bande interdite.

Dans les SWNTs, les interactions coulombiennes entre porteurs de charge sont particulièrement intenses à cause du confinement unidimensionnel et du faible écrantage. Pour cette raison, la « self-energy » et l’énergie de liaison sont très importantes par rapport au cas des semiconducteurs volumiques. Pour des SWNTs dont le diamètre est de l’ordre du nanomètre, les énergies de liaison associées à la transition S_{11} représentent plusieurs centaines de milliélectronvolts, c’est-à-dire une fraction non-négligeable de l’énergie de bande interdite [8, 75–77]. Cet ordre de grandeur doit être comparé à l’énergie thermique à température ambiante $k_B T \approx 25$ meV. Les effets excitoniques jouent donc un rôle dominant dans les SWNTs, même à température ambiante. Une autre conséquence de l’exaltation des interactions coulombiennes est le renforcement de la force d’oscillateur de l’état lié de plus basse énergie [78].

Enfin, il est à noter que la « self-energy » est du même ordre de grandeur que l'énergie de liaison [66, 79–81]. Comme le montre la figure 1.12, cette observation explique pourquoi le modèle à un électron offre une bonne adéquation avec l'expérience en ce qui concerne l'énergie de la transition optique S_{11} .

1.4.2 Structure fine des états excitoniques singulets de la première transition optique dans les SWNTs chiraux semi-conducteurs

1.4.2.1 Symétries des états excitoniques

L'interaction coulombienne mélange les états des bandes de conduction ϕ_c et les états des bandes de valence ϕ_v pour former des excitons. La fonction d'onde ψ des états propres excitoniques correspond à une combinaison linéaire de produit d'un état propre de valence (trou) et d'un état propre de conduction (électron) [9, 56] :

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \sum_{v,c} A_{v,c} \phi_c(\vec{r}_e) \phi_v^*(\vec{r}_h) \quad (1.42)$$

En général, l'interaction coulombienne mélange tous les états de toutes les bandes électroniques, mais dans le cas des SWNTs de diamètre modéré ($d < 1.5$ nm), la séparation en énergie entre les VHSs est suffisamment importante pour considérer que les états propres excitoniques sont formés à partir des états des bandes électroniques correspondant à une unique VHS [9, 82]. Les états propres excitoniques peuvent donc être associés spécifiquement à une transition S_{ij} du modèle à un électron présenté dans la section 1.2 et ils s'écrivent sous la forme :

$$\psi_{ij}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \sum_{v_i, c_j} A_{v_i, c_j} \phi_{c_j}(\vec{r}_e) \phi_{v_i}^*(\vec{r}_h) \quad (1.43)$$

Pour obtenir une détermination *ab initio* des coefficients A_{v_i, c_j} il est nécessaire de résoudre une équation de Bethe-Salpeter [67, 83, 84]. Néanmoins il est possible d'obtenir des informations sur les états propres excitoniques sans procéder à cette résolution, grâce à des considérations de symétries. Les symétries deviennent particulièrement visibles en appliquant l'approximation de masse effective (EMA) et l'approximation de la fonction enveloppe qui sont justifiées dans le cas de la fonction d'onde (1.43) [85]. La fonction d'onde approximative s'écrit sous la forme :

$$\psi_{ij}^{EMA}(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = F_\nu(z_e - z_h) \sum_{v_i, c_j} B_{v_i, c_j} \phi_{c_j}(\vec{r}_e) \phi_{v_i}^*(\vec{r}_h) \quad (1.44)$$

La fonction enveloppe F_ν permet d'introduire phénoménologiquement une propriété attendue de la fonction d'onde excitonique, à savoir sa localisation le long de l'axe du SWNT selon la coordonnée relative $z_e - z_h$. L'indice ν représente les niveaux de la série de Rydberg dans l'atome d'hydrogène unidimensionnel [86]. Du point de vue des symétries, la fonction enveloppe est soit paire ($\nu = 0, 2, 4, \dots$), soit impaire ($\nu = 1, 3, 5, \dots$) par rapport à la transformation $z \rightarrow -z$ et elle ne dépend que de z . Elle possède donc une parité bien définie selon la symétrie rotationnelle par rapport à l'axe U et elle est paire selon la

symétrie rotationnelle par rapport à l'axe z . La fonction enveloppe dans un SWNT chiral appartient donc à la représentation irréductible $A_1(0)$ si ν est pair ou à la représentation irréductible $A_2(0)$ si ν est impair. Par exemple, la fonction enveloppe F_0 , à l'origine de la formation des excitons qui concentrent le plus de force d'oscillateur (voir la section 1.4.1), appartient à la représentation irréductible $A_1(0)$.

La fonction d'onde approximative ψ_{ij}^{EMA} possède les mêmes symétries que la fonction d'onde exacte ψ_{ij} [9]. Ainsi, les représentations irréductibles $\mathcal{D}(\psi_{ij})$ auxquelles appartiennent les états excitoniques ψ_{ij} associés à la transition S_{ij} sont données par le produit direct :

$$\mathcal{D}(\psi_{ij}) = \mathcal{D}(F_\nu) \otimes \mathcal{D}(\phi_{c_j}) \otimes \mathcal{D}(\phi_{v_i}) \quad (1.45)$$

En s'appuyant sur l'analyse des symétries des états électroniques présentée dans la section 1.3.3, la relation (1.45) permet de révéler les symétries des états excitoniques. Intéressons-nous aux états excitoniques qui font l'objet de ce travail de thèse, c'est-à-dire à ceux associés à la transition S_{11} dans les SWNTs chiraux. Pour ce type de SWNTs, les deux bandes de conduction impliquées dans la transition S_{11} correspondent à des moments angulaires opposés $\tilde{\mu}$ et $-\tilde{\mu}$ (vérifiant $0 < \tilde{\mu} < N/2$) et possèdent respectivement un extremum (VHS) pour les vecteurs d'onde k et $-k$ (vérifiant $0 < k < \|\vec{t}\|/2$). Les deux états d'électrons de conduction ϕ_{c_1} appartiennent donc aux représentations irréductibles $\mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k)$ et $\mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k)$, tout comme les deux états de trous de valence ϕ_{v_1} (voir la table 1.4 et la figure 1.11). Ainsi, les symétries des états excitoniques de la transition S_{11} avec la fonction enveloppe F_0 sont données par le produit direct (1.45) :

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(\psi_{11}) &= A_1(0) \otimes [\mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k) + \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k)] \otimes [\mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k) + \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k)] \\ &= A_1(0) + A_2(0) + \mathbb{E}_{\tilde{\mu}'}(K) + \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}'}(-K) \end{aligned} \quad (1.46)$$

Grâce à la théorie des groupes, on constate donc que le jeu d'états excitoniques associé au niveau de Rydberg fondamental de la transition S_{11} se compose de quatre états propres.

Le mélange d'états d'électrons de conduction et d'états de trous de valence issus d'une même vallée¹¹ forme les deux excitons qui appartiennent aux représentations irréductibles $A_1(0)$ et $A_2(0)$. Il est à noter que la quantité de mouvement du centre de masse de ces deux excitons intra-vallée est nulle.

Le mélange d'états d'électrons de conduction et d'états de trous de valence entre vallées différentes¹² forme les deux autres excitons, qui appartiennent aux représentations irréductibles $\mathbb{E}_{\tilde{\mu}'}(K)$ et $\mathbb{E}_{-\tilde{\mu}'}(-K)$. Les nombres quantiques excitoniques de vecteur d'onde et de moment cinétique K et $\tilde{\mu}'$ s'identifient respectivement à $2k$ et $2\tilde{\mu}$ si ces deux quantités sont comprises dans les limites du GWV (voir la table 1.2). Dans le cas contraire, K et $\tilde{\mu}'$ correspondent aux valeurs équivalentes à $2k$ et $2\tilde{\mu}$ transposées dans les limites du GWV. Rappelons que le moment cinétique associé au formalisme du GWV n'est pas un « bon » nombre quantique : la valeur de $\tilde{\mu}'$ doit donc être corrigée en conséquence si $2k$ franchit la première zone de Brillouin [56]. Les deux excitons inter-vallée possèdent une quantité de mouvement $\hbar K$ non-nulle. Elle est significative, en particulier par rapport à celle d'un photon.

11. $A_1(0) \otimes \mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k) \otimes \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k) + A_1(0) \otimes \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k) \otimes \mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k)$

12. $A_1(0) \otimes \mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k) \otimes \mathbb{E}_{\tilde{\mu}}(k) + A_1(0) \otimes \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k) \otimes \mathbb{E}_{-\tilde{\mu}}(-k)$

Il est important de souligner que la discussion présentée dans cette section ne tient pas compte du degré de liberté de spin des états électroniques impliqués dans la formation des excitons. En conséquence, les quatre états propres excitoniques mis en évidence dans cette section correspondent aux combinaisons électron-trou de type singulet de spin. Il existe donc également douze états triplets de spin associés au niveau de Rydberg fondamental de la transition S_{11} [87–89]. Les propriétés de symétries des états triplets diffèrent de celles des états singulets et leur étude nécessite de s'appuyer sur le formalisme de groupe double [90]. Toutefois, ces états triplets ne jouent pas un rôle dominant dans la photoluminescence des SWNTs car le couplage spin-orbite est faible dans ces systèmes à base de carbone [91].

1.4.2.2 Règles de sélection des transitions excitoniques

Afin de déterminer les règles de sélection des transitions dipolaires électriques pour les quatre excitons singulets mis en évidence dans la section 1.4.2.1, il faut d'abord remarquer que l'état fondamental¹³ appartient à la représentation irréductible $A_1(0)$ [9]. Dans le cas d'une onde électromagnétique polarisée parallèlement à l'axe du SWNT, le Hamiltonien d'interaction appartient à la représentation irréductible $A_2(0)$ (voir la section 1.3.4). Par conséquent, le produit direct $A_2(0) \otimes A_1(0) = A_2(0)$ montre qu'un seul des quatre excitons singulets de la transition S_{11} est optiquement actif. Il s'agit de l'exciton qui possède la symétrie $A_2(0)$, c'est-à-dire l'exciton intra-vallée dont la quantité de mouvement est nulle et qui est anti-symétrique selon la rotation d'ordre 2 par rapport à l'axe U .

Dans la suite, l'exciton intra-vallée dont le bord de bande appartient à la représentation irréductible $A_2(0)$ sera donc appelé l'exciton brillant et celui dont le bord de bande appartient à la représentation irréductible $A_1(0)$ sera appelé l'exciton noir. Les deux excitons inter-vallée seront appelés excitons KK'.

1.4.2.3 Répartition en énergie des excitons

Nous avons vu précédemment que l'examen des symétries des SWNTs renseigne sur le nombre d'états excitoniques et révèle s'ils sont optiquement actifs ou non, mais ne fournit pas d'information sur leurs énergies.

Plusieurs travaux basés sur la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter [67,92,93] ou sur d'autres approches théoriques [10,94], prédisent une levée de dégénérescence partielle des quatre états excitoniques singulets mis en évidence dans la section 1.4.2.1. Les deux excitons KK' sont dégénérés et leur énergie est supérieure à celle de l'exciton brillant. Ce dernier est lui-même d'énergie supérieure à l'exciton noir qui est donc l'exciton singulet de plus basse énergie. Cette double levée de dégénérescence provient de la contribution inter-vallée de l'interaction coulombienne [10,67,78].

La répartition des niveaux d'énergie de ces quatre excitons est illustrée par la figure 1.13. La dispersion des bandes excitoniques représentées sur cette figure est calculée pour un SWNT (9,4) selon le modèle proposé par Perebeinos et *al.* [92] qui consiste à résoudre l'équation de Bethe-Salpeter à partir des résultats du modèle de liaisons fortes avec $t = 3.0$ eV et pour un milieu caractérisé par une constante diélectrique $\epsilon = 2$.

13. L'état fondamental est l'état qui correspond à l'absence d'exciton.

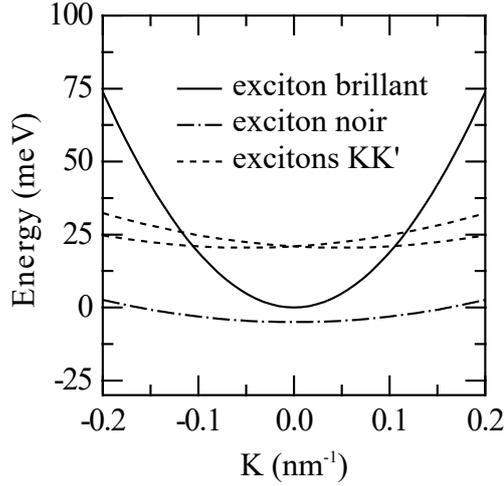


Figure 1.13 – *Dispersions des quatre états excitoniques singulets d'un SWNT (9,4) reproduites à partir de la référence [95].*

Les excitons optiquement inactifs, c'est-à-dire les excitons KK' et l'exciton noir, ont tous une masse effective similaire. Au contraire, l'exciton brillant présente une dispersion qui se distingue nettement des trois autres car elle correspond à une masse effective un ordre de grandeur inférieure. Cette différence provient de l'interaction coulombienne d'échange qui introduit une contribution logarithmique dans la dispersion de l'exciton brillant [92, 95].

Les excitons KK' sont optiquement inactifs car ils portent un moment angulaire non nul, mais ils peuvent néanmoins être explorés par des techniques de spectroscopie optique en étudiant des transitions assistées par des modes de phonons. L'ordre des niveaux d'énergie des excitons KK' et de l'exciton brillant a ainsi été largement validé expérimentalement [87, 96–99].

Plusieurs travaux expérimentaux rapportés dans la littérature confirment également l'ordre des niveaux d'énergie de l'exciton noir et de l'exciton brillant (voir la figure 3.24). Certains reposent sur une mesure directe de l'éclatement en énergie entre ces deux excitons à partir de spectres de magnéto-photoluminescence. En présence d'un flux magnétique à travers la section du SWNT, la raie de recombinaison de l'exciton noir apparaît en effet dans le spectre de photoluminescence car celui-ci acquiert de la force d'oscillateur par couplage avec l'exciton brillant. L'origine et les conséquences de ce couplage magnétique font l'objet de la section suivante.

1.5 Effet Aharonov-Bohm

1.5.1 Description générale

L'électrodynamique classique permet de prédire le mouvements des particules chargées en modélisant leur action à distance par des champs vectoriels, à savoir le champ électrique \vec{E} et le champ magnétique \vec{B} . Le lien entre la distribution de particules et les

champs est décrit par les équations de Maxwell, tandis que le lien entre les champs et la force ressentie par les particules est décrit par la force de Lorentz.

Historiquement, le développement de ce formalisme s'est accompagné de l'apparition progressive de la notion de potentiel scalaire V et de potentiel vecteur \vec{A} . Ils sont définis comme des champs dont dérivent le champ électrique et le champ magnétique :

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \wedge \vec{A} \quad (1.47)$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A} \quad (1.48)$$

A cette époque, vers la fin du XIX^e siècle, les potentiels V et \vec{A} étaient interprétés comme des auxiliaires de calcul dépourvus de sens physique et les champs \vec{E} et \vec{B} comme les grandeurs fondamentales de l'électrodynamique. D'une part, toutes les équations fondamentales peuvent être exprimées directement à partir des champs sans avoir recours explicitement aux potentiels. D'autre part, les potentiels ne sont pas définis de manière unique ce qui amène à réaliser un choix arbitraire, appelé choix de jauge.

En mécanique quantique, en revanche, les potentiels ne peuvent pas être éliminés des équations fondamentales. L'avènement de la mécanique quantique n'a pas bouleversé pour autant l'interprétation du rôle des potentiels. En effet, dans cette théorie, les équations et les quantités physiques sont des invariants de jauge. Cette propriété laisse penser que les potentiels n'ont pas de signification physique propre au delà de celle du champ électrique et du champ magnétique.

C'est en 1959 que la question du rôle des potentiels dans la théorie quantique est traitée par Yakir Aharonov et David Bohm [100]. Ils proposent deux expériences de pensée visant à démontrer respectivement l'influence du potentiel scalaire V et l'influence du potentiel vecteur \vec{A} dans des régions vides de champs. Dans la suite, nous allons présenter l'expérience qui montre le rôle du potentiel vecteur.

Le principe de cette expérience, schématisée par la figure 1.14, peut être interprété comme une variante de l'expérience de diffraction électronique par des fentes de Young présentée en 1965 par Richard Feynman [101]. L'expérience de Feynman met en évidence un phénomène d'interférence analogue à celui qui se manifeste avec une source de lumière monochromatique, c'est-à-dire la modulation spatiale en forme de franges des impacts électroniques sur un écran d'observation placé derrière les fentes. Cette expérience à visée pédagogique illustre la dualité onde-corpuscule prédite par Louis de Broglie en 1923 et démontrée par un grand nombre de résultats expérimentaux dont le premier date de 1927 [102]. Cependant, l'expérience décrite par Feynman est longtemps restée une expérience de pensée avant d'être réalisée près d'un demi-siècle plus tard [103].

Dans la variante d'Aharonov et Bohm, un solénoïde parcouru par un courant stationnaire I qui génère un champ magnétique statique \vec{B} est ajouté entre les fentes. Afin de simplifier la discussion, on considère que le solénoïde est infiniment long et infiniment fin, c'est-à-dire que le champ magnétique est nul en tout point de l'espace à l'exception de l'axe du solénoïde. Les électrons issus de la source évoluent donc dans un espace vide de tout champ électromagnétique, mais sous l'influence d'un potentiel vecteur statique \vec{A} .

En supposant que les électrons sont indépendants¹⁴, le résultat de l'expérience est

14. D'un point de vue expérimental, une source d'électron suffisamment atténuée permet de remplir

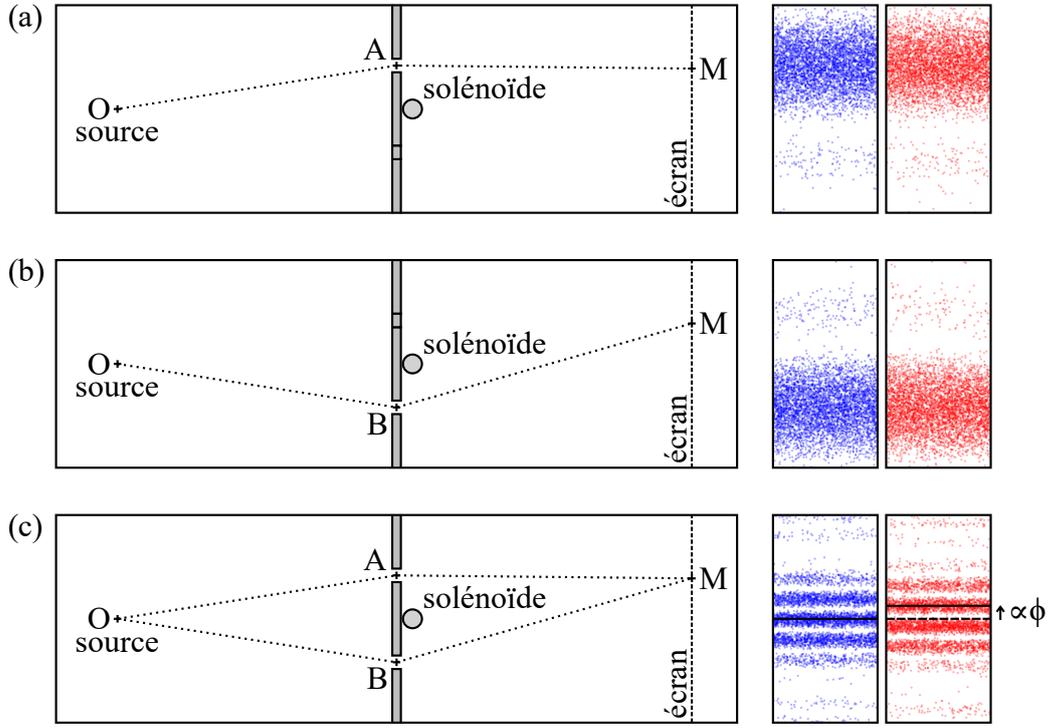


Figure 1.14 – Schéma de principe d’une expérience qui met en évidence l’effet Aharonov-Bohm. Les zones en gris représentent les régions de l’espace inaccessibles aux électrons et constituent ainsi les conditions aux limites que doit satisfaire la fonction d’onde électronique. Les résultats en bleu représentent la distribution des impacts électroniques sur l’écran d’observation en l’absence de flux magnétique dans le solénoïde (expérience classique des fentes de Young). Dans les situations (a) et (b), c’est-à-dire avec une fente unique, les impacts forment une figure de diffraction. Dans la situation (c), c’est-à-dire avec deux fentes, les impacts forment une figure de diffraction modulée par des franges d’interférence. Les résultats en rouge représentent la distribution des impacts électroniques sur l’écran d’observation en présence d’un flux magnétique ϕ dans le solénoïde (expérience Aharonov-Bohm). Le potentiel vecteur n’a pas d’incidence sur le résultat dans les situations (a) et (b). En revanche, il se manifeste par une translation des franges d’interférence dans la situation (c).

gouverné par le hamiltonien H qui décrit un électron plongé dans le potentiel vecteur \vec{A} . La distribution des impacts électroniques sur l’écran est déterminée par l’état propre du Hamiltonien qui remplit les conditions aux limites traduisant la présence des fentes. Dans cette expérience, le Hamiltonien correspond uniquement à l’énergie cinétique non-relativiste $m\vec{v}^2/2$ de l’électron car son énergie potentielle est nulle. Rappelons qu’en présence d’un potentiel vecteur, l’impulsion généralisée $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ ne s’identifie plus à la quantité de mouvement $m\vec{v}$, mais elle prend la forme suivante [104–106] :

$$\vec{p} = m\vec{v} - e\vec{A} \quad (1.49)$$

En présence d’un potentiel vecteur non nul, l’observable vitesse \vec{v} ne coïncide donc pas avec l’observable \vec{p}/m mais avec l’observable $(\vec{p} + e\vec{A})/m$. Le Hamiltonien électronique qui traduit l’expérience de la figure 1.14 s’écrit donc :

$$H = \frac{(i\hbar\vec{\nabla} - e\vec{A})^2}{2m} \quad (1.50)$$

cette condition [103].

Supposons que ψ_0 soit solution de l'équation de Schrödinger avec le Hamiltonien H lorsque $\vec{A} = \vec{0}$. On peut alors montrer que les fonctions d'onde de la forme $\psi_0 e^{iS/\hbar}$ où S est un champ scalaire qui vérifie en tout point extérieur au solénoïde la relation $\vec{\nabla} S = -e\vec{A}$ sont des solutions lorsque $\vec{A} \neq \vec{0}$. En effet :

$$H(\psi_0 e^{iS/\hbar}) = -\frac{\hbar^2 \Delta \psi_0}{2m} e^{iS/\hbar} = i\hbar \frac{\partial \psi_0}{\partial t} e^{iS/\hbar} = i\hbar \frac{\partial (\psi_0 e^{iS/\hbar})}{\partial t} \quad (1.51)$$

Dans la situation (c) représentée sur la figure 1.14, la présence des deux fentes A et B est une condition aux limites que doit satisfaire la solution. Cette condition aux limites peut être décomposée en deux contributions correspondant respectivement aux situations (a) et (b). Dans la situation (a), la fente A est ouverte et la fente B est fermée. Dans la situation (b) au contraire, la fente B est ouverte et la fente A est fermée. Par principe de superposition, la solution de l'expérience (c) peut être exprimée sous la forme de la combinaison linéaire $\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_A + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_B$ de la solution ψ_A de la situation (a) et de la solution ψ_B de la situation (b). D'après la conclusion de la démonstration (1.51), l'amplitude de probabilité de présence électronique dans la situation réelle est donc de la forme :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{A0} e^{iS_A/\hbar} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{B0} e^{iS_B/\hbar} \quad (1.52)$$

où ψ_{A0} (respectivement ψ_{B0}) désigne la solution de l'équation de Schrödinger pour $\vec{A} = \vec{0}$ avec la condition aux limites traduisant la situation (a) (respectivement (b)). La grandeur physique observable pour laquelle nous cherchons à déterminer l'effet du potentiel vecteur est la densité de probabilité de présence électronique $|\psi|^2$:

$$|\psi|^2 = \frac{1}{2} |\psi_{A0}|^2 + \frac{1}{2} |\psi_{B0}|^2 + \underbrace{\text{Re} [\psi_{A0} \psi_{B0}^* e^{i(S_A - S_B)/\hbar}]}_{\text{terme d'interférence}} \quad (1.53)$$

La présence du facteur de phase $e^{i(S_A - S_B)/\hbar}$ montre que le terme d'interférence classique des fentes de Young est modifié par le potentiel vecteur \vec{A} . En un point M quelconque de l'écran, la différence de phase $\delta = (S_A - S_B)/\hbar$ est proportionnelle à la circulation du potentiel vecteur sur le chemin fermé OAMBO. En effet :

$$\delta = \frac{1}{\hbar} \left(\int_{\text{OAM}} \vec{\nabla} S_A \cdot d\vec{r} - \int_{\text{OBM}} \vec{\nabla} S_B \cdot d\vec{r} \right) = -\frac{e}{\hbar} \oint_{\text{OAMBO}} \vec{A} \cdot d\vec{r} \quad (1.54)$$

D'après le théorème de Stokes, la circulation du potentiel vecteur sur ce chemin fermé s'identifie au flux du champ magnétique à travers la surface qu'il délimite. Quelque soit la position du point M sur l'écran, le flux du champ magnétique à travers cette surface correspond au flux ϕ du champ magnétique dans le solénoïde. La modification de la figure d'interférence correspond donc à une simple translation des franges dans la direction perpendiculaire aux fentes d'une quantité proportionnelle à $\delta = -e\phi/\hbar$ (voir figure 1.14). Plusieurs vérifications de cette prédiction théorique ont été réalisées à partir de diverses conceptions expérimentales [107–109].

1.5.2 Cas des SWNTs

1.5.2.1 Modification de l'énergie de bande interdite

Une onde stationnaire peut s'établir le long de la circonférence d'un SWNT à condition qu'elle interfère constructivement avec elle même. Cette condition est remplie lorsque la

phase δ_C accumulée sur la circonférence est de la forme :

$$\delta_C = 2\pi\mu, \quad \mu = -N/2 + 1, \dots, 0, 1, \dots, N/2 \quad (1.55)$$

Lorsque la phase accumulée ne comporte que le terme de propagation, c'est-à-dire lorsque $\delta_C = k_\perp \|\vec{C}\|$, la condition de quantification de k_\perp est exprimée par la relation :

$$k_\perp = \mu \|\vec{c}\| \quad (1.56)$$

Lorsque le SWNT est plongé dans un champ magnétique, un déphasage s'ajoute au terme de propagation par effet Aharonov-Bohm. Nous avons vu dans la section 1.5.1 que le déphasage Aharonov-Bohm est proportionnel à la circulation du potentiel vecteur le long de la circonférence, c'est à dire au flux ϕ du champ magnétique à travers la section du SWNT. Pour une onde électronique, la phase totale accumulée sur la circonférence s'écrit $\delta_C = k_\perp \|\vec{C}\| - e\phi/\hbar$. La condition de quantification de k_\perp en présence d'un flux magnétique est donc donnée par :

$$k_\perp = \left(\mu + \frac{\phi}{\phi_0} \right) \|\vec{c}\| \quad (1.57)$$

où $\phi_0 = h/e$ désigne le quantum de flux magnétique [110, 111]. En comparant les relations (1.56) et (1.57), on constate que l'effet Aharonov-Bohm se manifeste dans l'espace réciproque par la translation des lignes de coupe de vecteur $\vec{u} = (\phi/\phi_0) \vec{c}$ représenté sur la figure 1.15. L'effet Aharonov-Bohm entraîne donc une modification de la structure de bande électronique. Par ailleurs, la translation des lignes de coupe est une transformation qui lève la dégénérescence inter-vallée. L'effet Aharonov-Bohm brise donc la symétrie par renversement du temps des SWNTs, c'est-à-dire la symétrie par rapport à l'axe U .

L'effet Aharonov-Bohm présente un comportement périodique par rapport à ϕ dont la période vaut ϕ_0 car la translation d'un multiple du vecteur \vec{c} laisse les lignes de coupe invariantes. La figure 1.15 montre que l'effet Aharonov Bohm peut donner lieu à une transition semiconductrice chez les SWNTs métalliques ($0 < \phi < \phi_0$) ou à une transition métallique chez les SWNTs semiconducteurs ($\phi = \phi_0/3$ ou $\phi = 2\phi_0/3$) [110].

Dans le cas des SWNTs semiconducteurs, une différence d'énergie Δ_{AB} apparaît entre les bandes interdites de chaque vallée. Dans le régime de flux magnétique $\phi \leq \phi_0/6$, la différence Δ_{AB} est répartie de manière symétrique entre les deux vallées par rapport à la bande interdite naturelle E_g . Autrement dit, la bande interdite diminue dans l'une des deux vallées et augmente dans l'autre par la même quantité $\Delta_{AB}/2 = \sqrt{3}ta\|\vec{u}\|$. La quantité Δ_{AB} , proportionnelle au flux magnétique, s'exprime aussi sous la forme :

$$\Delta_{AB} = 6 \frac{\phi}{\phi_0} E_g \quad (1.58)$$

où $E_g = 2ta/\sqrt{3}d_t$ désigne l'énergie de la bande interdite naturelle des SWNTs semiconducteurs (voir la section 1.2.3). La figure 1.16 illustre le comportement des bandes interdites dans le cas d'un SWNT semiconducteur de type I.

1.5.2.2 Couplage entre l'exciton noir et l'exciton brillant

En présence d'un champ magnétique, la symétrie par renversement du temps des SWNTs est brisée à cause de l'effet Aharonov-Bohm. Nous avons vu dans la section pré-

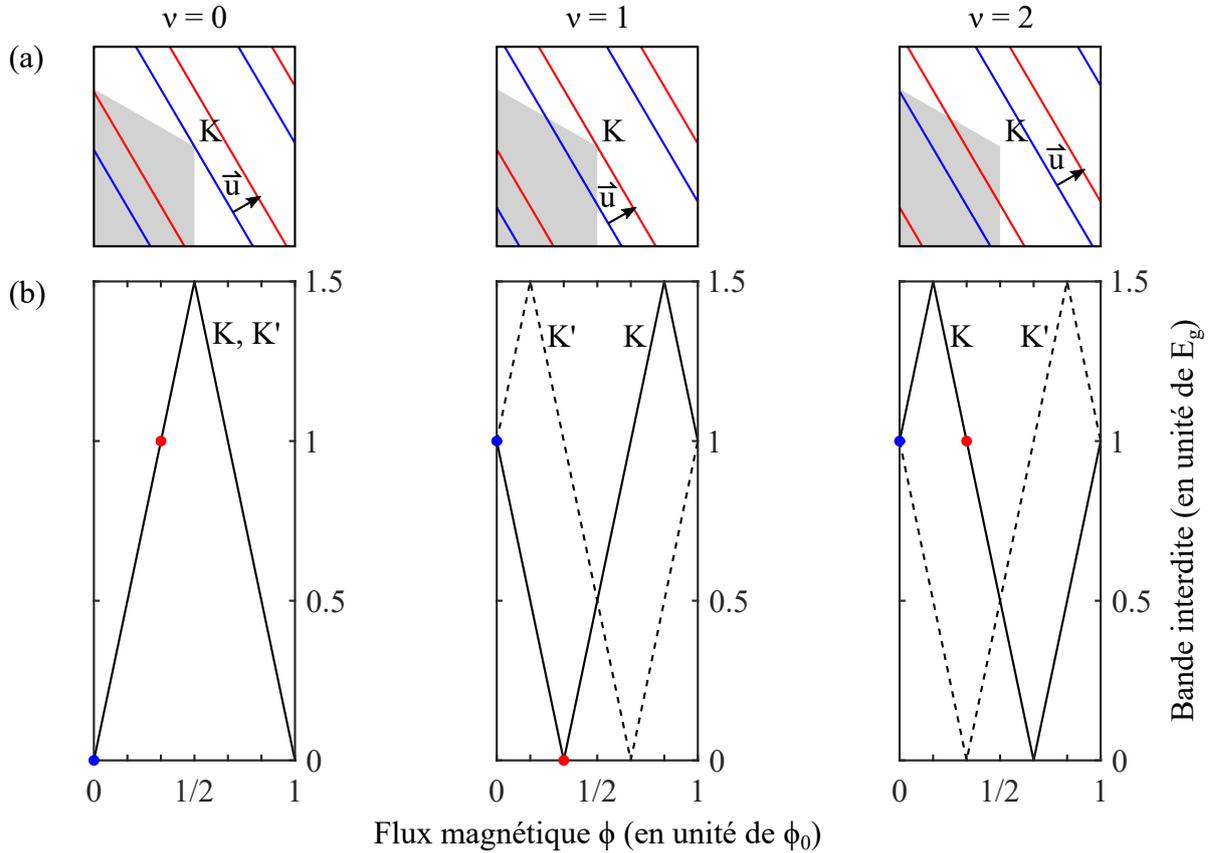


Figure 1.15 – Modification des lignes de coupe et de la bande interdite des SWNTs par effet Aharonov-Bohm. (a) Lignes de coupe à proximité du point K lorsque $\phi = 0$ (en bleu) et lorsque $\phi = \phi_0/3$ (en rouge) dans le cas d'un SWNT métallique ($\nu = 0$) et dans le cas de SWNTs semiconducteurs ($\nu = 1, 2$). (b) Bandes interdites en fonction du flux magnétique dans la vallée du point K et dans la vallée du point K'. Les bandes interdites sont calculées selon l'approximation de dispersion linéaire (1.24).

cédente que cette rupture de symétrie se traduit par un déplacement en énergie des bandes électroniques. En s'appuyant sur ce résultat, nous allons à présent étudier l'influence de l'effet Aharonov-Bohm sur les quatre états excitoniques singulets de la transition S_{11} .

On peut d'abord remarquer que les deux excitons KK' ne sont pas affectés par l'effet Aharonov-Bohm. En effet, l'énergie de ces deux excitons inter-vallée est indépendante du flux magnétique car les déplacements des bandes électroniques dans les vallées K et K' se compensent.

Concernant les excitons intra-vallée, rappelons que l'interaction coulombienne mélange l'exciton constitué d'un électron et d'un trou issus de la vallée K avec celui constitué d'un électron et d'un trou issus de la vallée K' pour former l'exciton noir et l'exciton brillant. L'exciton noir correspond à la combinaison paire selon la symétrie par rapport à l'axe U et l'exciton brillant correspond à la combinaison impaire :

$$|d\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|K\rangle - |K'\rangle) \quad (1.59)$$

$$|b\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|K\rangle + |K'\rangle) \quad (1.60)$$

où $|b\rangle$, $|d\rangle$, $|K\rangle$ et $|K'\rangle$ désignent respectivement l'état brillant, l'état noir, l'état excitonique intra-vallée de la vallée K et l'état excitonique intra-vallée de la vallée K'.

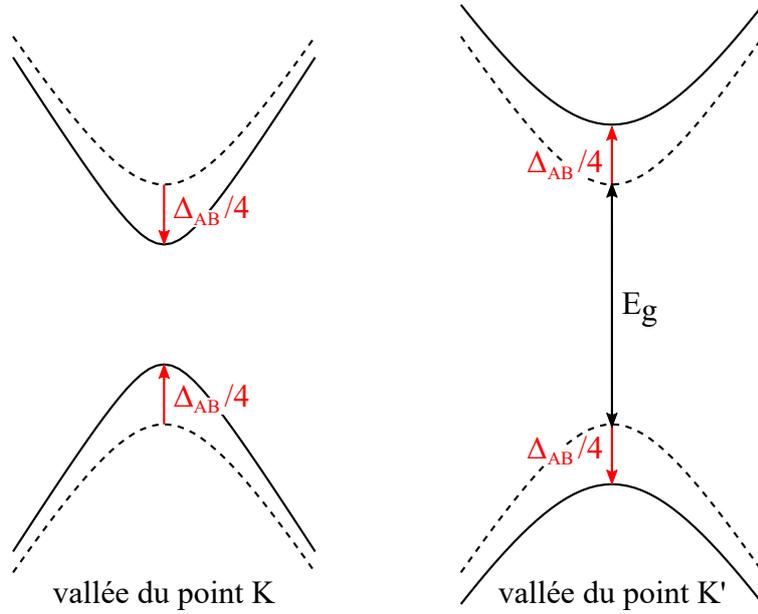


Figure 1.16 – Effet Aharonov-Bohm dans la limite de faible flux magnétique pour les SWNTs semiconducteurs de type I. Les lignes en traits discontinus représentent la position des bandes lorsque $\phi = 0$ et les lignes en traits pleins représentent la position des bandes lorsque $\phi = \phi_0/6$. L'effet Aharonov-Bohm pour les SWNTs semiconducteurs de type II est obtenu en inversant le rôle des deux vallées.

Un modèle simple à deux niveaux permet de prédire le comportement de l'exciton noir et de l'exciton brillant sous l'influence de l'effet Aharonov-Bohm [95,112]. Le Hamiltonien du système à deux niveaux en présence de champ magnétique peut s'écrire dans la base des excitons intra-vallée purs $|K\rangle$ et $|K'\rangle$:

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 \mp \Delta_{AB}/2 & \Delta_0/2 \\ \Delta_0/2 & \varepsilon_0 \pm \Delta_{AB}/2 \end{pmatrix} \begin{matrix} |K\rangle \\ |K'\rangle \end{matrix} \quad (1.61)$$

où Δ_0 représente l'énergie d'interaction entre excitons $|K\rangle$ et $|K'\rangle$ et où ε_0 représente l'énergie de ces deux excitons. Le signe appliqué à la quantité Δ_{AB} dépend du sens du flux magnétique et du type de SWNT semiconducteur. En transposant ce Hamiltonien dans la base des excitons $|b\rangle$ et $|d\rangle$ on constate que Δ_0 correspond à l'éclatement en énergie de ces excitons et que le déplacement Aharonov-Bohm Δ_{AB} traduit un couplage entre ces excitons :

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_0 - \Delta_0/2 & \pm \Delta_{AB}/2 \\ \pm \Delta_{AB}/2 & \varepsilon_0 + \Delta_0/2 \end{pmatrix} \begin{matrix} |d\rangle \\ |b\rangle \end{matrix} \quad (1.62)$$

En présence de champ magnétique ($\Delta_{AB} \neq 0$), les états propres du Hamiltonien H ne coïncident plus avec l'état noir $|d\rangle$ et l'état brillant $|b\rangle$ mais avec deux états $|x\rangle$ et $|y\rangle$ d'énergie $\varepsilon_{x,y} = \varepsilon_0 \mp \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_{AB}^2}/2$. Ainsi, l'éclatement en énergie Δ entre les deux excitons intra-vallée en présence de champ magnétique est donnée par :

$$\Delta = \sqrt{\Delta_0^2 + \Delta_{AB}^2} \quad (1.63)$$

Cet éclatement en énergie s'identifie à Δ_0 en l'absence de champ magnétique et il augmente progressivement avec ce dernier jusqu'à tendre vers la quantité Δ_{AB} et devenir ainsi proportionnel au flux magnétique (voir la figure 1.17).

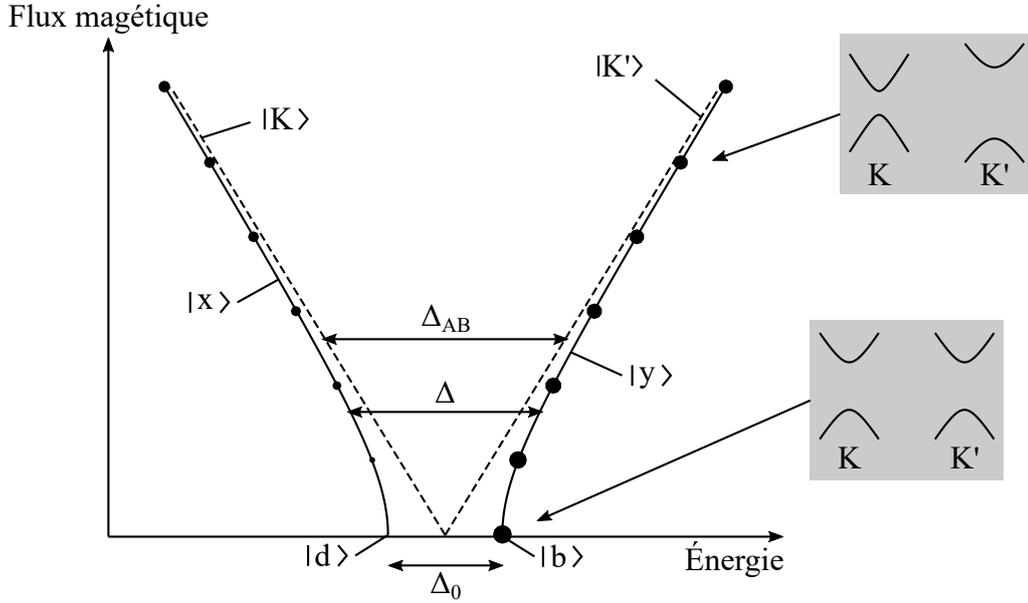


Figure 1.17 – Diagramme d'énergie et de force d'oscillateur des excitons en fonction du flux magnétique. Les lignes continues représentent l'évolution en énergie des deux états intra-vallée $|x\rangle$ et $|y\rangle$ et les lignes discontinues celle des deux états intra-vallée en l'absence d'interaction Δ_0 . Les forces d'oscillateur sont matérialisées par l'aire des disques noirs.

Les deux états intra-vallée $|x\rangle$ et $|y\rangle$ peuvent s'écrire comme une combinaison linéaire de l'état noir $|d\rangle$ et de l'état brillant $|b\rangle$:

$$|x\rangle = \alpha |d\rangle - \beta |b\rangle \quad (1.64)$$

$$|y\rangle = \beta |d\rangle + \alpha |b\rangle \quad (1.65)$$

où $\alpha^2 = (\Delta + \Delta_0) / (2\Delta)$ et $\beta^2 = (\Delta - \Delta_0) / (2\Delta)$. Il est à noter que la force d'oscillateur des excitons intra-vallée en présence de champ magnétique provient uniquement de leur composante en $|b\rangle$ car l'exciton noir $|d\rangle$ est optiquement inactif. Les relations (1.64) et (1.65) montrent respectivement que la force d'oscillateur de l'exciton $|x\rangle$ est proportionnelle à β^2 et que celle de l'exciton $|y\rangle$ est proportionnelle à α^2 . Le couplage Aharonov-Bohm entraîne donc un transfert de force d'oscillateur de l'exciton $|y\rangle$ vers l'exciton $|x\rangle$ qui sature à fort champ magnétique vers une répartition égalitaire de la force d'oscillateur. Ainsi, l'exciton $|x\rangle$, qui s'identifie à l'état noir $|d\rangle$ en champ nul, acquiert progressivement de la force d'oscillateur lorsque le flux magnétique augmente. Les forces d'oscillateur sont matérialisées sur la figure 1.17 par l'aire des disques noirs.

Le modèle à deux niveaux présenté dans cette partie permet également d'explorer l'effet du couplage Aharonov-Bohm sur la masse effective des excitons [95, 112]. Les valeurs propres ε_x et ε_y du Hamiltonien H qui décrit les excitons intra-vallée de bord de bande ($K = 0$) peuvent être généralisées pour toute la bande excitonique. La dispersion excitonique en présence de flux Aharonov-Bohm est donc donnée par :

$$\varepsilon_{x,y}(K) = \frac{1}{2} \left[\varepsilon_d(K) + \varepsilon_b(K) \mp \sqrt{[\varepsilon_b(K) - \varepsilon_d(K)]^2 + \Delta_{AB}^2} \right] \quad (1.66)$$

où $\varepsilon_d(K)$ et $\varepsilon_b(K)$ représentent respectivement les dispersions de l'état noir et de l'état brillant en l'absence de champ magnétique (voir la section 1.4.2.3). La figure 1.18 représente les dispersions $\varepsilon_d(K)$ et $\varepsilon_b(K)$ d'un SWNT (9,4) et les dispersions $\varepsilon_x(K)$ et $\varepsilon_y(K)$

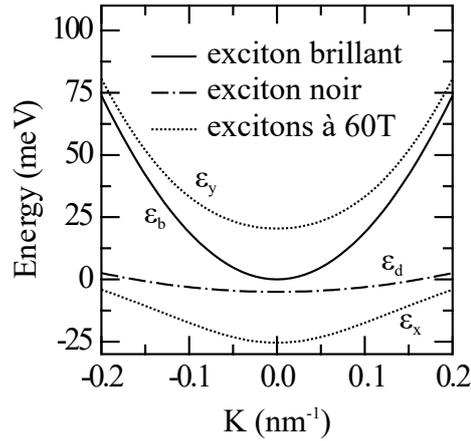


Figure 1.18 – Dispersions des deux états excitoniques singulets de plus basse énergie d'un SWNT (9,4) à 0 T et à 60 T, reproduites à partir de la référence [95].

de ce même SWNT à 60T [95]. On constate que la différence de masse effective entre les deux excitons intra-vallée s'estompe avec le champ magnétique. D'un point de vue quantitatif, les masses effectives m_x^* et m_y^* des excitons $|x\rangle$ et $|y\rangle$ peuvent s'écrire en fonction des masses effectives m_d^* et m_b^* des excitons noir et brillant [95] :

$$\frac{1}{m_x^*} = \frac{\alpha^2}{m_d^*} + \frac{\beta^2}{m_b^*} \quad (1.67)$$

$$\frac{1}{m_y^*} = \frac{\alpha^2}{m_b^*} + \frac{\beta^2}{m_d^*} \quad (1.68)$$

Ces relations, obtenues au premier ordre en K^2 à partir des dispersions (1.66), montrent que sous l'influence d'un champ magnétique important les masses effectives des deux excitons intra-vallée s'approchent d'une même valeur $m^* = 2m_d^*m_b^*/(m_d^* - m_b^*) \approx 2m_b^*$.

D'après ce modèle, la signature excitonique du couplage Aharonov-Bohm se manifeste donc par un déplacement symétrique des deux niveaux excitoniques intra-vallée et une redistribution de force d'oscillateur et de masse effective entre ces deux excitons. Ces effets ont en parti été explorés expérimentalement. En particulier, le transfert de force d'oscillateur vers l'exciton noir et la dépendance avec le champ magnétique de l'éclatement en énergie des excitons intra-vallée ont été observés dans différentes conditions expérimentales [12, 113, 114]. Toutefois, l'étude expérimentale de l'effet Aharonov-Bohm dans les SWNTs peut encore être approfondie et elle peut par ailleurs être employée pour révéler des informations plus générales sur les propriétés photophysiques de ces nano-objets. Dans ce travail de thèse, nous avons étudié la photoluminescence de SWNTs uniques pour différentes intensités de couplage Aharonov-Bohm, à la fois dans le domaine spectral et dans le domaine temporel. La complémentarité de ces deux résultats, obtenus avec un même objet individuel, permet de fournir de nouvelles informations quantitatives sur la dynamique de relaxation des excitons intra-vallée.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les propriétés optiques des SWNTs en portant l'accent sur les aspects nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux qui seront présentés dans le chapitre 3.

Nous avons présenté la structure fine excitonique de bord de bande des SWNTs semi-conducteurs chiraux, qui est constituée de quatre états singulets. L'exciton de plus basse énergie, appelé exciton noir, est optiquement inactif car il est pair par rapport à l'axe du SWNT. Au contraire, le deuxième exciton de plus basse énergie, appelé exciton brillant, est impair par rapport à l'axe du SWNT, ce qui lui confère de la force d'oscillateur. Les deux autres excitons d'énergie supérieure, appelés excitons KK' , sont dégénérés. Contrairement à l'exciton noir et à l'exciton brillant, ils possèdent un moment cinétique et une quantité de mouvement non nuls, ce qui signifie que les transitions radiatives doivent être assistées par des modes de phonons.

Nous avons également décrit l'influence d'un champ magnétique sur la structure fine excitonique. L'effet Aharonov-Bohm provoque un couplage entre l'exciton noir et l'exciton brillant qui est proportionnel au flux magnétique qui traverse le SWNT. Ce couplage se traduit par un déplacement symétrique des deux niveaux excitoniques noir et brillant et une redistribution de force d'oscillateur et de masse effective entre ces deux excitons. L'effet Aharonov Bohm modifie ainsi les caractéristiques de la photoluminescence des SWNTs, à la fois dans le domaine spectral et dans le domaine temporel.

Dans le chapitre 3, nous présenterons l'évolution avec le champ magnétique du spectre et du déclin de photoluminescence de SWNTs individuels. Nous interpréterons ces résultats expérimentaux à partir d'un modèle qui est basé sur les équations de taux d'un système à deux niveaux couplés constitué de l'état noir et de l'état brillant et qui s'appuie sur les parités excitoniques pour rendre compte de la relaxation interne entre les deux niveaux.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales mises en œuvre dans ce travail afin d'étudier les propriétés magnéto-optiques intrinsèques des SWNTs semiconducteurs. Le chapitre commence par une description de la méthode de préparation des échantillons de SWNTs suspendus. Ce type de SWNTs constitue jusqu'à présent la réalisation la plus fidèle de l'objet théorique idéal, en comparaison par exemple à des SWNTs encapsulés en micelles [17–20]. Ensuite est décrit le système de microscopie confocale qui permet d'étudier les SWNTs à l'échelle individuelle, à la température de l'hélium liquide et sous champ magnétique jusqu'à 7 T. Pour terminer, les dispositifs spectroscopiques utilisés pour mesurer le spectre et le déclin de photoluminescence de SWNTs individuels sont présentés ainsi que des informations sur leurs caractéristiques en terme de résolution, de plage spectrale de détection et de rendement quantique.

2.1 Échantillons de SWNTs

Dans ce travail, nous avons étudié des SWNTs suspendus. Pour réaliser de tels échantillons, les SWNTs sont directement synthétisés sur un substrat de SiO_2 structuré avec des sillons rectilignes. Ces motifs, obtenus par lithographie à faisceau d'électrons, ont une profondeur de l'ordre de 500 nm. Ils sont répartis en dix régions qui correspondent chacune à une largeur de sillons différente. Les largeurs s'échelonnent de 350 nm à 10 μm . Les SWNTs étudiés dans ce travail sont suspendus au dessus de sillons de 600 nm, 800 nm ou 1 μm de large (voir figure 2.1). La dimension totale du substrat est de 5 mm par 5 mm (voir figure 2.3).

Les SWNTs sont synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseur à partir de précurseur alcoolique (ACCVD) [22, 115, 116]. Le principe de cette méthode consiste à activer par énergie thermique et à l'aide de catalyseurs, des processus réactionnels entre un précurseur alcoolique en phase gazeuse et un substrat pour former des SWNTs. Le précurseur, qui constitue la source de carbone, est une vapeur d'éthanol. Les catalyseurs (acétate de fer et acétate de cobalt) sont dispersés dans une poudre de zeolite (Y-type zeolite de Zeolyst International). La réaction est réalisée dans un four préchauffé à 800 °C par injection d'éthanol à température ambiante et à 2.4 kPa pendant 2 min.

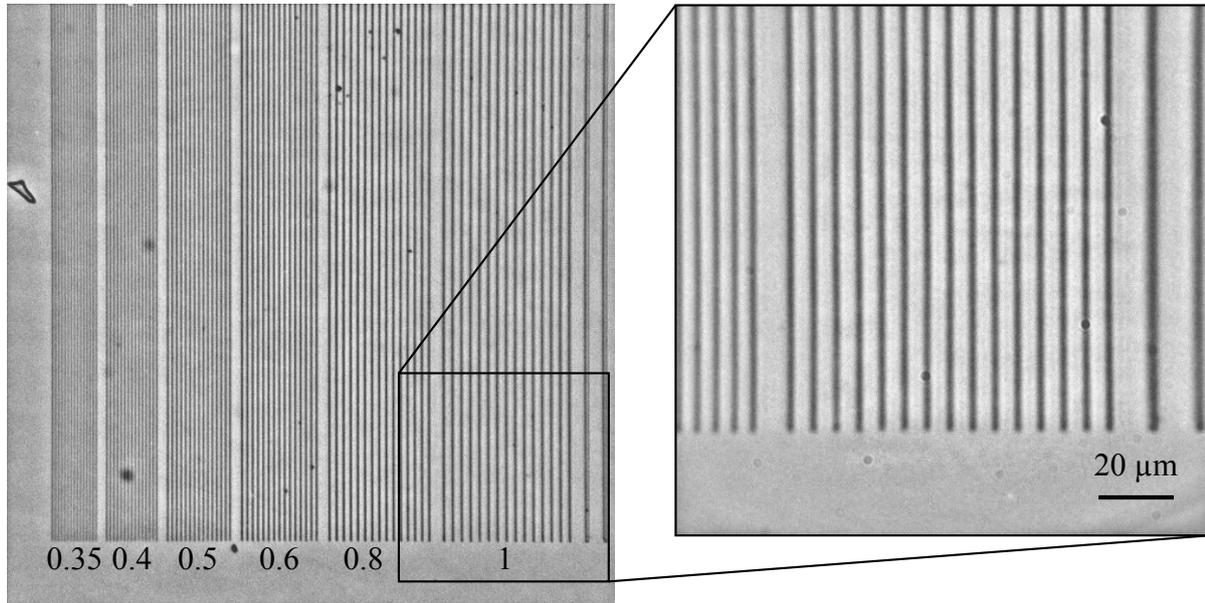


Figure 2.1 – Image de transmission en champ clair des motifs lithographiés. Chaque région est constituée de 15 sillons dont la largeur est indiquée en bas de l'image (en micron).

2.2 Dispositif cryogénique de microscopie optique sous champ magnétique

L'investigation des propriétés photophysiques des SWNTs semiconducteurs à l'échelle de l'objet individuel a été réalisée au moyen d'un dispositif de microscopie optique confocale. Il est intégré à un cryostat opérationnel de la température ambiante jusqu'à 1.4 K qui délivre un champ magnétique continu pouvant atteindre 7 T.

2.2.1 Cryostat magnétique

Le cryostat, schématisé en figure 2.2, est un exemplaire personnalisé du modèle Spectromag de la société Oxford Instruments. Il s'agit d'un cryostat à hélium liquide avec cinq accès optique et deux bobines supraconductrices.

Son principe de fonctionnement repose sur le pompage primaire d'une chambre alimentée par un réservoir d'hélium liquide de 20 L *via* un capillaire. L'échantillon placé dans cette chambre peut être refroidi de deux façons différentes. La première configuration de travail consiste à fermer le capillaire après remplissage de la chambre pour atteindre la transition superfluide. L'échantillon ainsi immergé dans l'hélium superfluide est soumis à une température pouvant atteindre 1.4 K. Dans l'autre configuration, qui est celle employée dans ce travail, l'échantillon est refroidi par la circulation de gaz d'hélium froid dans la chambre jusqu'à environ 2 K. L'asservissement de la température est doublement assuré par un pointeau contrôlant le débit d'hélium et par une résistance chauffante grâce à une sonde de température situé au fond de la chambre.

Le réservoir d'hélium liquide et la chambre sont isolés de l'extérieur par une enceinte à vide afin de limiter les échanges conductifs et convectifs de chaleur. Préalablement

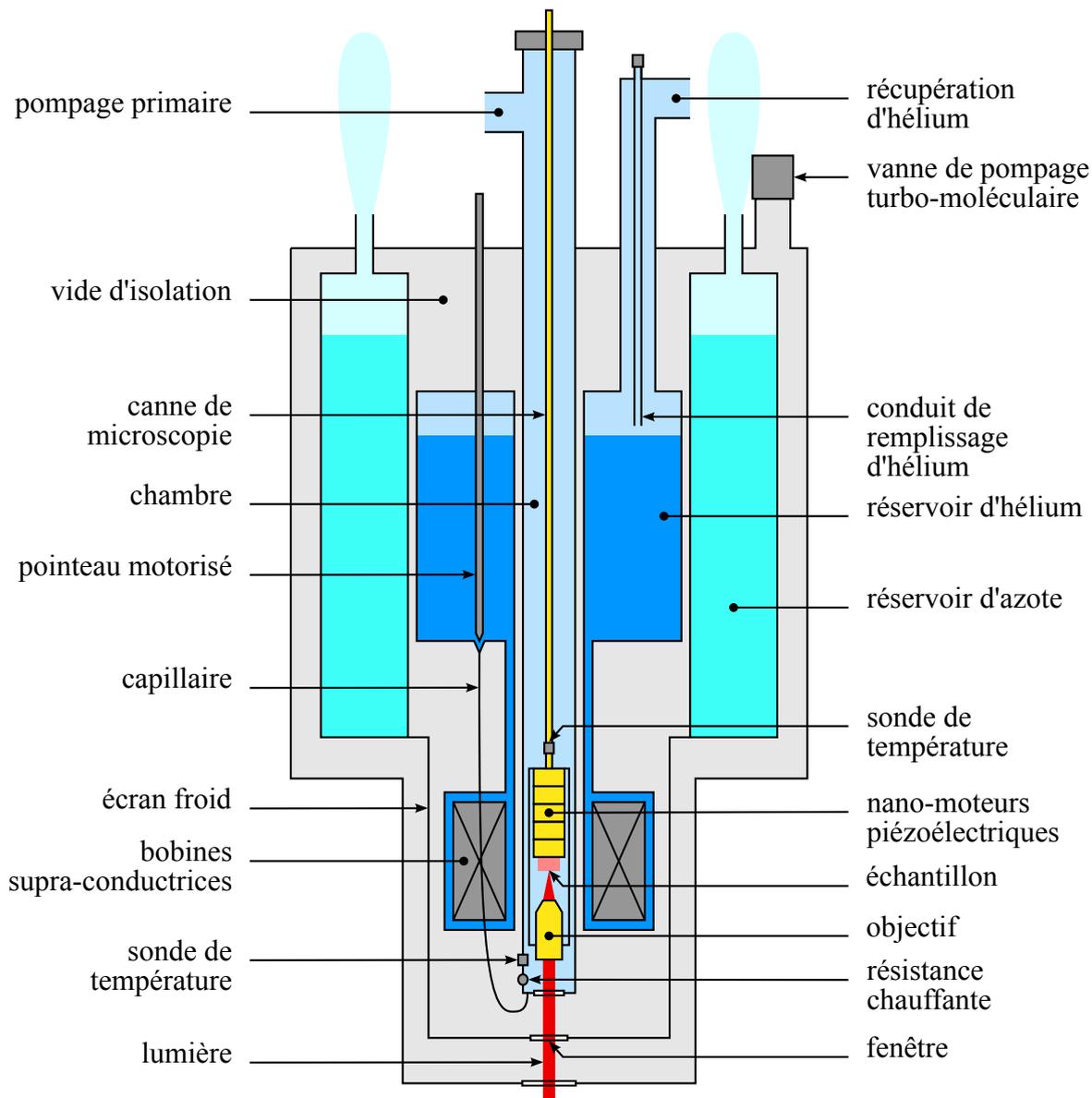


Figure 2.2 – Représentation schématique du cryostat.

à la phase de mise en froid, une pompe turbo-moléculaire permet de générer un vide secondaire de l'ordre de 10^{-6} mmHg dans cette enceinte. En fonctionnement, le pompage turbo-moléculaire est stoppé car le phénomène de cryo-pompage permet d'atteindre un vide supérieur. La protection thermique est renforcée par la présence d'un réservoir d'azote liquide de 20 L en contact avec un écran métallique qui fait barrière aux échanges radiatifs de chaleur. L'autonomie en hélium de ce cryostat de grande capacité peut atteindre 72 heures et il peut être maintenu à froid pendant près d'un mois. Au delà, la dégradation progressive du vide d'isolation provoque l'apparition d'un voile sur les fenêtres.

La paire de bobines supraconductrices disposée au fond du réservoir d'hélium en configuration Helmholtz génère un champ magnétique horizontal homogène au niveau de l'échantillon. Les quatre accès optiques latéraux sont constitués de deux fenêtres chacun (non-représentés sur le schéma). Ces accès correspondent à un axe optique horizontal. Ils permettent de travailler en configuration de Faraday, c'est-à-dire avec l'axe optique parallèle au champ magnétique. L'accès optique depuis le fond du cryostat s'opère par un jeu de trois fenêtres : la fenêtre extérieure, la fenêtre de l'écran froid et la fenêtre de

la chambre. Cet accès correspond à un axe optique vertical. Il permet de travailler en configuration de Voigt, c'est-à-dire avec l'axe optique orthogonal au champ magnétique. Les bobines génèrent un champ magnétique jusqu'à 7 T lorsqu'elles sont alimentées par un courant continu de l'ordre de 100 A. Le système permet aussi d'établir un courant persistant grâce à un commutateur qui isole les bobines supraconductrices de leurs câbles d'alimentation. Ce mode de fonctionnement est plus économe en hélium car il supprime les pertes engendrées par conduction thermique dans les câbles entre le fond du réservoir et l'extérieur. Il réduit également la consommation électrique.

La chambre peut accueillir une canne de microscopie optique, décrite en détail dans la section 2.2.2, qui est équipée d'un objectif et de nano-moteurs piézoélectriques. Cette canne est aussi dotée d'un capteur de température pour estimer la température de l'échantillon plus précisément qu'avec la sonde d'asservissement. Elle est conçue pour réaliser des études en configuration de Voigt grâce à son objectif vertical.

2.2.2 Système de microscopie intégré

2.2.2.1 Description de la canne

La canne de microscopie a été conçue et réalisée au laboratoire spécialement pour des études de microscopie en configuration de Voigt avec le cryostat Spectromag. Elle est constituée d'un métal amagnétique, le titane, car la présence d'objets magnétiques à proximité des bobines est à proscrire lors du fonctionnement du cryostat en champ magnétique intense. En effet, les contraintes mécaniques auxquelles ils soumettent les bobines sont susceptibles de déclencher le « quenching » de la supraconductivité. Non seulement le phénomène entraîne la vaporisation de l'hélium dans le réservoir, ce qui stoppe l'expérience, mais il peut aussi endommager le cryostat.

Le dispositif de microscopie, placé à l'extrémité inférieure de la canne, est composé d'un objectif et de cinq étages de nano-moteurs piézoélectriques (voir figure 2.3). L'objectif utilisé est un objectif à air corrigé à l'infini dont l'ouverture numérique est de 0,95. Sa distance focale est de 1 mm pour une distance frontale de 0,3 mm. L'avantage remarquable de cet objectif est le maintien de ses performances à température cryogénique et sous champ intense. Les nano-moteurs piézoélectriques sont des modèles de la société Attocube, opérationnels de l'ambiante à moins de 1 K et jusqu'à plusieurs dizaines de Tesla. Ils sont montés les uns sur les autres pour former une structure qui est fixée par sa base à l'extrémité inférieure de la canne. De la base jusqu'au sommet, l'ensemble permet de réaliser un mouvement axial (nano-positionneur Z), une rotation (nano-positionneur R), un mouvement transverse (nano-positionneur X et nano-positionneur Y) et un balayage transverse (nano-scanner xy). L'objectif est suspendu au dessus de cette structure par une monture cylindrique fixée à la canne. L'échantillon est collé au sommet de la structure de façon à pouvoir être déplacé à l'échelle nanométrique par rapport à l'objectif. Les nano-positionneurs X et Y permettent de sélectionner une région d'intérêt de l'échantillon grâce à leur course de 4 mm. Le nano-positionneur R permet de contrôler l'alignement relatif entre le champ magnétique et le contenu de l'échantillon. Dans notre étude, nous avons positionné les sillons de l'échantillon orthogonalement à la direction de polarisation, elle-même alignée avec le champ magnétique, de façon à exciter préférentiellement les SWNTs



Figure 2.3 – Photos de l'extrémité inférieure de la canne. À gauche, on distingue les cinq étages de nano-moteurs et l'échantillon. À droite, l'objectif est fixé à la canne grâce à sa monture cylindrique.

suspendus et à maximiser leur alignement moyen avec le champ magnétique. Le nano-positionneur Z et le nano-scanner xy permettent de mettre en œuvre les deux techniques de microscopie employées dans ce travail.

2.2.2.2 Microscopie confocale

La microscopie confocale permet de détecter la photoluminescence d'un échantillon « point par point » avec peu de bruit « hors focus ». Cette sélection spatiale est réalisée à l'excitation et à la collection. La technique consiste à focaliser, avec un objectif, un faisceau d'excitation à la limite de diffraction afin de concentrer la lumière dans un faible volume de l'échantillon, appelé volume confocal (voir figure 2.4). Pour collecter la photoluminescence des objets excités, un trou de filtrage puis un détecteur sont conjugués à ce volume confocal *via* le même objectif. Le trou de filtrage réduit la photoluminescence parasite des objets excités en dehors du volume confocal. Les objectifs adaptés à cette méthode sont des objectifs de forte ouverture numérique. En effet, plus l'ouverture numérique est importante, plus la collection de la photoluminescence est efficace et plus la sélection spatiale est forte (voir figure 2.4). De manière quantitative, la sélection spatiale est déterminée par la fonction d'étalement du point (PSF) qui décrit la distribution dans l'espace de l'énergie lumineuse associée à un objet ponctuel [117]. La PSF s'obtient par le produit de la PSF caractérisant l'excitation avec la PSF caractérisant la collection. Leurs

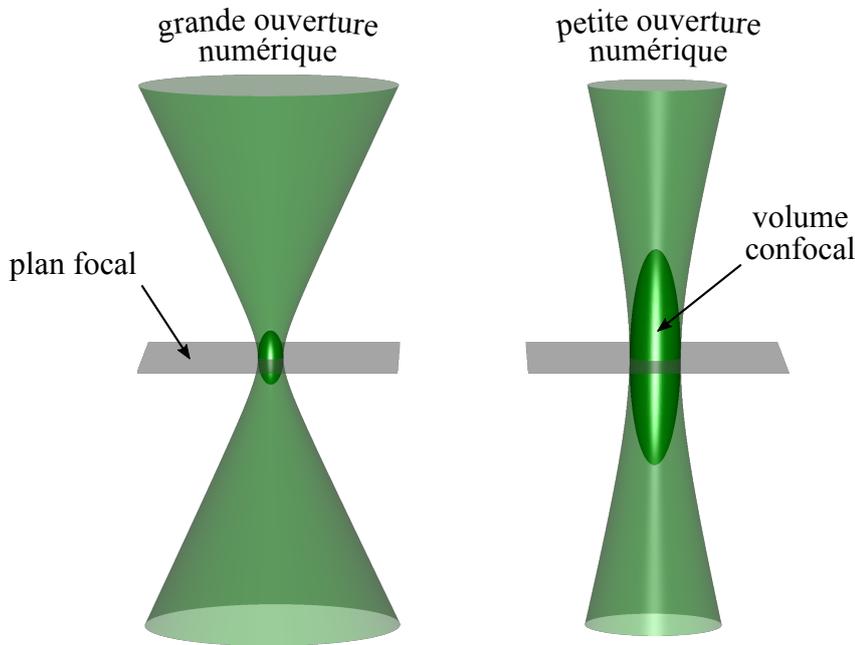


Figure 2.4 – Ouverture numérique et volume confocal.

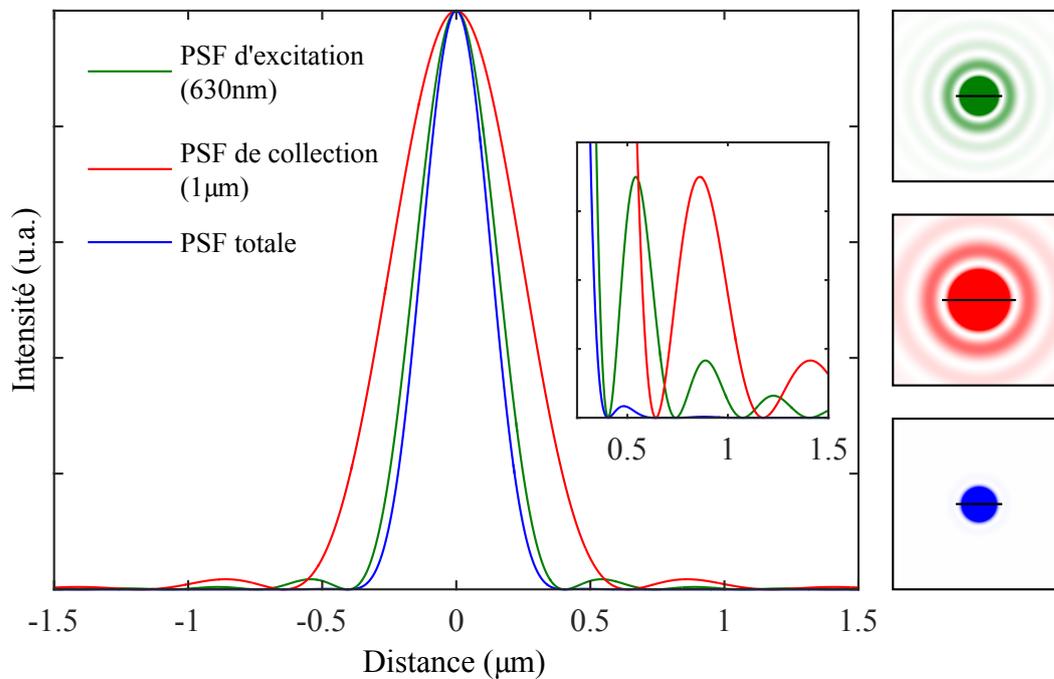


Figure 2.5 – Fonction d'étalement du point en microscopie confocale. La PSF totale (en bleu) correspond au produit de la PSF d'excitation (en vert) et de la PSF de collection (en rouge). Cet exemple de PSF, pour lequel la longueur d'onde d'excitation est beaucoup plus courte que la longueur d'onde d'émission, est représentatif du cas des SWNTs excités sur la seconde transition optique. Les longueurs d'onde de $1\ \mu\text{m}$ et de $630\ \text{nm}$ correspondent en effet aux deux premières transition optiques d'un SWNT (7,5) suspendu. A droite, les segments noirs représentent le diamètre du premier zéro de chaque PSF.

formes théoriques en l'absence d'aberration et en supposant une distribution d'intensité d'excitation homogène sur la pupille arrière de l'objectif, sont représentées respectivement en bleu, en vert et en rouge sur la figure 2.5. Le rayon du premier zéro de la PSF

d'excitation (de collection) est donné par

$$r = 0.61 \times \frac{\lambda}{NA} \quad (2.1)$$

où λ désigne la longueur d'onde d'excitation (d'émission). Lorsque la longueur d'onde d'excitation est plus courte que la longueur d'onde d'émission, le rayon du premier zéro de la PSF totale, qui correspond à la limite théorique de résolution au sens du critère de Rayleigh, s'identifie à celui de la PSF d'excitation et ne dépend donc pas de la PSF de collection. En revanche, la figure 2.5 montre que l'allure de la PSF de collection influence la largeur à mi-hauteur de la PSF totale. Au delà du critère de Rayleigh, la capacité à résoudre deux émetteurs ponctuels dépend donc également de la longueur d'onde d'émission. Plus la longueur d'onde d'émission est courte, meilleure est la résolution. D'autres paramètres sont également à prendre en compte tels que le taux d'échantillonnage spatial du signal, le rapport signal à bruit et la différence de luminosité des émetteurs. Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que lorsque les longueurs d'onde d'excitation et de collection sont très différentes, ce qui est le cas pour des SWNTs excités sur la seconde transition optique, la qualité de la PSF totale repose surtout sur la qualité de la PSF d'excitation. Dans ce cas, l'optimisation de la résolution du système de microscopie confocale consiste à optimiser l'excitation. En particulier, en cas d'aberration chromatique de l'objectif, réaliser la mise au point à la longueur d'onde d'excitation améliore la résolution.

Dans ce travail, nous avons mis en œuvre la technique de microscopie confocale pour étudier des SWNTs à l'échelle individuelle. Nous avons réalisé des images confocales pour repérer et sélectionner les SWNTs d'intérêt (voir section 2.4.1), puis nous avons mené des études spectrales (voir section 2.4.2) et temporelles (voir section 2.4.3) de leur photoluminescence.

La figure 2.6 schématise l'ensemble du dispositif de microscopie confocale. Un faisceau laser d'excitation est dirigé sur l'objectif par réflexion sur une séparatrice 10:90 de forme prismatique (la séparation angulaire des réflexions sur chaque face du prisme permet d'éviter les interférences). L'objectif étant corrigé à l'infini, le faisceau d'excitation est collimaté et l'échantillon est placé dans le plan focal de l'objectif grâce au nano-positionneur Z. La photoluminescence collectée par l'objectif traverse la séparatrice pour être redirigée vers trois détecteurs grâce à un cube non-polarisant 50:50 et un miroir « flip-flop ». Des filtres interférentiels sont placés sur le chemin de la photoluminescence pour éliminer la lumière laser.

Les images confocales et les études temporelles ont été réalisées avec un détecteur supraconducteur de photons uniques (SSPD) dont le fonctionnement est détaillé dans la section 2.4.3.2. Il est couplé à une fibre optique monomode (Corning SMF-28e XB) dont le diamètre de mode transverse est d'environ 9 μm et qui joue le rôle de trou de filtrage. Le plan de l'échantillon est conjugué au plan d'entrée de la fibre par une lentille asphérique, qui en association avec l'objectif, correspond à un grandissement $\times 10$. La fibre réalise ainsi un filtrage spatial efficace puisque le diamètre de la PSF dans le plan de l'échantillon, rapporté dans le plan d'entrée de la fibre, est de l'ordre de 8 μm .

Les études spectrales ont été réalisées avec un spectrographe équipé d'un détecteur. Pour des longueurs d'onde inférieures à 1 μm , nous avons utilisé un spectrographe Acton SP2500i de 50 cm équipé d'une camera CCD Si PIXIS: 100BR eXcelon (Princeton

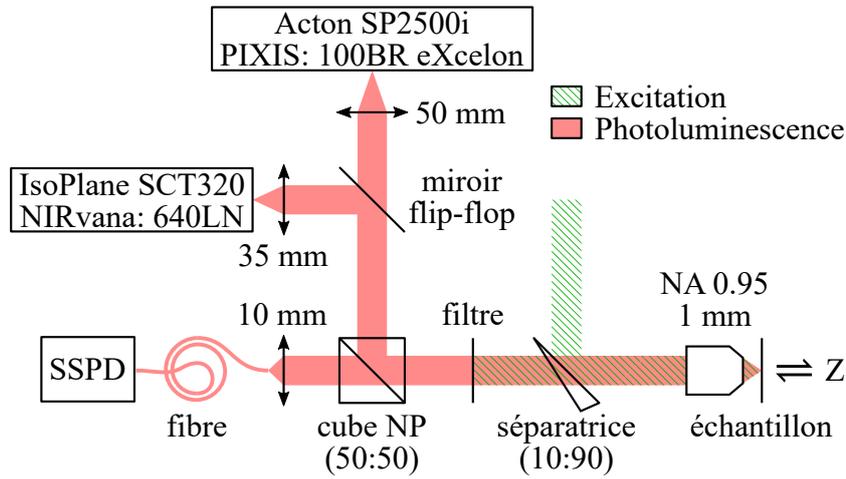


Figure 2.6 – Schéma du montage optique consacré à la détection de la photoluminescence.

Instruments). Au delà de $1 \mu\text{m}$, nous avons utilisé un spectrographe IsoPlane SCT320 de 32 cm équipé d'une camera InGaAs NIRvana: 640LN refroidie à l'azote liquide (Princeton Instruments). Le plan de l'échantillon est conjugué au plan de la fente d'entrée de chaque spectrographe par un doublet achromatique dont la distance focale est de 50 mm pour le spectrographe Acton et de 35 mm pour le spectrographe IsoPlane (ce choix est détaillé dans la section 2.4.2). Un filtrage spatial partiel horizontal est réalisé par la fente.

2.2.2.3 Microscopie en champ sombre

La configuration schématisée en figure 2.7 permet de réaliser des images en champ sombre du substrat en imageant simultanément la tache confocale. L'échantillon est éclairé en illumination rasante à travers une fenêtre latérale du cryostat. Une lame séparatrice est insérée entre le prisme et l'objectif afin de collecter la lumière diffusée par les motifs du substrat ainsi que la réflexion laser. Le plan de l'échantillon est conjugué à la surface

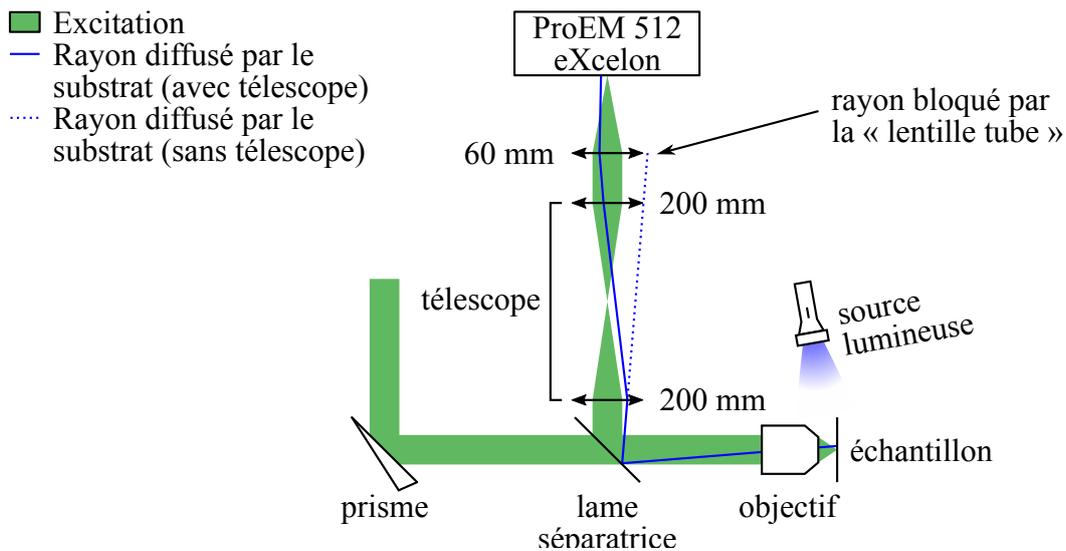


Figure 2.7 – Schéma du montage optique consacré à l'imagerie en champ sombre des motifs du substrat.

sensible d'une camera CCD ProEM (Princeton Instruments) par une « lentille tube » de

60 mm de distance focale. La caméra est placée à bonne distance du cryostat pour prévenir toute détérioration due au champ magnétique et pour éviter le risque de « quenching » de la supraconductivité. La distance importante entre l'arrière de l'objectif et le détecteur limite beaucoup la taille du champ imagé car il est diaphragmé par la pupille de la « lentille tube ». Un télescope de 40 cm de longueur et de grandissement $\times 1$ permet de tripler le diamètre du champ imagé pour obtenir un diamètre de l'ordre de 80 μm . Les images en temps réel des motifs de l'échantillon et de la tache confocale facilitent la navigation avec les nano-positionneurs X et Y et permettent de cartographier l'échantillon avec la position exacte des SWNTs étudiés (voir figure 2.8).

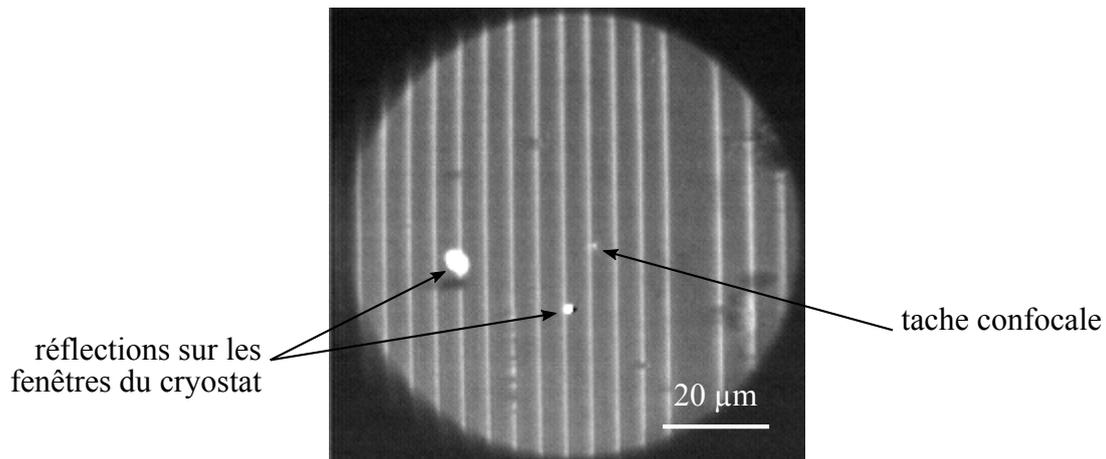


Figure 2.8 – Image en champ sombre des motifs du substrat. La tache laser confocale est placée au niveau d'un SWNT (7,5) ce qui met en évidence sa position dans l'échantillon. Le SWNT est situé au niveau d'un sillon de 800 nm de large.

2.3 Excitation de la photoluminescence

Afin d'obtenir des spectres de photoluminescence (voir la section 2.4.2), les SWNTs sont photo-excités au moyen de sources laser continues. Les sources laser utilisées sont les suivantes :

1. laser solide pompé par diode émettant à 561 nm (Compass Laser 561 de la société Coherent)
2. laser à colorant monomode à cavité en anneau (699 Single-frequency Ring Laser de la société Coherent). Le colorant utilisé est le Kiton red avec une plage d'accordabilité qui s'étend de 602 nm à 645 nm. Le pompage optique est réalisé avec un laser Nd:YVO₄ doublé émettant à 532 nm (Verdi V-18 de la société Coherent).
3. laser Ti:Sa monomode à cavité en anneau (899 Single-frequency Ring Laser de la société Coherent). Il est utilisé avec un jeu d'optiques « short wave » pour une plage d'accordabilité qui s'étend de 740 nm à 829 nm. Le pompage optique est également réalisé avec le laser Verdi V-18.

Pour obtenir des signaux de déclin de photoluminescence (voir la section 2.4.3), une source laser impulsionnelle est nécessaire. La source laser utilisée est un laser Ti:Sa dont le taux de répétition est de 80 MHz et la durée d'impulsion est de 140 ± 20 fs (Chameleon Ultra II de la société Coherent). Cette source pompe un oscillateur paramétrique optique

(OPO) (Chameleon Compact OPO-Vis de la société Coherent), afin de couvrir une plage spectrale qui s'étend de 500 à 1600 nm à partir des trois configurations suivantes :

1. laser seul, accordable de 680 nm à 1080 nm
2. OPO, accordable de 1000 nm à 1600 nm
3. OPO doublé, accordable de 500 nm à 800 nm

2.4 Détection de la photoluminescence

2.4.1 Imagerie de SWNTs individuels

Pour former une image confocale (voir figure 2.9 et figure 2.10), l'échantillon est balayé point par point grâce au nano-scanner xy piloté par un programme LabVIEW. Ce nano-scanner permet d'obtenir un champ maximal à froid d'environ 20 μm par 20 μm . Les images confocales permettent de repérer et de choisir un SWNT individuel puis d'optimiser la position du nano-scanner pour réaliser des mesures spectrales et temporelles sur le même SWNT de manière contrôlée.

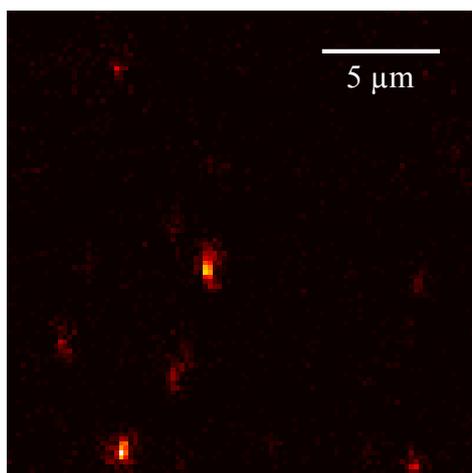


Figure 2.9 – Image confocale à froid de plusieurs SWNTs. L'image correspond à une région de 20 μm par 20 μm (champ maximal), avec une résolution de 5 px/ μm et un temps d'intégration de 10 ms/px. Par rapport à l'image, la direction des sillons est horizontale et la direction du champ magnétique est verticale.

En augmentant la résolution, les images confocales peuvent également révéler des informations sur le SWNT d'intérêt. Par exemple, les images confocales de la figure 2.10 montrent que le SWNT se trouve au niveau d'un sillon et qu'il est bien aligné avec le champ magnétique. Ces images permettent aussi de constater que le SWNT est luminescent sur une longueur comparable à la largeur du sillon, qui vaut 800 nm dans cette région, et que la largeur à mi-hauteur de la PSF du système est de l'ordre de 440 nm. Cette valeur est à comparer à la limite théorique de 300 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 630 nm et une longueur d'onde de collection de 1 μm (voir figure 2.5). La PSF réelle obtenue est très satisfaisante pour un objectif à air de très forte ouverture numérique utilisé à température cryogénique.

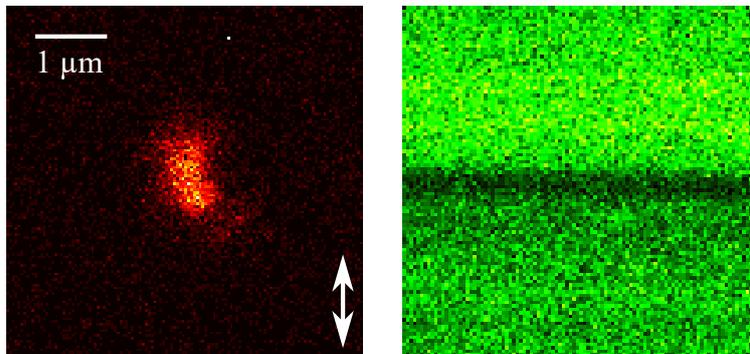


Figure 2.10 – Images confocales à froid de la même région, avec filtrage laser (à gauche) et sans filtrage laser (à droite). L'image de gauche met en évidence la présence d'un SWNT (7,5) via sa photoluminescence. L'image de droite met en évidence la présence d'un sillon, détectable par la diminution d'intensité de la réflexion laser. La flèche représente la direction du champ magnétique appliqué.

2.4.2 Photoluminescence résolue spectralement

Pour des longueurs d'onde inférieures à $1\ \mu\text{m}$, nous avons utilisé un spectrographe Acton SP2500i équipé d'une camera CCD Si PIXIS: 100BR eXcelon (Princeton Instruments). Au delà de $1\ \mu\text{m}$, nous avons utilisé un spectrographe IsoPlane SCT320 équipé d'une camera InGaAs NIRvana: 640LN refroidie à l'azote liquide (Princeton Instruments). Les caractéristiques de ces deux systèmes spectroscopiques, notés respectivement A et B, sont données dans la table 2.1.

	Systeme A	Systeme B
Spectrographe	Acton SP2500i	IsoPlane SCT320
Longueur focale F	500 mm	328 mm
Largeur du réseau L	68 mm	68 mm
Densité du réseau n	300 traits/mm	600 traits/mm
Détecteur	PIXIS: 100BR eXcelon	NIRvana: LN640
Taille de pixel l	20 μm	20 μm
Nombre de pixels	1340 px	640 px

Table 2.1 – Spécifications des spectrographes et de leurs détecteurs respectifs.

La géométrie des deux spectrographes est schématisée dans la figure 2.11. À gauche est représenté le système A dont la géométrie est de type « Czerny-turner ». Il est composé d'une tourelle rotative pourvue de réseaux de diffraction et de deux miroirs sphériques. À droite est représenté le système B dont la géométrie non-conventionnelle permet d'éliminer complètement l'astigmatisme et de réduire significativement d'autres sources d'aberrations telles que l'aberration de coma. Cette conception confère au spectrographe une résolution spectrale comparable à un spectrographe de type « Czerny-turner » de longueur focale 50 cm pour une ouverture numérique 50 % plus importante.

La « lentille tube » positionnée en amont de chaque spectrographe permet de conjuguer le plan de l'échantillon avec le plan de la fente (voir les figures 2.6 et 2.11). Ce dernier est lui-même conjugué au plan du détecteur par les miroirs du spectrographe (voir

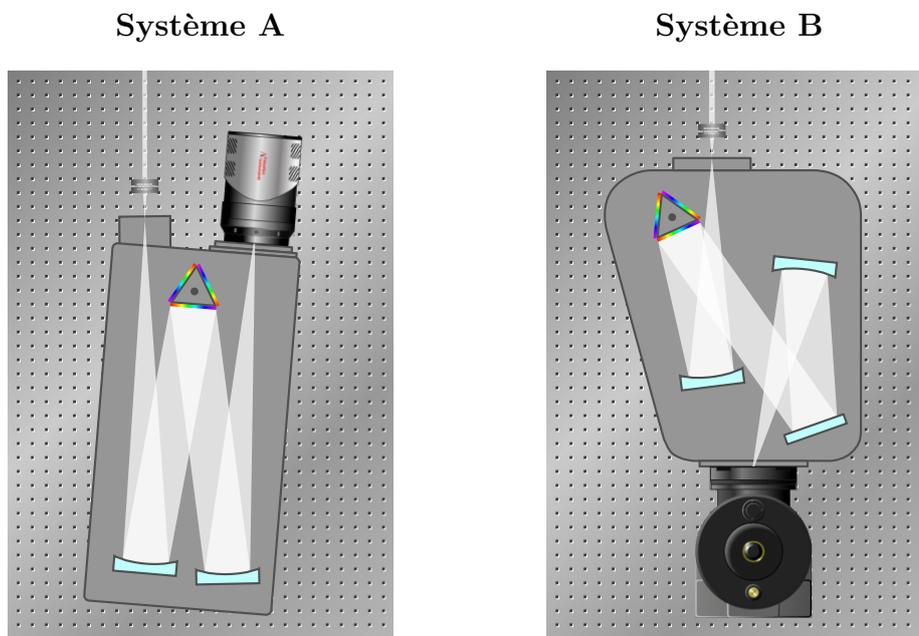


Figure 2.11 – Schémas représentatifs de la géométrie des deux spectrographes accompagnés de leurs détecteurs et « lentilles tubes » respectifs.

la figure 2.11). La longueur focale f de la « lentille tube » doit être adaptée aux caractéristiques du spectrographe et à celles du dispositif de microscopie de façon à optimiser la résolution spectrale ainsi que l'efficacité de collection de la luminescence. Dans le cadre de ce travail, qui porte sur l'étude de signaux de faible intensité provenant de nano-objets individuels, l'efficacité de collection de la luminescence joue un rôle particulièrement important.

Le pouvoir de résolution du réseau de diffraction contenu dans le spectrographe est directement proportionnel au nombre de traits éclairés. L'illumination de ce réseau de diffraction doit donc être maximisée, tout en évitant une configuration de « sur-éclairage » afin de limiter les pertes de signal. Pour remplir cette condition, la longueur focale f est choisie en fonction de la longueur focale F du spectrographe, de la largeur L du réseau de diffraction et du diamètre $D = 7$ mm de la pupille arrière de l'objectif :

$$f = \frac{D}{L} \times F \quad (2.2)$$

La longueur focale optimale pour le système A (respectivement B) est donc $f \approx 51$ mm (respectivement $f \approx 34$ mm). Nous avons sélectionné un doublet achromatique de 50 mm (respectivement 35 mm) ce qui correspond à un léger « sur-éclairage » (respectivement « sous-éclairage ») du réseau.

L'extension spatiale de la source lumineuse dans le plan de la fente du spectrographe est un autre facteur qui intervient dans la résolution spectrale effective. Cette extension spatiale est contrôlée par l'ouverture de la fente. Afin de maximiser l'efficacité de collection de la luminescence, l'ouverture est ajustée à la dimension de l'image de la tache de diffraction formée dans le plan de la fente par l'objectif et la « lentille tube » choisie précédemment. Dans la section 2.2.2.2 nous avons vu que le rayon r du premier zéro de la tache de diffraction dans le plan focal de l'objectif est de l'ordre de $0,4 \mu\text{m}$. La « lentille tube » du système A (respectivement B) correspond à un grandissement $\times 50$ (respectivement

×35) entre le plan de l'échantillon et le plan du détecteur. Le rayon R de l'image de la tache de diffraction sur le détecteur est donc de l'ordre de 20 μm (respectivement 14 μm) ce qui signifie que la tache de diffraction occupe environ 2 pixels (respectivement 1 pixel et demi). Le choix de « lentille tube » décrit dans le paragraphe précédent permet donc de collecter l'intégralité du signal au niveau de la fente sans dégrader significativement la résolution spectrale.

Pour estimer la résolution spectrale, examinons séparément le rôle du réseau de diffraction, celui de la source et du système d'imagerie en amont et celui du détecteur et du système d'imagerie en aval.

Dans un premier temps, intéressons-nous uniquement au réseau de diffraction. On cherche alors à estimer la résolution du système spectroscopique dans le cas où les autres contributions correspondent à une résolution infinie. Dans ce cas, la différence minimale de longueur d'onde $\Delta\lambda$ entre deux composantes discernables au sens du critère de Rayleigh vérifie $pn\Delta\lambda = n\lambda/N$ où p désigne l'ordre de diffraction et N désigne le nombre de traits éclairés. La résolution spectrale attribuable uniquement au réseau de diffraction est donc donnée par :

$$\Delta\lambda|_{\text{grating}} = \frac{\lambda}{pN} \quad (2.3)$$

Intéressons-nous maintenant uniquement au rôle des éléments en amont du réseau de diffraction¹. L'extension spatiale de la source dans le plan de la fente se traduit par une distribution angulaire de l'angle d'incidence α sur le réseau de diffraction. La variation de position entre le centre de la tache de diffraction et son premier zéro représente une variation d'angle d'incidence de l'ordre de R/F . Cette variation de l'angle d'incidence α se traduit ensuite par une variation de l'angle de diffraction β . Pour une composante spectrale donnée, la distribution d'intensité diffractée par le réseau en fonction de $\sin\beta$ est constituée de pics dont les maxima sont séparés du premier zéro par la quantité $R\cos\alpha/F$. Deux composantes sont alors résolues au sens du critère de Rayleigh si la différence de longueur d'onde $\Delta\lambda$ vérifie $pn\Delta\lambda = R\cos\alpha/F$. La résolution spectrale attribuable uniquement aux éléments en amont du réseau de diffraction est donc donnée par :

$$\Delta\lambda|_{\text{in}} = \frac{R\cos\alpha}{pnF} \quad (2.4)$$

Pour finir, considérons uniquement le rôle des éléments en aval du réseau de diffraction². Deux composantes sont résolues si elles sont séparées par une distance l dans le plan du détecteur (l désigne la taille des pixels). En terme d'angle de diffraction, cette condition se traduit par un éclatement angulaire de l'ordre de l/F . La différence de longueur d'onde $\Delta\lambda$ entre deux composantes résolues vérifie donc $pn\Delta\lambda = l\cos\beta/F$. La résolution spectrale attribuable uniquement aux éléments en aval du réseau de diffraction est donc donnée par :

$$\Delta\lambda|_{\text{out}} = \frac{l\cos\beta}{pnF} \quad (2.5)$$

La figure 2.12 représente des exemples typiques de spectres obtenus avec les différents instruments spectroscopiques utilisés dans ce travail. Les deux premiers spectres corres-

1. Les aberrations associées au miroir ne sont pas prises en compte.

2. Les aberrations associées au(x) miroir(s) ne sont pas prises en compte.

pondent respectivement au système A et au système B. Le dernier spectre correspond à

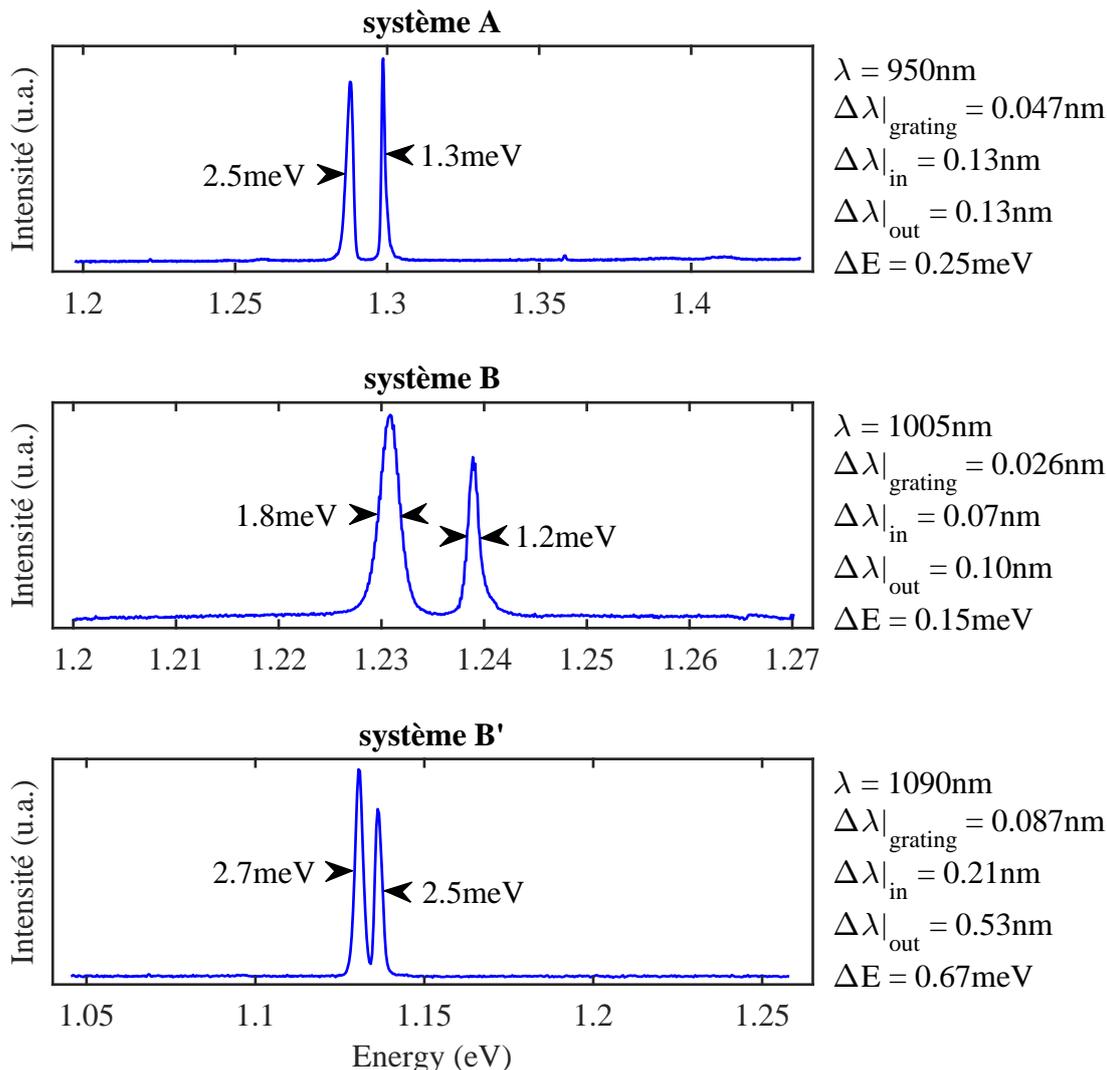


Figure 2.12 – Exemples typiques de spectre de photoluminescence obtenus avec les trois systèmes spectroscopiques, accompagnés d’une estimation de la résolution spectrale correspondante.

un système B’ qui a été utilisé avant l’acquisition du système B pour étudier les SWNTs de longueur d’onde supérieure au micron. Ce système spectroscopique est constitué d’un spectrographe Acton SP2150i équipé d’un réseau de 600 traits/mm et d’un détecteur In-GaAs linéaire OMA V: 512 (Princeton Instruments) associés à une « lentille tube » de focale 50 mm.

Les quantités $\Delta\lambda|_{\text{grating}}$, $\Delta\lambda|_{\text{in}}$ et $\Delta\lambda|_{\text{out}}$ correspondant à chaque système spectroscopique sont calculées à la longueur d’onde centrale λ des spectres. La quantité $\Delta E = hc/\lambda^2 \sum \Delta\lambda$ donne un bon ordre d’idée de la résolution réelle. Rappelons que les aberrations ne sont pas considérées dans cette estimation de la résolution spectrale et qu’elles sont plus importantes pour les systèmes B’ et A que pour le système B. La comparaison des valeurs de ΔE avec les largeurs à mi-hauteur des raies spectrales indique que les spectres enregistrés dans ce travail ne sont pas limités par la résolution.

2.4.3 Photoluminescence résolue en temps

Dans ce travail, l'acquisition des spectres de photoluminescence est associée à des mesures du déclin de photoluminescence. La combinaison des données spectrales et temporelles permet de révéler la dynamique de la structure fine excitonique.

2.4.3.1 Méthode de mesure

Les signaux de déclin de photoluminescence sont obtenus par comptage de photons uniques corrélés dans le temps (TCSPC). Cette méthode, dont le principe est schématisé en figure 2.13, consiste à exciter périodiquement la photoluminescence par un train d'impulsions laser de façon à répéter la mesure du délai entre l'instant d'excitation et l'instant d'émission. L'histogramme des délais obtenu à partir d'un grand nombre d'événements constitue une mesure directe du déclin de luminescence lorsque :

1. la cadence de répétition laser est faible devant les taux de relaxation caractérisant le déclin de luminescence
2. le taux de comptage est très faible, à la fois devant la cadence de répétition laser et devant le taux de comptage maximal du système

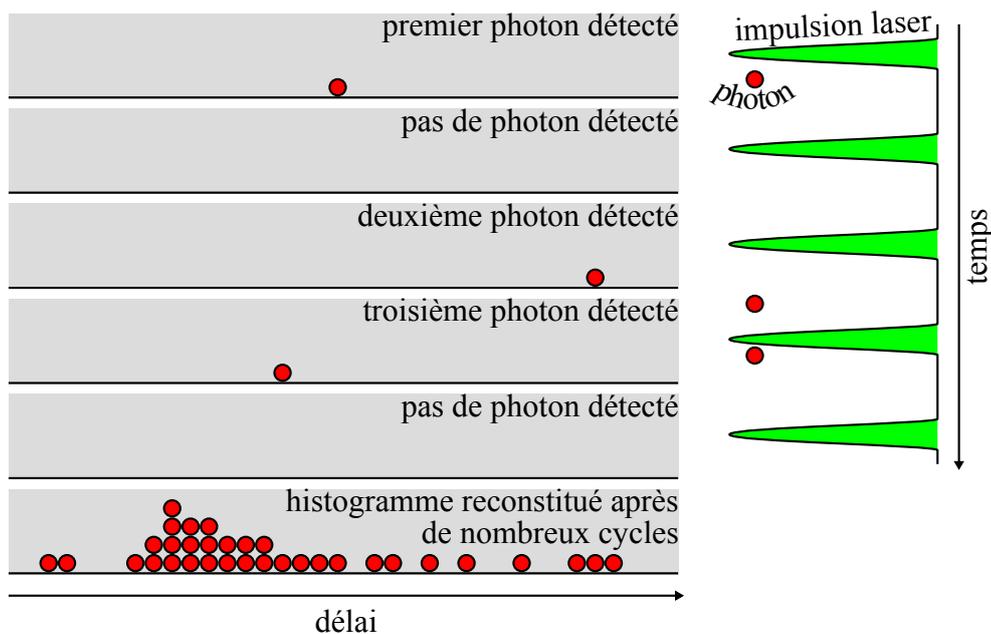


Figure 2.13 – Principe de la méthode TCSPC.

Le modèle PicoHarp 300 de la société PicoQuant permet de mettre en œuvre la technique TCSPC. Cet instrument reconstruit l'histogramme des délais à partir d'un signal analogique caractérisant la détection d'un photon de luminescence (déclenchement de l'horloge) et d'un signal analogique de synchronisation du laser impulsif d'excitation (arrêt de l'horloge). Le signal du photon de luminescence est généré par un détecteur supraconducteur de photons uniques (SSPD) dont le fonctionnement est détaillé dans la section 2.4.3.2. Le signal de synchronisation est obtenu grâce à une photodiode rapide en prélevant une partie du faisceau laser avec une lame séparatrice. L'ensemble du dispositif est schématisé en figure 2.14.

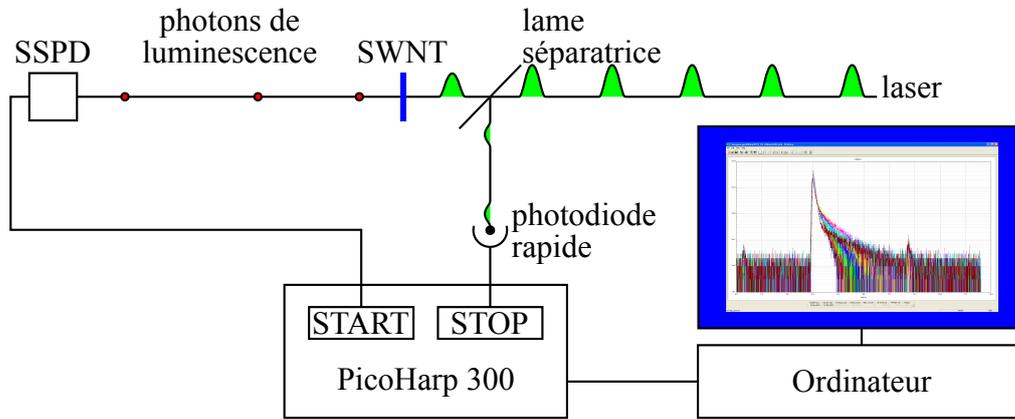


Figure 2.14 – Représentation schématique du dispositif TCSPC.

Le taux de répétition du laser est de l'ordre de 80 MHz (voir section 2.3). La source laser impulsionnelle est donc parfaitement adaptée au taux de relaxation mesurés dans ce travail qui sont de l'ordre de 1 ns^{-1} . Le temps mort du SSPD est de l'ordre de 10 ns mais celui du module PicoHarp 300 est d'environ 90 ns. Le taux de comptage maximal est donc limité par l'électronique du module PicoHarp 300 à environ 11 MHz. Le taux de comptage des déclin de photoluminescence réalisés dans ce travail est de l'ordre de quelques centaines de Hz. Ce taux de comptage représente moins de 0.01% du taux de comptage maximal et permet d'éviter une distorsion des déclin qui peut survenir à cause du temps mort du système. L'ensemble du système expérimental est donc dimensionné pour satisfaire les conditions de validité de la méthode TCSPC.

La fonction de réponse de l'instrument (IRF), qui représente la résolution effective du système TCSPC, est obtenue en dirigeant le faisceau laser atténué sur le détecteur de photons uniques. L'IRF dépend de la durée des impulsions laser ($\approx 140 \text{ fs}$), de la résolution de l'horloge et de l'électronique du module PicoHarp 300 (4 ps), de la gigue³ du signal de synchronisation et de la gigue du SSPD ($\approx 50 \text{ ps}$). La gigue du SSPD est le facteur limitant de la résolution du système. Un exemple typique d'IRF est représenté en figure 2.15. Sa largeur à mi-hauteur est de 62 ps. Les trois pics parasites proviennent de réflexions causées par les optiques du montage. La position des optiques a été ajustée pour minimiser l'effet de ces réflexions.

L'IRF dépend principalement de la gigue du détecteur SSPD. Il est donc nécessaire d'optimiser les paramètres qui influencent cette réponse temporelle et de les maintenir identiques entre la mesure de l'IRF et la mesure des signaux de déclin. Dans ce travail, nous avons donc systématiquement enregistré une IRF préalablement à chaque série de déclin pour s'affranchir de la dépendance avec la température du détecteur et avec le courant de polarisation (voir section 2.4.3.2). Idéalement, l'IRF doit également être réalisée à une longueur d'onde proche de la longueur d'onde du photon de luminescence, puisque la réponse temporelle du détecteur dépend *a priori* de l'énergie du photon absorbé. Cependant l'efficacité de la photodiode rapide qui génère le signal de synchronisation, dont la surface sensible est constituée de Si, chute drastiquement à partir de $1 \mu\text{m}$ alors que la photoluminescence des SWNTs étudiés varie de $0.95 \mu\text{m}$ à $1.3 \mu\text{m}$. Les IRFs ont donc été

3. Dans ce contexte, la gigue désigne la variation statistique de l'intervalle de temps entre l'instant d'arrivée d'une impulsion laser ou d'un photon et l'instant de génération du signal électronique (en anglais « jitter »).

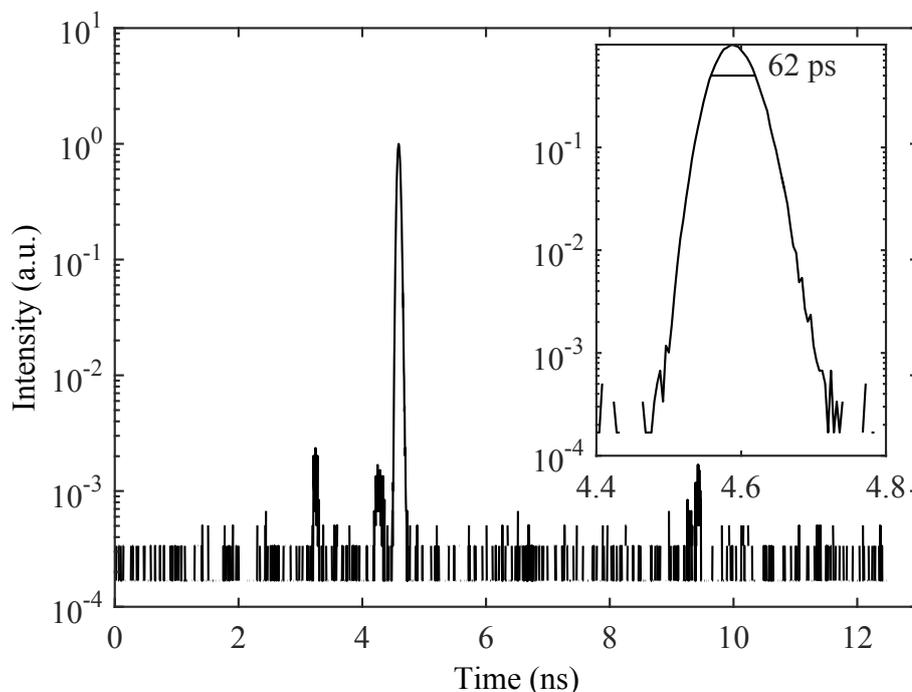


Figure 2.15 – Un exemple typique d'IRF.

réalisées à la longueur d'onde de l'excitation. Pour évaluer la pertinence de ces IRFs, une étude en fonction de la longueur d'onde a été réalisée (voir figure 2.16). Elle montre que

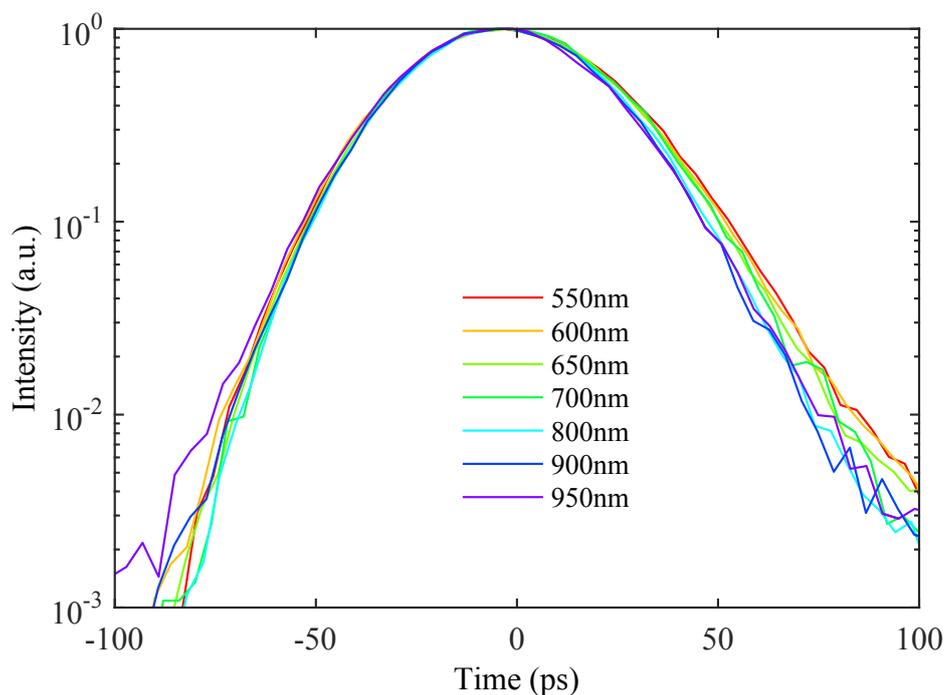


Figure 2.16 – Évolution de l'IRF avec la longueur d'onde du laser. Tous les autres paramètres ont été maintenus constants.

la gigue du SSPD ne présente pas de dépendance significative avec la longueur d'onde de 550 nm à 950 nm. D'après les caractérisations réalisées par la société SCONTEL (communication privée), ce comportement se prolonge jusqu'à 5 μm . Les IRFs enregistrées à la longueur d'onde d'excitation sont donc satisfaisantes dans le cas du détecteur SSPD.

L'exploitation des signaux de déclin de luminescence a été réalisée avec le logiciel FluoFit de PicoQuant. Il permet de réaliser un ajustement multi-exponentiel des déclins par convolution itérative avec l'IRF. Dans notre étude, les déclins présentent une composante courte et une composante longue. L'analyse de la composante courte n'est pas concluante pour deux raisons. D'abord, la résolution du système TCSPC n'est pas adaptée aux temps caractéristiques de cette composante. Ensuite, la dynamique des processus de recombinaison multi-excitonique, tels que l'effet Auger, appartient à cette fenêtre temporelle. Dans notre étude, le nombre d'excitons générés dans le SWNT par impulsion pour obtenir un rapport signal à bruit acceptable ne permet pas d'exclure la contribution de ces processus et ils masquent donc la composante courte du déclin d'un exciton unique. En revanche, la composante longue présente un temps caractéristique très différent de la composante courte et elle est nettement mono-exponentielle ce qui permet de la mesurer et de l'interpréter. Dans ce travail, nous avons étudié la composante longue avec le logiciel FluoFit selon la procédure décrite dans la figure 2.17.

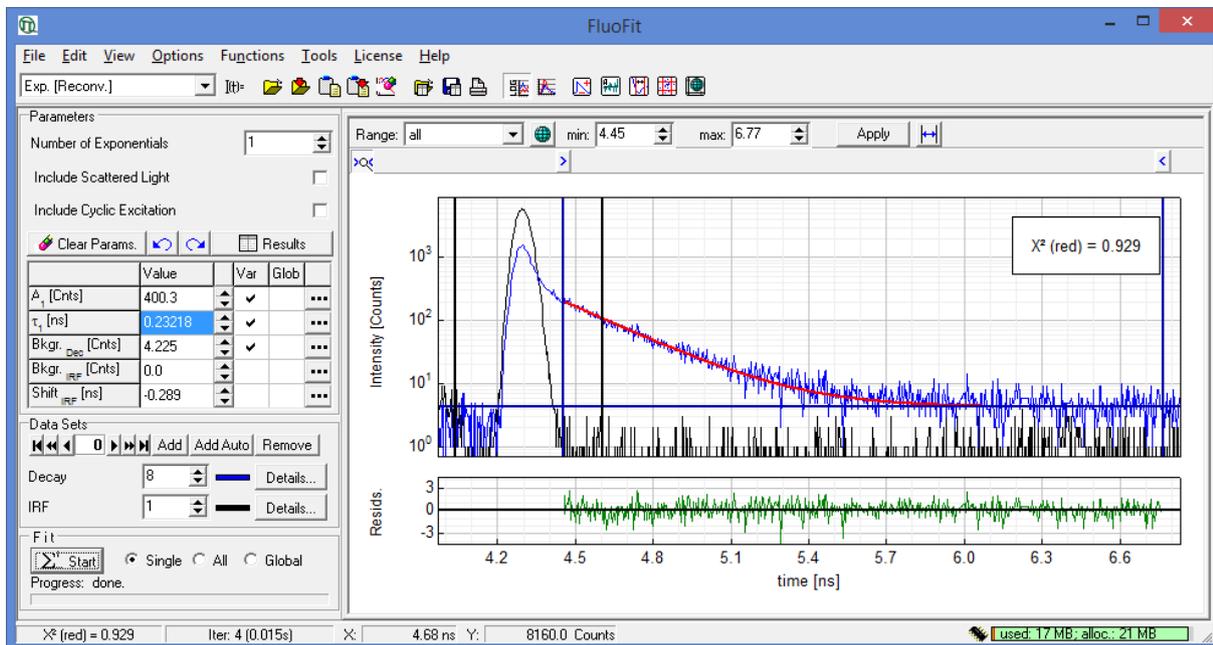


Figure 2.17 – Utilisation de FluoFit pour l'analyse des signaux de déclin. La courbe noire représente l'IRF, la courbe bleue le signal de déclin, la courbe rouge la déconvolution mono-exponentielle de la composante longue et la courbe verte le résidu correspondant. Le panneau de gauche indique la valeur du temps caractéristique obtenu (≈ 230 ps).

2.4.3.2 Détecteur de photons uniques

Le SSPD utilisé pour réaliser les déclins de photoluminescence ainsi que les images confocale est un modèle du type TCOPRS-TW/S-10 de la société SCONTEL [118–121]. La surface sensible de cet instrument est constituée d'un film de nitrure de niobium nanostructuré en forme de serpent (voir la figure 2.18). Le NbN est un supraconducteur de type II dont la température critique est de l'ordre de 16 K. Sa bande interdite, qui correspond à l'énergie minimal nécessaire pour casser une paire de Cooper, est de l'ordre de 6 meV [122, 123].

Pour être opérationnelle, la surface sensible doit être portée en dessous de 2 K et un

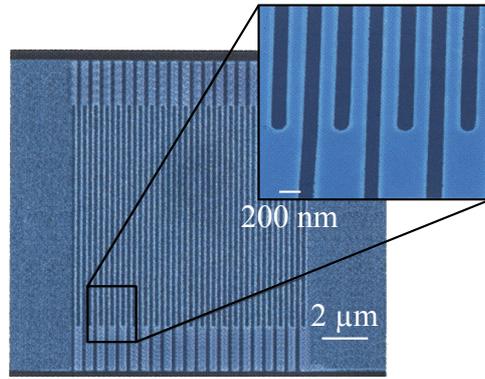


Figure 2.18 – Image SEM de la surface sensible du SSPD. La région bleu représente le film de NbN. Les régions sombres représentent les zones où la couche de NbN a été détruite par gravure ionique réactive pour former le serpent.

super-courant de polarisation de l'ordre de quelques dizaines de μA , proche du courant critique, doit circuler dans le serpent. Lorsqu'un photon est absorbé, un point chaud non-supraconducteur apparaît par élévation de la température électronique locale, puis croît par diffusion des électrons chauds. La densité du super-courant qui contourne le point chaud augmente et dépasse la densité de courant critique, ce qui entraîne la formation d'un domaine résistif sur toute la section du serpent. Cette barrière résistive transitoire génère une brève impulsion de tension d'environ 1 mV entre les extrémités du serpent. Le signal est transmis par un câble coaxial à un amplificateur hautes fréquences qui produit des impulsions d'amplitude supérieure à 150 mV compatibles avec le module PicoHarp 300.

Le détecteur est placé au fond d'une canne cryogénique conçue pour s'introduire dans une bouteille d'hélium liquide standard. Une bouteille de 80 L d'hélium correspond environ à un mois d'utilisation. La canne est maintenue en dépression par une pompe primaire et l'hélium liquide de la bouteille pénètre dans la canne *via* un capillaire. Pour atteindre 1.7 K, température idéale de fonctionnement du détecteur, la pression dans la canne doit être de l'ordre de 5 mBar. Le détecteur est couplé à une fibre optique monomode (Corning SMF-28e XB) pour acheminer les photons jusqu'à la surface sensible.

Le choix d'employer un détecteur de photon unique de type SSPD plutôt qu'une diode à avalanche pour photon unique (SPAD) s'est imposé dans le cadre de nos études pour deux raisons. D'abord, la réponse spectrale du SSPD est mieux adaptée à l'étude de chiralité de SWNTs dont le diamètre est de l'ordre du nm (voir figure 2.19). En effet, la bande interdite des supraconducteurs est deux à trois ordres de grandeur inférieure à celle des semiconducteurs ce qui permet d'absorber des photons dans la gamme infra-rouge. En plus de ses qualités dans le domaine spectral, la réponse temporelle du SSPD est meilleure : la gigue et le temps mort sont plus courts et son mécanisme de détection, qui repose sur une transition résistive dans un matériaux supraconducteur, n'entraîne pas de phénomène de piégeage de charge⁴ contrairement au cas des SPADs (voir figure 2.20).

Les caractéristiques du SSPD (rendement quantique, taux de coups d'obscurité et gigue) dépendent de la géométrie du serpent. Le rendement quantique, par exemple, est

4. Dans le cas des SPADs le mécanisme de détection repose sur l'application d'une tension de polarisation de façon à ce qu'une charge photo-générée soit suffisamment accélérée pour déclencher une avalanche. Cependant, des charges peuvent être piégés lors d'une avalanche et entraîner une détection parasite ultérieure, « afterpulsing » en anglais.

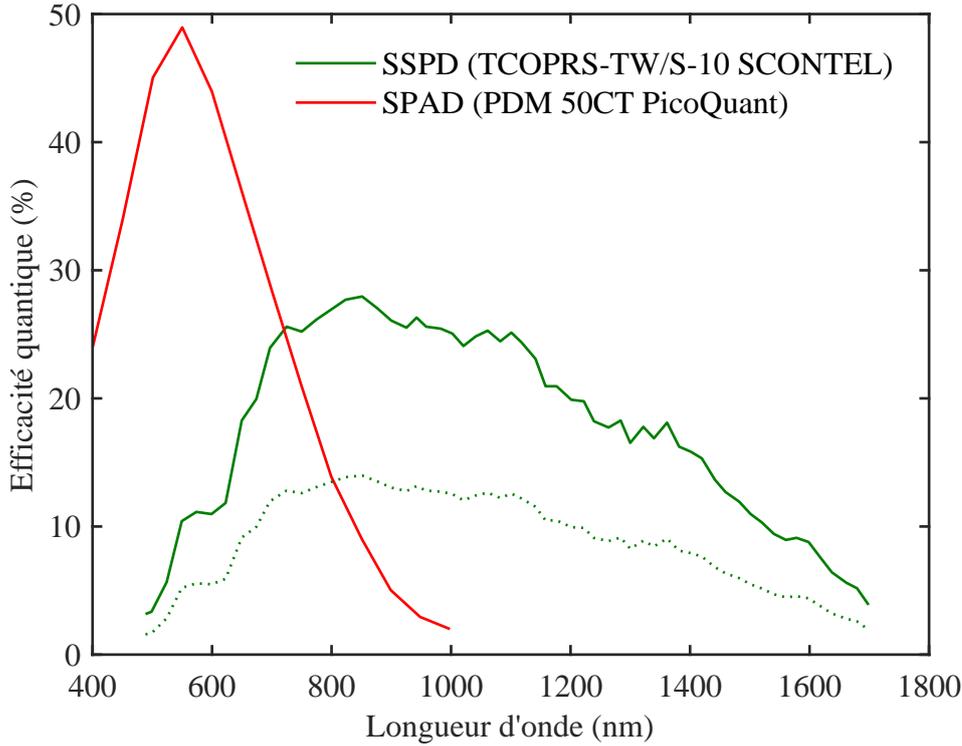


Figure 2.19 – Comparaison du rendement quantique du SSPD de la société SCONTEL avec celui d’une SPAD. La région en gris représente la gamme de longueur d’onde de la photoluminescence des SWNTs dont le diamètre est compris entre 0.75 nm et 1.1 nm. Pour comparer les performances des deux instruments de manière équitable, il est nécessaire de prendre en compte l’efficacité du couplage de la luminescence dans la fibre (courbe en pointillé). L’efficacité du couplage est évaluée à environ 50 % en comparant le niveau de signal d’un SWNT (6,5) émettant à 950 nm obtenu avec le SSPD (≈ 3.6 kc/s) et celui obtenu avec la SPAD (≈ 760 c/s).

limité par le taux de remplissage de la surface par la couche de NbN. La dimension de la section du serpentín joue également un rôle majeur. Plus il est fin, plus le rendement quantique et le taux de coups d’obscurité augmentent et plus la gigue diminue. Chaque SSPD, de part la variabilité des propriétés géométriques lors de la synthèse, présente des caractéristiques sensiblement différentes. Par ailleurs, la température du NbN affecte aussi les caractéristiques puisque le courant critique ainsi que l’énergie de la bande interdite du supraconducteur en dépendent. La condition optimale d’opération du système en terme de courant de polarisation varie donc d’un détecteur à l’autre et dépend de la température à laquelle il est soumis.

Pour un détecteur soumis à une température donnée, le niveau de courant de polarisation détermine le rendement quantique, le taux de coups d’obscurité et la gigue du détecteur. En facilitant la génération d’une barrière résistive, l’augmentation du courant de polarisation entraîne une augmentation du rendement quantique et du taux de coups d’obscurité (voir figure 2.21). En accélérant la génération d’une barrière résistive, l’augmentation du courant de polarisation entraîne une diminution de la gigue. Le niveau du courant de polarisation optimal est déterminé par le compromis entre le rendement

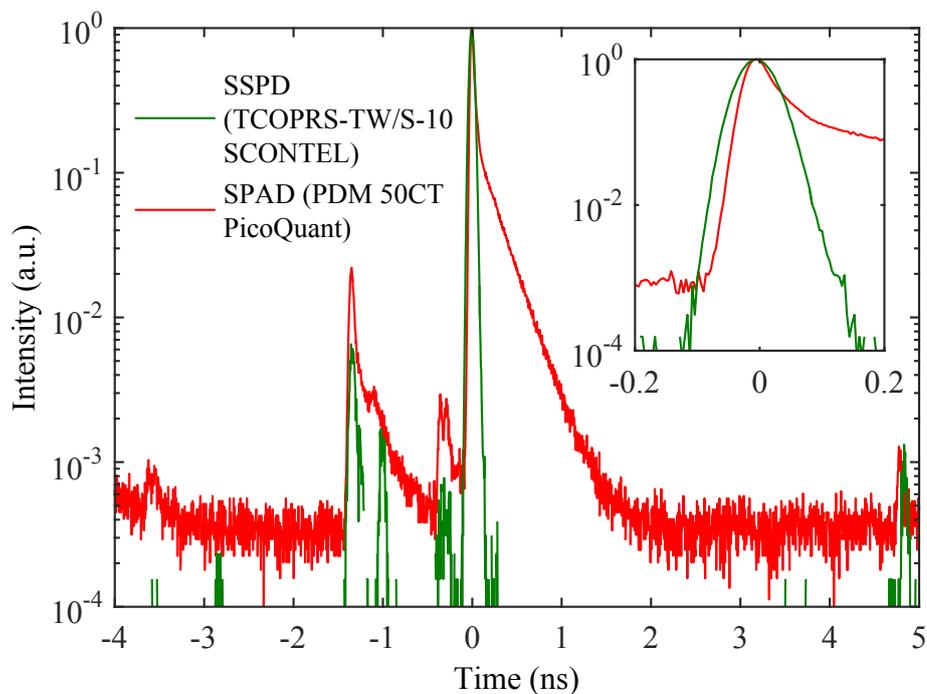


Figure 2.20 – Comparaison entre l'IRF obtenue avec le SSPD de la société SCONTEL et celle obtenue avec une SPAD. L'IRF avec le SSPD est symétrique tandis que l'IRF avec la SPAD présente une aile caractéristique du phénomène de piégeage de charge.

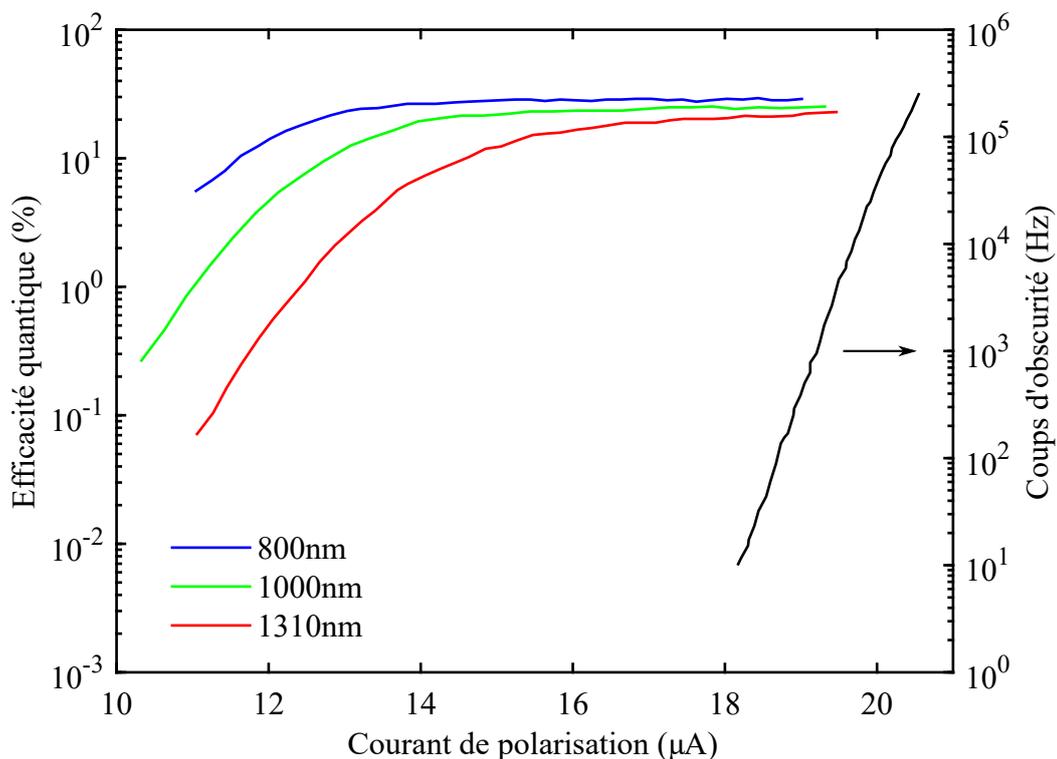


Figure 2.21 – Évolution du rendement quantique et du taux de coups d'obscurité avec le courant de polarisation. Pour ce détecteur en particulier, le courant de polarisation optimal se situe autour de 18 μA .

quantique et la gigue avec le taux de coups d'obscurité. Dans notre travail, le compromis adopté correspond à un taux de coups d'obscurité de 10 Hz pour un niveau de signal total de quelques centaines de Hz.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les méthodes expérimentales mises en œuvre pour mesurer à la fois le spectre et le déclin de photoluminescence sous champ magnétique d'un même SWNT individuel suspendu à la température de l'hélium liquide.

Le dispositif utilisé pour mesurer le déclin de photoluminescence de SWNTs individuels, incluant un détecteur supraconducteur de photons uniques dans le proche infrarouge, possède une réponse temporelle caractérisée par une IRF symétrique d'une soixantaine de picosecondes de largeur à mi-hauteur, ce qui est très court au regard de l'offre technologique existante.

Pour mesurer le spectre de photoluminescence de SWNTs individuels, nous avons utilisé plusieurs spectrographes et plusieurs détecteurs (à base de SI ou de InGaAs), permettant d'accéder à une résolution spectrale jusqu'au dixième de millielectronvolts et à un rapport signal à bruit typique de 100.

Nous verrons dans la section 3.3 qu'en combinant, pour un même SWNT individuel, les résultats obtenus avec ces dispositifs dans le domaine temporel (déclin de photoluminescence) et dans le domaine spectral (spectre de photoluminescence), il est possible d'obtenir des informations quantitatives sur la relaxation des excitons noir et brillant et sur la reconversion interne de l'énergie depuis les niveaux excitoniques supérieurs.

La qualité des spectres en terme de résolution spectrale et de rapport signal à bruit sera mise à profit dans la section 3.4 pour révéler des détails spectraux qui fournissent des informations sur les propriétés intrinsèques des SWNTs, comme par exemple le caractère mobile des excitons à la température de l'hélium liquide dans nos échantillons de SWNTs.

Chapitre 3

Étude spectroscopique de la magnéto-photoluminescence de SWNTs individuels suspendus

Ce chapitre présente les résultats obtenus au cours de ce travail. Il commence par l'identification de la chiralité des SWNTs individuels que nous avons étudiés à partir de spectres de photoluminescence. Ensuite sont présentés les spectres et les déclins de photoluminescence sous champ magnétique à température cryogénique montrant l'influence importante de l'effet Aharonov-Bohm, à la fois dans le domaine spectral et dans le domaine temporel. Dans la suite, ces résultats sont mis à profit pour sonder la dynamique associée à la structure fine excitonique à partir d'un modèle basé sur les équations de taux d'un système à deux niveaux constitué des excitons noir et brillant qui inclut la théorie du couplage Aharonov-Bohm. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à une étude des spectres de photoluminescence qui met en évidence plusieurs propriétés des excitons, telles que leur caractère mobile à la température de l'hélium liquide.

3.1 Caractérisation chirale des SWNTs étudiés

Dans le chapitre 1, nous avons mis en évidence le lien étroit entre la géométrie d'un SWNT et ses propriétés électroniques et optiques. Dans ce contexte, les techniques expérimentales pour identifier la chiralité des SWNTs représentent un enjeu important [124].

La spectroscopie Raman est particulièrement efficace pour répondre à ce besoin grâce à la richesse de la structure géométrique des SWNTs [125]. Avec cette méthode, la signature la plus distinctive correspond au mode de respiration radial (RBM), c'est-à-dire la vibration en phase de tous les atomes de carbone dans la direction radiale. La fréquence associée à ce mode étant inversement proportionnelle au diamètre du SWNT [126, 127], elle fournit une indication précieuse pour déterminer la chiralité.

Une autre approche consiste à employer des méthodes d'imagerie de haute résolution telles que la microscopie électronique en transmission (TEM), la microscopie à effet tunnel (STM) ou la microscopie à force atomique (AFM). Les images obtenues permettent de mesurer directement le diamètre de SWNTs individuels. Dans certains cas, la résolution

est suffisante pour révéler l'angle chiral et déterminer sans équivoque la chiralité du SWNT [128, 129].

Lorsque les SWNTs d'intérêts sont semiconducteurs, la technique de spectroscopie d'excitation de la photoluminescence (PLE) peut être mise en œuvre pour déterminer la composition chirale d'un échantillon d'ensemble ou bien la chiralité d'un SWNT individuel. Dans cette méthode, l'intensité de photoluminescence est mesurée à la fois en fonction de la longueur d'onde d'excitation et en fonction de la longueur d'onde d'émission, afin de révéler les transitions optiques. Rappelons que les transitions optiques dominantes dans les SWNTs, conventionnellement appelées S_{ii} pour les SWNTs semiconducteurs, sont spécifiques de la chiralité des SWNTs (voir les sections 1.2.5 et 1.2.6). Cette signature se manifeste dans les cartes de PLE par des résonances en émission, qui caractérisent les transitions S_{11} , et des résonances en excitation, qui caractérisent les transitions d'ordre supérieur. En 2002, Bachilo *et al.* ont mesuré les énergies de transition E_{11}^S et E_{22}^S de 33 chiralités différentes [46]. À partir de ces résultats expérimentaux obtenus avec des SWNTs en suspension aqueuse, des formules semi-empiriques ont été élaborées pour calculer les énergies de transition, offrant ainsi la possibilité d'utiliser la spectroscopie de PLE comme un outil de caractérisation chirale [45]. Les cercles vides de la figure 3.1 sont disposés selon les énergies de transition E_{11}^S et E_{22}^S obtenues à partir de ces formules semi-empiriques.

Les SWNTs étudiés au cours de cette thèse sont suspendus au dessus de tranchées lithographiées dans un substrat de SiO_2 (voir la figure 2.1 et la figure 2.10). Ce type d'échantillon a été sélectionné dans ce travail afin de limiter l'influence de l'environnement, souvent négligeable pour des matériaux volumiques, mais significative dans le cas des SWNTs du fait de leur faible dimensionnalité.

La présence du milieu environnant conduit notamment à une atténuation des interactions coulombiennes entre porteurs de charge qui est d'autant plus marquée que la constante diélectrique effective du milieu est importante. Cet écrantage coulombien se traduit par un déplacement spectral vers le rouge des résonances optiques, car l'énergie de renormalisation de la bande interdite est plus importante que l'énergie de liaison excitonique [66, 77, 130] (voir la section 1.4.1). Cette effet a été largement observé à travers des études spectroscopiques portant sur des SWNTs soumis à différents environnements [42, 77, 131, 132].

Parmi ces résultats, Lefebvre *et al.* [17] ont comparé les résonances S_{11} et S_{22} mesurées par Bachilo *et al.* [46] avec celles qu'ils obtiennent pour des échantillons de SWNTs suspendus, très similaires à ceux étudiés dans ce travail de thèse. Un déplacement spectral moyen vers le bleu de 28 meV en émission et de 16 meV en excitation a été constaté pour les chiralités (11,3), (10,5), (9,7), (10,6), (9,8), (13,3) et (12,5). En extrapolant ce déplacement aux autres chiralités, on obtient une cartographie de PLE qui est adaptée à la caractérisation de SWNTs suspendus. Elle est représentée par des cercles pleins sur la figure 3.1.

Dans ce travail, des SWNTs semiconducteurs de six chiralités différentes sont étudiées. Leurs spectres de photoluminescence à température cryogénique, représentés sur la figure 3.2, mettent en évidence leurs énergies d'émission. Les longueurs d'onde correspondantes sont représentées par les lignes en pointillé rouges sur la carte de PLE de la figure 3.1. Les étoiles rouges matérialisent quant à elles les longueurs d'onde auxquelles les

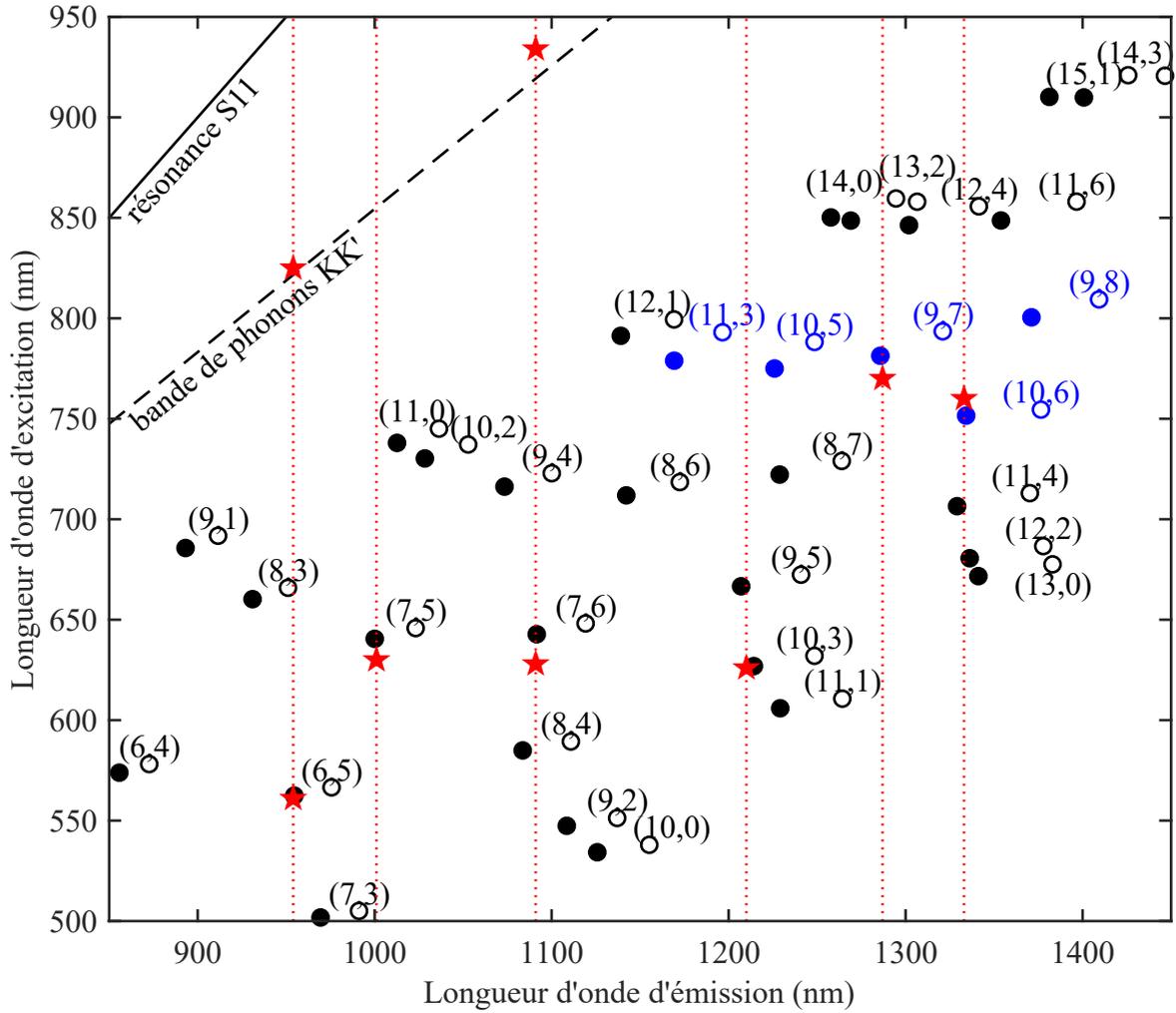


Figure 3.1 – Cartographie de PLE de SWNTs dont le diamètre est compris entre 0.6 nm et 1.3 nm. Les cercles vides représentent les énergies de transition E_{11}^S et E_{22}^S obtenues à partir des formules semi-empiriques de la référence [45]. Les cercles pleins bleus représentent les énergies de transition mesurées pour des SWNTs suspendus de plusieurs chiralités différentes [17]. Les cercles pleins noirs représentent les énergies de transition extrapolées pour toutes les chiralités à partir des décalages spectraux constatés pour les quatre chiralités entre les formules empiriques [45] et les mesures [17]. Les étoiles rouges représentent les longueurs d’onde d’excitation et d’émission des SWNTs suspendus étudiés dans ce travail de thèse.

SWNTs ont été excités. À partir de ces deux indications, la chiralité la plus probable pour chaque SWNT est déterminée (voir la figure 3.2). La table 3.1 fournit des informations sur les SWNTs étudiés au cours de ce travail.

Dans le cas des SWNTs (6,5) et (7,5), deux longueurs d’onde d’excitation différentes sont utilisées. La plus haute en énergie correspond à la transition S_{22} et la plus basse en énergie coïncide avec la bande de phonons associée aux excitons KK' . Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux indiquent en effet qu’en absorption, cette bande de phonons se situe environ 200 meV au dessus de la transition S_{11} , quelle que soit la chiralité du SWNT [87, 96–99]. Cette résonance est représentée par une ligne discontinue sur la

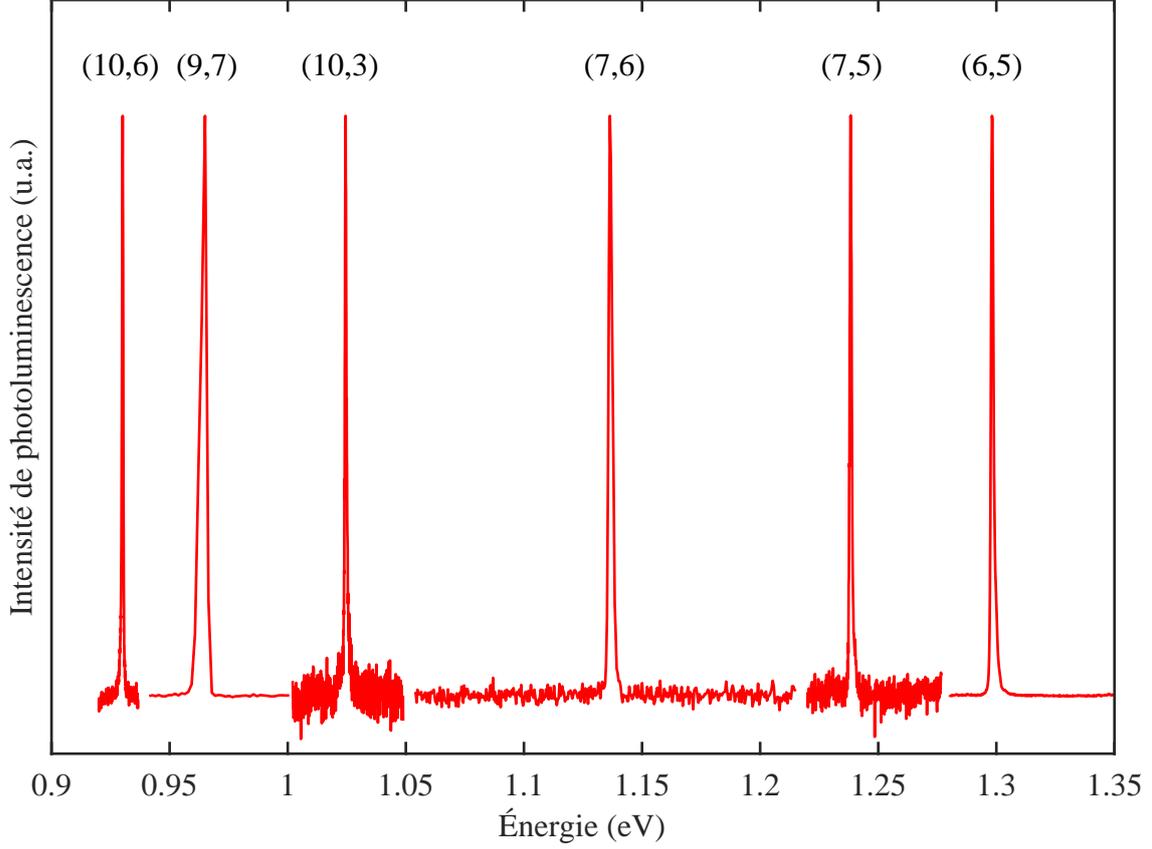


Figure 3.2 – Spectres de photoluminescence des SWNTs étudiés dans ce travail, identifiés par la chiralité la plus probable compte tenu des indications de la figure 3.1.

Chiralité supposée	Statistique	d_t (nm)	θ ($^\circ$)	ν
(6,5)	$\times 6$	0.76	27,0	2
(7,5)	$\times 1$	0.83	24,5	1
(7,6)	$\times 1$	0.89	27,5	2
(10,3)	$\times 1$	0.94	12,7	2
(9,7)	$\times 1$	1.10	25,9	1
(10,6)	$\times 1$	1.11	21,8	2

Table 3.1 – Caractéristiques des SWNTs étudiés.

figure 3.1 et la résonance S_{11} par une ligne continue.

Dans ce travail, nous avons étudié la photoluminescence des SWNTs individuels cités dans la table 3.1 dans différentes conditions expérimentales (température, champ magnétique appliqué, longueur d'onde de photo-excitation), afin de mieux comprendre les propriétés photo-physiques de ces nano-objets. Nous avons en particulier étudié l'influence du couplage Aharonov-Bohm en soumettant les SWNTs à des champs magnétiques jusqu'à 7T.

3.2 Signatures du couplage Aharonov-Bohm

3.2.1 Spectres de photoluminescence

Dans la section 1.5.2.2, nous avons présenté un modèle qui décrit l'influence d'un champ magnétique sur la structure fine excitonique des SWNTs. Ce modèle prédit qu'un champ magnétique longitudinal provoque un couplage Aharonov-Bohm entre l'exciton brillant $|b\rangle$, qui est à l'origine de la luminescence des SWNTs semiconducteurs, et l'exciton noir $|d\rangle$. Ce couplage se traduit par un transfert de force d'oscillateur de l'exciton brillant vers l'exciton noir et un éclatement progressif de l'énergie de recombinaison des deux excitons.

La première signature optique de ce couplage Aharonov-Bohm a été rapportée par Zaric et *al.* [11, 133]. Les auteurs présentent des spectres d'absorption et de photoluminescence d'échantillon de SWNTs encapsulés en micelles sous champ magnétique jusqu'à 74 T montrant l'éclatement progressif des raies spectrales en deux. D'autres travaux, qui s'appuient sur plusieurs approches expérimentales différentes, confirment ces observations [12, 95, 99, 112–114, 134–141].

Dans ce travail de thèse, les techniques de spectroscopie optique décrites dans le chapitre 2 ont été mises en œuvre afin d'obtenir des spectres de photoluminescence de SWNTs individuels suspendus sous champ magnétique et à température cryogénique. La figure 3.3 montre un exemple typique d'une série de spectres de photoluminescence d'un SWNT individuel (7,5) obtenus par excitation résonnante de la transition S_{22} à 6.5 K et pour différents champs magnétiques jusqu'à 7T.

En champ nul, le spectre est composé d'une raie spectrale unique qui correspond à l'exciton brillant. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, une raie spectrale d'énergie inférieure apparaît. Cette raie spectrale, correspondant à l'exciton noir, s'intensifie progressivement avec le champ magnétique au dépend de celle de l'exciton brillant. Par ailleurs, l'éclatement en énergie entre les raies de recombinaison des deux excitons augmente avec le champ magnétique (voir la figure 3.4). Ces comportements spectraux caractéristiques du couplage Aharonov-Bohm permettent d'attribuer avec certitude ces signaux de photoluminescence aux recombinaisons de l'exciton noir et de l'exciton brillant.

La qualité des spectres de SWNTs individuels présentés dans ce travail, caractérisée par leur rapport signal à bruit (compris entre 10 et 1000) et leur résolution spectrale (limite de résolution un ordre de grandeur inférieure à la FWHM des raies observées, voir la section 2.4.2), permet d'obtenir un profil spectral fidèle et de révéler plusieurs détails spectraux, comme la forme et la largeur des raies de recombinaison des excitons noir et brillant, ainsi que la présence de raies additionnelles de faible intensité (voir la section 3.4). La qualité de ces spectres permet également de mesurer avec précision l'éclatement en énergie des raies de recombinaison de l'exciton noir et de l'exciton brillant. La figure 3.4 représente l'éclatement en énergie mesuré pour le SWNT (7,5) à chaque valeur de champ magnétique à partir des spectres de la figure 3.3. La ligne continue rouge représente l'ajustement des résultats expérimentaux avec l'expression (1.63) prédite par le modèle à deux niveaux présenté dans la section 1.5.2.2. Cette expression peut également s'écrire directement en

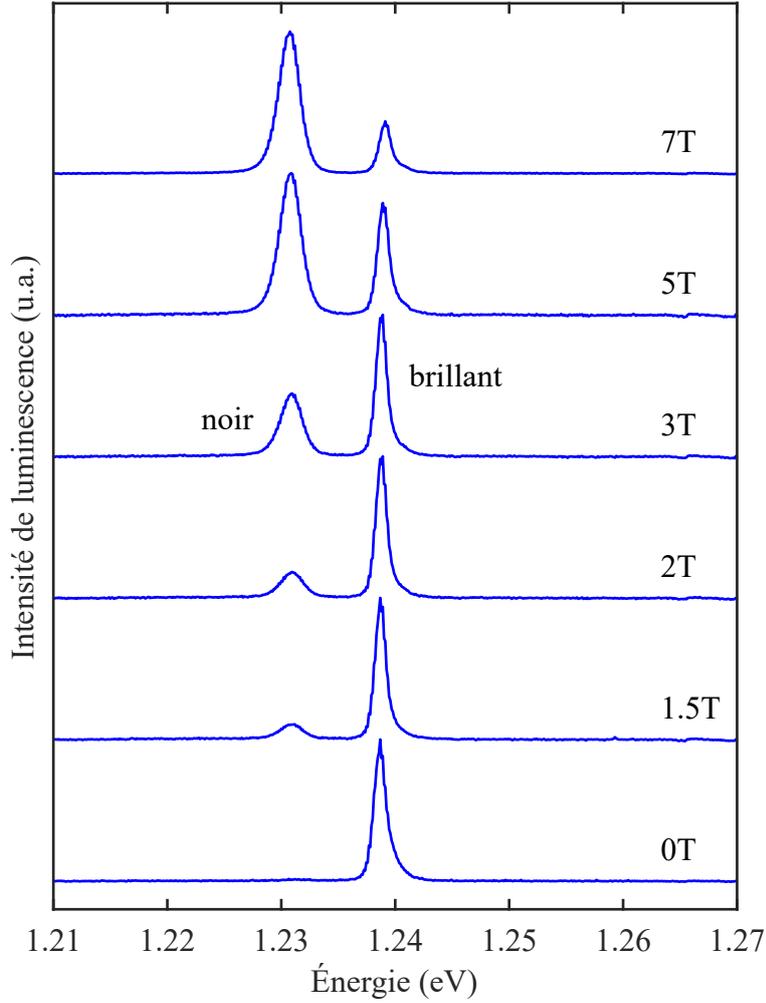


Figure 3.3 – Spectres de photoluminescence d'un SWNT (7,5) obtenus à 6.5 K suite à la photo-excitation de la transition S_{22} pour différents champs magnétiques.

fonction du champ magnétique sous la forme :

$$\Delta = \sqrt{\Delta_0^2 + v^2 B^2} \quad (3.1)$$

où le paramètre Δ_0 représente l'éclatement en énergie en champ nul et le paramètre v représente le coefficient de proportionnalité entre l'intensité du couplage Δ_{AB} et le champ magnétique appliqué B . Il est à noter que le paramètre Δ_0 est intrinsèque au SWNT alors que le paramètre v dépend de l'angle que forment l'axe du SWNT et la direction du champ magnétique.

La table 3.2 donne les paramètres Δ_0 et v extraits de l'ajustement de l'éclatement en énergie en fonction du champ magnétique mesuré pour neuf SWNTs individuels de six chiralités différentes. La reproductibilité du paramètre intrinsèque Δ_0 pour les quatre SWNTs de chiralité identique est un indicateur de la fiabilité des résultats obtenus.

Les résultats spectraux introduits dans cette partie seront exploités en détail dans la suite du manuscrit, en particulier à travers leur complémentarité avec des résultats obtenus dans le domaine temporel.

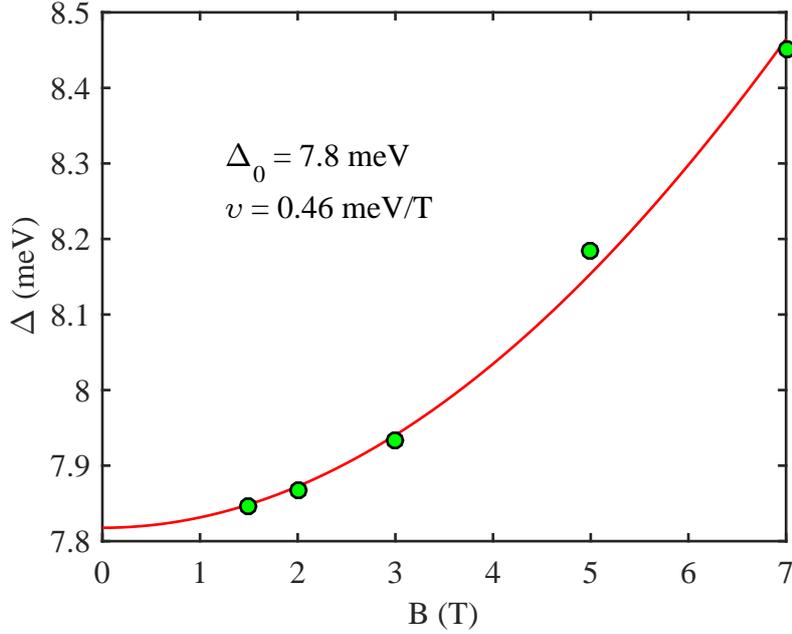


Figure 3.4 – Éclatement en énergie des raies de recombinaison de l’exciton noir et de l’exciton brillant du SWNT (7,5) en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.3. La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.1).

Chiralité supposée	Δ_0 (meV)	v (meV/T)
(6,5)	10.7	0.53
	10.8	0.43
	10.1	0.47
	10.5	0.49
(7,5)	7.8	0.46
(7,6)	5.7	0.68
(10,3)	3.1	0.71
(9,7)	1.3	0.51
(10,6)	1.2	0.85

Table 3.2 – Éclatement en énergie en champ nul de neuf SWNTs individuels de six chiralités différentes.

3.2.2 Signaux de déclin de photoluminescence

Dans ce travail, l’étude spectrale de la photoluminescence de SWNTs individuels suspendus sous champ magnétique à température cryogénique est complétée par une étude temporelle réalisée avec les mêmes SWNTs. Cette dernière consiste à mesurer le signal de déclin de la photoluminescence par une méthode directe de type TCSPC (voir section 2.4.3).

Plusieurs travaux rapportés dans la littérature présentent des signaux de déclin de

photoluminescence de SWNTs obtenus dans différentes conditions expérimentales [19, 21, 142–147]. Ces mesures réalisées dans le domaine temporel permettent d’obtenir des informations sur la photophysique des SWNTs et d’en discuter la dynamique excitonique.

Parmi ces travaux, seulement deux d’entre eux présentent des mesures de déclin de photoluminescence de SWNTs individuels suspendus à température cryogénique. Le premier de ces travaux, rapporté par Hofmann et *al.*, montre des signaux de déclin de photoluminescence obtenus à 4.4 K qui mettent en évidence un comportement nettement mono-exponentiel avec un temps caractéristique de 1 à 5 ns [21]. Dans ce travail, la photoluminescence, qui se caractérise également par une raie spectrale extrêmement fine (FWHM inférieure à 40 μeV), est attribuée à des excitons « piégés » dont la nature s’apparente à celle d’un niveau excitonique brillant de type zéro-dimensionnel (0D). Au contraire, le second travail, rapporté par Sarpkaya et *al.*, montre des signaux de déclin de photoluminescence obtenus à 9 K qui mettent en évidence un comportement bi-exponentiel avec un temps court compris entre 30 et 200 ps et un temps long compris entre 2 et 10 ns [19]. Ces résultats sont associés à des raies spectrales dont la FWHM est de l’ordre du millielectronvolt.

Dans ce travail de thèse, les signaux de déclin de photoluminescence de SWNTs individuels suspendus à la température de l’hélium liquide présentent une composante exponentielle de l’ordre de la nanoseconde et une composante plus courte caractérisée par des temps inférieurs à la centaine de picosecondes. Ainsi, nos résultats s’accordent plutôt avec les observations de Sarpkaya et *al.*, ce qui est également vrai du point de vue de la FWHM des raies de photoluminescence. Il est important de noter que les signaux de déclin de photoluminescence présentés ici ont été enregistrés pour différents champs magnétiques jusqu’à 7 T. L’étude de l’influence du champ magnétique sur le déclin de photoluminescence constitue un résultat inédit par rapport aux deux travaux cités précédemment. La figure 3.5 montre un exemple typique d’une série de signaux de déclin d’un SWNT individuel (10,3) obtenus à 4.6 K pour différents champs magnétiques en excitation résonnante avec la seconde transition optique.

Cette étude sous champ magnétique révèle l’influence de l’effet Aharonov-Bohm sur la dynamique de relaxation. On constate qualitativement que le poids de la composante longue augmente fortement avec le champ magnétique ; sa contribution est négligeable en champ nul alors qu’elle domine à 7 T. On observe également une réduction importante de la durée de vie associée à la composante longue ; de l’ordre de la nanoseconde en champ nul, le temps caractéristique diminue jusqu’à quelques centaines de picosecondes à 7 T.

Ce comportement, commun à tous les SWNTs observés dans ce travail, rappelle celui largement rapporté dans les études de magnéto-photoluminescence de nanocristaux de CdSe à basse température [148, 149]. Il est caractéristique d’une émission provenant d’un état brillant de courte durée de vie et d’un état noir de longue durée de vie, dont le couplage magnétique induit un transfert de force d’oscillateur de l’état brillant vers l’état noir.

La technique expérimentale mise en œuvre dans ce travail permet de mesurer avec précision la durée de vie associée à la composante longue car la déconvolution du signal avec l’IRF du système TCSPC est pertinente dans cette fenêtre temporelle. La largeur à mi-hauteur de l’IRF, de l’ordre d’une soixantaine de picosecondes (voir section 2.4.3), est

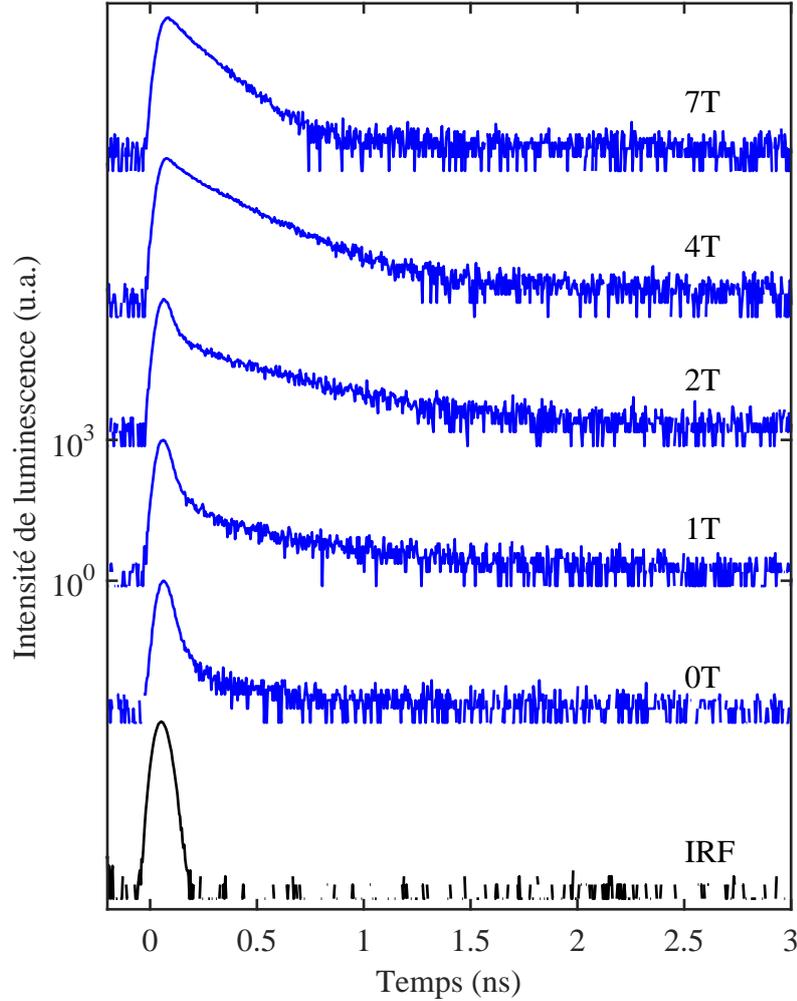


Figure 3.5 – Signaux de déclin de photoluminescence d’un SWNT (10,3) obtenus à 4.6 K suite à la photo-excitation de la transition S_{22} pour différents champs magnétiques.

en effet très inférieure au temps caractéristique de la composante longue. La figure 3.6 représente l’évolution avec le champ magnétique du temps long τ_L mesuré à partir de la série de signaux de déclin représentés sur la figure 3.5. Dans ce travail, l’exploitation des signaux de déclin s’appuie uniquement sur cette information quantitative fiable.

On peut supposer que la composante longue du déclin de photoluminescence provient principalement de la dynamique des deux états excitoniques singulets intra-vallée de plus basses énergies, c’est-à-dire l’exciton brillant et l’exciton noir. Cette hypothèse s’appuie sur la nature et la dynamique des mécanismes de relaxation consécutifs à la photo-excitation de la seconde transition optique. D’abord, l’excitation de la seconde transition optique génère efficacement des excitons singulets, ce qui exclut toute contribution significative des états triplets dans la dynamique observée. Ensuite, la relaxation non-radiative vers les états excitoniques correspondant à la première transition optique s’opère à l’échelle sub-picoseconde [150, 151] et le temps caractéristique des processus d’annihilation exciton-exciton par effet Auger est de l’ordre de la picoseconde [152–155]. Par ailleurs, la contribution de complexes de charges tels que les trions ou les biexcitons est négligeable. La formation de trions nécessite la présence préalable de charges libres,

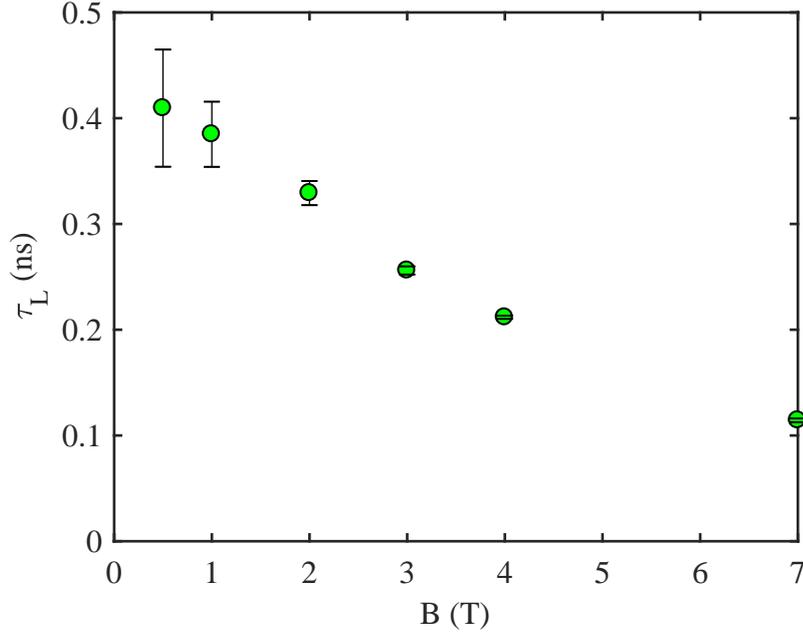


Figure 3.6 – Temps long du déclin de photoluminescence du SWNT (10,3) en fonction du champ magnétique correspondant aux résultats de la figure 3.5.

par exemple par dopage chimique, ce qui n'est pas le cas des SWNTs étudiés, ou suite au piégeage de charges générées par ionisation Auger, qui n'est pas favorisé dans le cas de SWNTs suspendus (le résultat présenté à la fin de la section 3.4.3.1 confirme expérimentalement l'inefficacité de la formation de trions dans nos échantillons). La formation de biexcitons est également peu probable car ce processus entre en compétition avec l'annihilation exciton-exciton par effet Auger qui est très efficace [155]. On peut donc considérer que l'énergie lumineuse absorbée par le SWNT pendant la durée de l'impulsion laser est partagée entre une dissipation *via* des modes de phonons et le peuplement des états excitoniques singulets de la première transition optique en quelques picosecondes. Dans le cas de signaux obtenus par excitation de la bande de phonons KK', nous ferons l'hypothèse que le temps caractéristique de relaxation vers les excitons intra-vallée est rapide devant la dynamique de ces derniers (cette hypothèse est confortée expérimentalement par les résultats présentés dans la section 3.3.3.1). L'ensemble de ces considérations justifie de simplifier l'interprétation des déclin de photoluminescence dans le cadre d'un modèle à deux niveaux qui prend en compte uniquement l'exciton noir et l'exciton brillant.

3.3 Dynamique interne des excitons noir et brillant

3.3.1 Modèle à deux niveaux

3.3.1.1 Équation pilote

Nous avons développé un modèle phénoménologique afin de proposer une interprétation unifiée des résultats expérimentaux dans le domaine spectral et dans le domaine

une dynamique interne au système à deux niveaux, permet de rendre compte du mélange thermique des excitons et du déphasage pur associé à cette transition. Il s'écrit naturellement dans la base couplée des excitons $|x\rangle$ et $|y\rangle$:

$$\rho_{\text{int}} = \begin{pmatrix} -\gamma_{\uparrow}\rho_{xx} + \gamma_{\downarrow}\rho_{yy} & -\left[\frac{1}{2}(\gamma_{\downarrow} + \gamma_{\uparrow}) + \gamma^*\right]\rho_{xy} \\ -\left[\frac{1}{2}(\gamma_{\downarrow} + \gamma_{\uparrow}) + \gamma^*\right]\rho_{yx} & -\gamma_{\downarrow}\rho_{yy} + \gamma_{\uparrow}\rho_{xx} \end{pmatrix}_{|x\rangle,|y\rangle} \quad (3.4)$$

où le taux γ^* caractérise le déphasage pur de la transition entre excitons $|x\rangle$ et $|y\rangle$ et les taux γ_{\downarrow} et γ_{\uparrow} caractérisent le mélange thermique.

L'équation pilote (3.2) peut s'écrire sous la forme d'un système de quatre équations différentielles couplées caractérisant l'évolution dans le temps des deux populations excitoniques $N_x = \rho_{xx}$ et $N_y = \rho_{yy}$ et des quantités $u = (\rho_{xy} + \rho_{yx})/2$ et $v = (\rho_{xy} - \rho_{yx})/2i$ qui caractérisent les cohérences [157]. Ce système d'équations différentielles est représenté par la relation matricielle :

$$\dot{V} = MV \quad (3.5)$$

avec :

$$V = \begin{pmatrix} N_x \\ N_y \\ u \\ v \end{pmatrix} \text{ et } M = \begin{pmatrix} -\Gamma_x - \gamma_{\uparrow} & \gamma_{\downarrow} & \Gamma_{\text{mix}} & 0 \\ \gamma_{\uparrow} & -\Gamma_y - \gamma_{\downarrow} & \Gamma_{\text{mix}} & 0 \\ \frac{\Gamma_{\text{mix}}}{2} & \frac{\Gamma_{\text{mix}}}{2} & -\gamma_{uv} & -\frac{\Delta}{\hbar} \\ 0 & 0 & \frac{\Delta}{\hbar} & -\gamma_{uv} \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

où les quantités Γ_x , Γ_y et γ_{uv} sont définies par les relations suivantes :

$$\Gamma_x = \alpha^2\Gamma_d + \beta^2\Gamma_b \quad (3.7)$$

$$\Gamma_y = \beta^2\Gamma_d + \alpha^2\Gamma_b \quad (3.8)$$

$$\gamma_{uv} = \frac{1}{2}(\Gamma_d + \Gamma_b + \gamma_{\downarrow} + \gamma_{\uparrow}) + \gamma^* \quad (3.9)$$

$$\Gamma_{\text{mix}} = \frac{\Delta_{AB}}{2\Delta}(\Gamma_b - \Gamma_d) \quad (3.10)$$

3.3.1.2 Mélange thermique

En première approche, le mélange thermique entre les excitons peut être modélisé par un processus à un phonon [138, 147, 156] :

$$\gamma_{\downarrow} = (n + 1)\gamma_0 \quad (3.11)$$

$$\gamma_{\uparrow} = n\gamma_0 \quad (3.12)$$

où le nombre $n = 1/[\exp(\Delta/k_B T) - 1]$ caractérise l'occupation des modes de phonons acoustiques dont l'énergie coïncide avec l'éclatement en énergie Δ et où γ_0 représente le taux de transition, à température nulle, de l'exciton $|y\rangle$ vers l'exciton $|x\rangle$ assisté par l'émission d'un phonon. Le taux de transition γ_0 est caractérisé par les éléments de matrice du Hamiltonien d'interaction électron-phonon $H_{e\text{-ph}}$ qui correspondent à un couplage à un phonon entre les excitons $|x\rangle$ et $|y\rangle$:

$$\gamma_0 \propto \sum_u |\langle x, u | H_{e\text{-ph}} | y, \emptyset \rangle|^2 \delta(\Delta - \hbar\omega_u) \quad (3.13)$$

où l'indice u désigne les modes de phonons intrinsèques du SWNT. Dans le cadre du modèle développé dans les références [92] et [96], le couplage électron-phonon ne crée aucun recouvrement entre excitons de parités différentes. En d'autres termes, les modes de phonons ne peuvent pas provoquer la transition entre un exciton optiquement actif, tel que l'exciton $|b\rangle$, et un exciton optiquement inactif, tel que l'exciton $|d\rangle$:

$$\langle d, u | H_{e-ph} | b, \emptyset \rangle = \langle b, u | H_{e-ph} | d, \emptyset \rangle = 0, \quad \forall u \quad (3.14)$$

Le mélange thermique ne peut donc pas s'opérer entre l'exciton noir et l'exciton brillant dès lors que les symétries intrinsèques du SWNT sont préservées. Cependant, les phénomènes qui affectent les propriétés des symétries sont susceptibles de déclencher le mélange thermique entre ces deux excitons en altérant leur parité. L'effet Aharonov-Bohm, qui brise la symétrie par renversement du temps, favorise donc le mélange thermique entre excitons noir et brillant. Afin de quantifier l'influence de l'effet Aharonov-Bohm, développons l'élément de matrice de transition accompagnée d'un phonon u en présence de champ magnétique sous la forme :

$$\begin{aligned} \langle x, u | H_{e-ph} | y, \emptyset \rangle &= \alpha^2 \langle d, u | H_{e-ph} | b, \emptyset \rangle + \beta^2 \langle b, u | H_{e-ph} | d, \emptyset \rangle \\ &+ \alpha\beta (\langle d, u | H_{e-ph} | d, \emptyset \rangle + \langle b, u | H_{e-ph} | b, \emptyset \rangle) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Les deux premiers termes sont nuls et le dernier terme est d'autant plus important que le champ magnétique est fort. Ce développement permet d'isoler le comportement magnétique du taux de transition γ_0 :

$$\gamma_0 \propto \left(\frac{\Delta_{AB}}{2\Delta} \right)^2 \sum_u |\langle d, u | H_{e-ph} | d, \emptyset \rangle + \langle b, u | H_{e-ph} | b, \emptyset \rangle|^2 \delta(\Delta - \hbar\omega_u) \quad (3.16)$$

L'amplitude de couplage maximale explorée expérimentalement dans ce travail correspond à une variation de l'éclatement en énergie Δ de l'ordre de 1 à 3 meV. Dans ce contexte, on peut faire l'hypothèse que les modes de phonons impliqués dans le mélange thermique sont les mêmes quelque soit le champ magnétique. Le taux de transition γ_0 suit alors une loi quadratique avec le champ magnétique qui sature vers une valeur asymptotique γ_0^∞ :

$$\gamma_0 = \gamma_0^\infty \left(\frac{\Delta_{AB}}{\Delta} \right)^2 \quad (3.17)$$

$$\gamma_0^\infty \propto \sum_u \left(\frac{|\langle d, u | H_{e-ph} | d, \emptyset \rangle + \langle b, u | H_{e-ph} | b, \emptyset \rangle|}{2} \right)^2 \delta(\Delta_0 - \hbar\omega_u) \quad (3.18)$$

Ainsi, l'application d'un champ magnétique provoque une accélération du mélange thermique entre les excitons $|x\rangle$ et $|y\rangle$. Nous verrons dans la section 3.3.2.4 que les résultats expérimentaux de ce travail valident ce mécanisme.

3.3.1.3 Modes propres de relaxation

Le signal obtenu par la méthode TCSPC constitue une mesure directe de l'évolution temporelle $I(t)$ de la luminescence provenant des excitons noir et brillant. La dynamique de ce signal est donc dictée par celle des populations excitoniques N_x et N_y :

$$I(t) \propto \alpha^2 N_y(t) + \beta^2 N_x(t) \quad (3.19)$$

où les probabilités α^2 et β^2 rendent compte de la force d'oscillateur relative des deux excitons.

Dans le cadre du modèle proposé dans ce travail, l'évolution des populations et des cohérences s'opère selon les modes de relaxation caractérisés par les quatre valeurs propres de la matrice M . Deux valeurs propres sont réelles ; elles correspondent à un comportement bi-exponentiel caractéristique d'une dynamique à deux niveaux. Les deux autres valeurs propres sont complexes ; elles traduisent l'influence des cohérences à travers un comportement oscillatoire amorti. L'évolution temporelle des populations s'exprime donc sous la forme :

$$N_{x,y}(t) = A_{x,y}e^{-\Gamma_L t} + B_{x,y}e^{-\Gamma_S t} + C_{x,y} \cos(\omega t + \varphi_{x,y}) e^{-\Gamma_\omega t} \quad (3.20)$$

où les quantités $\Gamma_S \geq \Gamma_L > 0$, $\Gamma_\omega > 0$ et $\omega > 0$ caractérisent les modes propres de relaxation et où les paramètres $A_{x,y}$, $B_{x,y}$, $C_{x,y}$ et $\varphi_{x,y}$ désignent les constantes d'intégration qui dépendent des conditions initiales. Les deux premiers termes traduisent le déclin bi-exponentiel de la population et le dernier terme traduit l'oscillation amortie.

La quantité Γ_L prédite par ce modèle est accessible expérimentalement par l'inverse du temps caractéristique τ_L mesuré à partir des signaux de déclin de luminescence (voir la figure 3.6). L'expression analytique du taux Γ_L n'est pas donné ici car elle ne peut être écrite sous une forme suffisamment concise. Toutefois, les équations de taux permettent d'en obtenir une expression approchée plus simple et qui est valide dans le cas des signaux de déclin de luminescence étudiés dans ce travail (voir la section 3.3.1.5).

3.3.1.4 Répartition de la population excitonique en régime stationnaire

Le spectre de magnéto-photoluminescence d'un SWNT individuel renseigne sur la force du couplage Aharonov-Bohm à travers l'éclatement en énergie Δ entre les raies excitoniques, mais il contient également des informations sur la dynamique de la population excitonique. Le rapport I_x/I_y de l'intensité de luminescence provenant de l'exciton noir et de l'exciton brillant est en effet directement relié au rapport moyen des populations excitoniques pendant le temps d'intégration du spectre :

$$\frac{I_x}{I_y} = \frac{f_x}{f_y} \times \frac{\langle N_x \rangle}{\langle N_y \rangle} \quad (3.21)$$

où $f_x/f_y = \beta^2/\alpha^2$ correspond au rapport des forces d'oscillateur entre les deux excitons $|x\rangle$ et $|y\rangle$.

Dans la mesure où la photo-excitation du SWNT est maintenue pendant le temps d'intégration du spectre, le rapport de population obtenu dans ces conditions peut être modélisé par l'équation pilote en régime forcé. Par rapport à l'équation (3.2), qui décrit une évolution libre, un terme ρ_{ex} s'ajoute pour rendre compte de la formation d'excitons entretenue par la photo-excitation du SWNT. Le terme ρ_{ex} s'écrit naturellement dans la base découplée des excitons $|d\rangle$ et $|b\rangle$:

$$\rho_{\text{ex}} = \begin{pmatrix} (1 - p_b)W & 0 \\ 0 & p_b W \end{pmatrix}_{|d\rangle, |b\rangle} \quad (3.22)$$

où p_b désigne le rapport de branchement vers l'exciton $|b\rangle$ suite à la photo-excitation, dont on peut supposer que la variation avec le champ magnétique est négligeable. Dans la base couplée, le rapport de branchement vers l'exciton $|y\rangle$ dépend alors du champ magnétique selon la relation :

$$p_y = \alpha^2 p_b + \beta^2 (1 - p_b) \quad (3.23)$$

Le temps d'intégration des spectres, typiquement de l'ordre de plusieurs dizaines de secondes, est très grand devant le temps caractéristique de la dynamique étudiée. La comparaison de ces deux échelles de temps indique que la répartition de population mesurée par cette méthode peut être interprétée en régime stationnaire ($\dot{\rho} = 0$). Le rapport moyen des populations s'exprime alors sous la forme :

$$\frac{\langle N_x \rangle}{\langle N_y \rangle} = \frac{(1 - p_y) \Gamma_y + \gamma_{\downarrow} + \frac{\alpha\beta (1 - 2p_b) (2\gamma_{\downarrow} + \Gamma_y) \Gamma_{\text{mix}} \gamma_{uv} - \frac{(1 - 2p_y)}{2} \Gamma_{\text{mix}}^2 \gamma_{uv}}{\gamma_{uv}^2 + (\Delta/\hbar)^2}}{p_y \Gamma_x + \gamma_{\uparrow} + \frac{\alpha\beta (1 - 2p_b) (2\gamma_{\uparrow} + \Gamma_x) \Gamma_{\text{mix}} \gamma_{uv} + \frac{(1 - 2p_y)}{2} \Gamma_{\text{mix}}^2 \gamma_{uv}}{\gamma_{uv}^2 + (\Delta/\hbar)^2}} \quad (3.24)$$

Ce résultat doit être comparé avec la solution des équations de taux afin de déterminer si la cohérence de la transition entre l'exciton $|x\rangle$ et l'exciton $|y\rangle$ joue un rôle significatif dans la répartition de la population excitonique (voir la section 3.3.1.5).

3.3.1.5 Comparaison avec les équations de taux

Les équations de taux consistent à négliger l'influence des cohérences sur les populations, c'est-à-dire à considérer seulement la sous-matrice :

$$M_{\{1,2\}\{1,2\}} = \begin{pmatrix} -\Gamma_x - \gamma_{\uparrow} & \gamma_{\downarrow} \\ \gamma_{\uparrow} & -\Gamma_y - \gamma_{\downarrow} \end{pmatrix} \quad (3.25)$$

Cette matrice possède deux valeurs propres réelles. Les équations de taux ne rendent donc pas compte des oscillations amorties. Les populations présentent un comportement bi-exponentiel pur caractérisé par les taux Γ_S et Γ_L dont la forme analytique est beaucoup plus simple que ceux obtenus en tenant compte des cohérences :

$$\Gamma_{S,L} = \frac{1}{2} \left(\Gamma_b + \Gamma_d + \gamma_{\downarrow} + \gamma_{\uparrow} \pm \sqrt{\left((\Gamma_b - \Gamma_d) \frac{\Delta_0}{\Delta} + \gamma_{\downarrow} - \gamma_{\uparrow} \right)^2 + 4\gamma_{\downarrow}\gamma_{\uparrow}} \right) \quad (3.26)$$

Pour les SWNTs étudiés dans ce travail, les taux de relaxation obtenus à partir des équations de taux constituent une très bonne approximation des taux de relaxations obtenus dans le cadre du formalisme de l'opérateur densité. À titre d'exemple, l'écart relatif entre les taux Γ_S et Γ_L prédits par les équations de taux et ceux prédits par l'équation pilote pour le jeu de paramètres qui correspond aux résultats du SWNT (7,6) étudié dans ce travail est inférieur à 0.5 ‰ quel que soit le taux de déphasage pur de la transition entre l'exciton noir et l'exciton brillant.

Concernant la répartition de la population excitonique, le comportement stationnaire des équations de taux en régime forcé se traduit par le rapport de population suivant :

$$\frac{\langle N_x \rangle}{\langle N_y \rangle} = \frac{(1 - p_y) \Gamma_y + \gamma_{\downarrow}}{p_y \Gamma_x + \gamma_{\uparrow}} \quad (3.27)$$

On constate que lorsque la quantité Δ/\hbar est très supérieure aux différents taux caractéristiques de relaxation de la population excitonique (c'est-à-dire Γ_d , Γ_b et γ_0^∞), alors la solution des équations de taux est une bonne approximation de celle de l'équation pilote car les termes qui traduisent l'effet de la cohérence sont négligeables.

Dans le cas de nos résultats, la quantité Δ/\hbar mesurée est de l'ordre de la picoseconde⁻¹ voire la dizaine de picosecondes⁻¹ (voir la table 3.2) alors que le taux caractéristique Γ_L mesuré n'excède pas la dizaine de nanosecondes⁻¹ (voir la figure 3.6). On peut donc considérer que les équations de taux sont suffisantes pour interpréter le rapport de population $\langle N_x \rangle / \langle N_y \rangle$. À titre d'exemple, l'écart relatif entre le rapport $\langle N_x \rangle / \langle N_y \rangle$ prédit par les équations de taux et celui prédit par l'équation pilote pour le jeu de paramètres qui correspond aux résultats du SWNT (7,6) étudié au cours de cette thèse est inférieur à 1.7 % quel que soit le taux de déphasage pur de la transition entre l'exciton noir et l'exciton brillant.

En conclusion, le développement théorique qui s'appuie sur l'équation pilote présenté dans ce travail permet de montrer sans ambiguïté que l'effet de la cohérence de la transition entre l'exciton $|x\rangle$ et l'exciton $|y\rangle$ est négligeable sur les signatures optiques collectées dans ce travail. Le modèle proposé sera donc appliqué aux résultats expérimentaux en employant la simplification des équations de taux.

3.3.2 Détermination quantitative des paramètres de relaxation

Le modèle développé précédemment (voir la section 3.3.1) constitue une proposition pour interpréter de manière unifiée les résultats expérimentaux dans le domaine spectral et dans le domaine temporel. La complémentarité des spectres et des signaux de déclin de photoluminescence permet d'extraire, à partir des hypothèses de ce modèle, des informations quantitatives sur la dynamique de relaxation de l'énergie dans les SWNTs suite à la photo-excitation d'un niveau excitonique.

Les figures 3.8 (a) et (b) représentent respectivement les spectres et les signaux de déclin à température cryogénique obtenus sous différents champs magnétiques pour un même SWNT individuel de chiralité (7,6). La richesse de ces données expérimentales brutes permet d'accéder à l'évolution avec le champ magnétique de trois quantités différentes caractérisant le SWNT étudié, à savoir l'éclatement en énergie Δ entre les excitons noir et brillant, le rapport I_x/I_y des intensités de photoluminescence de l'exciton noir et de l'exciton brillant et le taux Γ_L de la composante longue du déclin de photoluminescence. L'éclatement en énergie Δ et le rapport I_x/I_y sont mesurés à partir des spectres de photoluminescence et le taux Γ_L est mesuré à partir des signaux de déclin de photoluminescence. Au cours de ce travail, ce jeu de données complet a été obtenu pour trois autres SWNTs individuels de chiralité (6,5), (7,5) et (10,3).

Le modèle à deux niveaux proposé dans ce travail comporte six paramètres d'ajustement qui sont recensés dans la table 3.3. Ce modèle permet de décrire simultanément le comportement avec le champ magnétique de l'éclatement en énergie Δ , du rapport I_x/I_y et du taux Γ_L . Nous montrerons dans la suite que la complémentarité de ces trois jeux de données garantit la pertinence des résultats déduits à partir du modèle proposé, malgré le nombre important de paramètres d'ajustement.

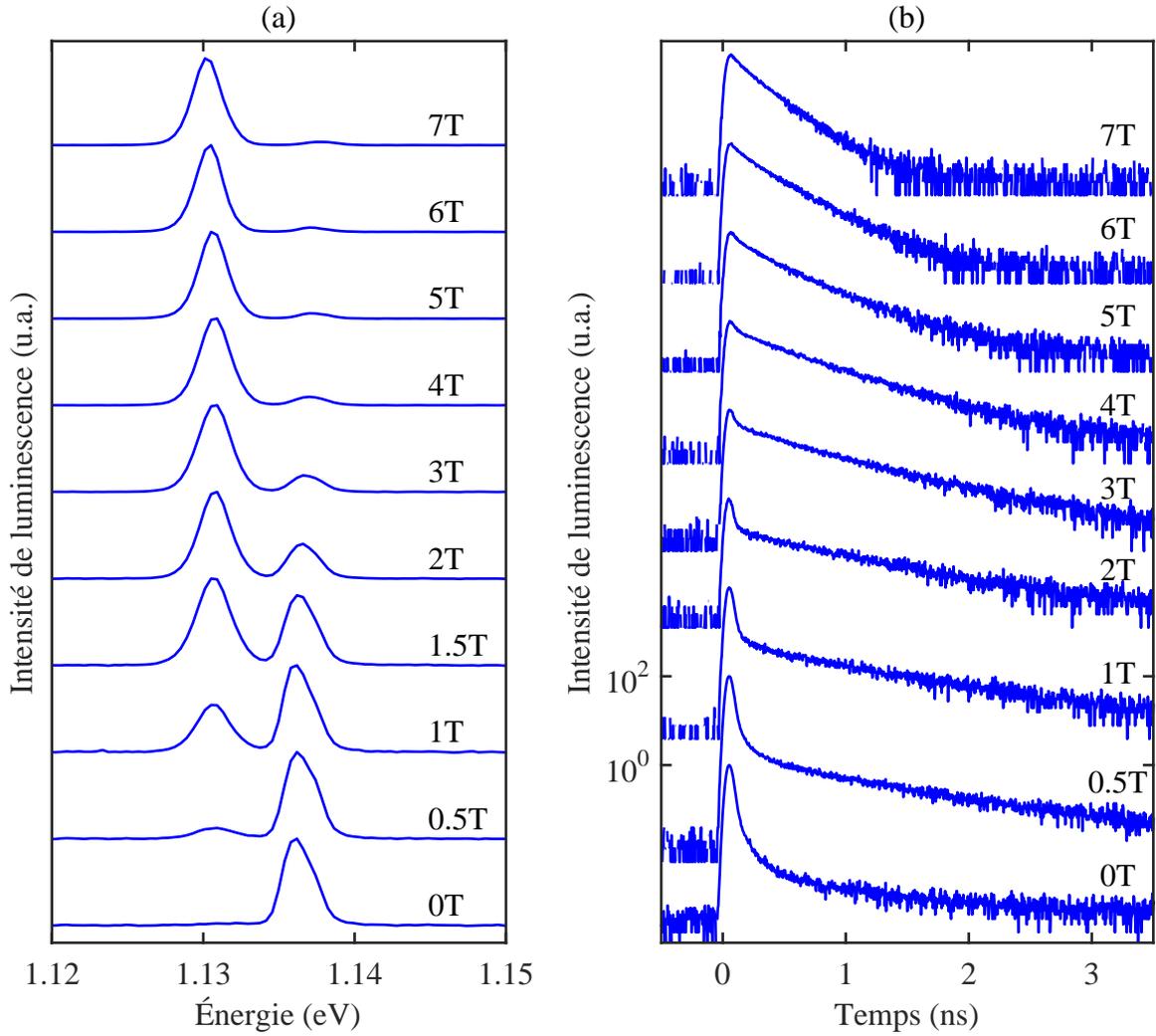


Figure 3.8 – Spectres (a) et signaux de déclin de photoluminescence (b) d'un SWNT (7,6) obtenus à 4.4 K suite à la photo-excitation de la transition S_{22} pour différents champs magnétiques.

Δ_0	Éclatement en énergie sans champ magnétique entre les excitons noir et brillant
v	Paramètre caractérisant la force du couplage Aharonov-Bohm
Γ_d	Taux de recombinaison total de l'exciton noir
Γ_b	Taux de recombinaison total de l'exciton brillant
γ_0^∞	Taux de transition caractérisant le mélange thermique entre les excitons noir et brillant en régime de fort champ magnétique
p_b	Rapport de branchement vers l'exciton brillant

Table 3.3 – Paramètres d'ajustement du modèle à deux niveaux.

D'abord, les paramètres Δ_0 et v sont directement obtenus à partir de l'évolution de l'éclatement en énergie Δ en fonction du champ magnétique. Grâce à ce premier résultat, l'évolution du taux Γ_L de la composante longue du déclin de photoluminescence en fonction du champ magnétique permet de déterminer les paramètres Γ_d et Γ_b . Enfin, en s'appuyant sur les deux résultats précédents, il est possible d'estimer les paramètres γ_0^∞

et p_b à partir de l'évolution avec le champ magnétique du rapport d'intensité I_x/I_y .

3.3.2.1 Éclatement en énergie Δ

La figure 3.9 représente l'évolution avec le champ magnétique de l'éclatement en énergie des excitons noir et brillant du SWNT (7,6) à 4.4 K. Cet éclatement en énergie est

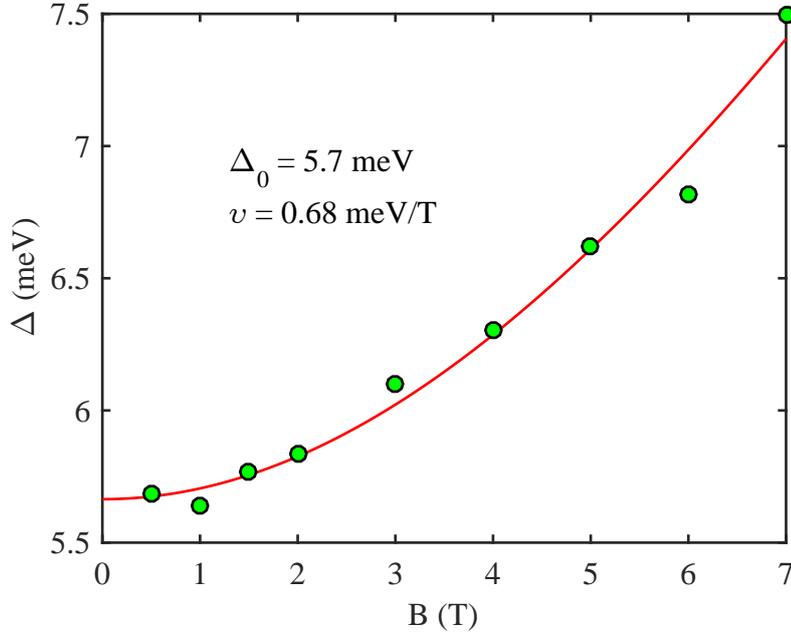


Figure 3.9 – Éclatement en énergie des raies de recombinaison de l'exciton noir et de l'exciton brillant du SWNT (7,6) en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.8 (a). La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.1).

directement mesuré à partir des spectres de la figure 3.8 (a) et permet de déterminer les paramètres Δ_0 et v à partir du modèle à deux niveaux (voir la section 3.2.1).

La table 3.4 synthétise les paramètres Δ_0 et v obtenus pour les quatre SWNTs individuels étudiés dans cette partie, c'est-à-dire pour lesquels les données spectrales et temporelles collectées permettent de déterminer les trois quantités Δ , I_x/I_y et Γ_L .

Chiralité supposée	Δ_0 (meV)	v (meV/T)
(6,5)	10.5	0.49
(7,5)	7.8	0.46
(7,6)	5.7	0.68
(10,3)	3.1	0.71

Table 3.4 – Éclatement en énergie en champ nul des quatre SWNTs individuels étudiés dans cette partie.

3.3.2.2 Taux de la composante longue Γ_L

Les signaux de déclin collectés afin de déterminer les deux paramètres Γ_d et Γ_b sont tous enregistrés à très basses températures (de l'ordre de 4 K). Dans ces conditions, l'éclatement en énergie Δ_0 des quatre SWNTs étudiés dans cette partie représente de 7 à 20 fois l'énergie thermique $k_B T$. Cette comparaison justifie l'emploi de l'approximation de température nulle pour interpréter les signaux de déclin de photoluminescence. Dans ce cas limite, le taux de la composante longue du déclin de photoluminescence modélisé à partir des équations de taux s'exprime sous la forme :

$$\Gamma_L = -\frac{1}{2}(\Gamma_b - \Gamma_d) \frac{\Delta_0}{\Delta} + \frac{1}{2}(\Gamma_b + \Gamma_d) \quad (3.28)$$

En régime de très basse température, les équations de taux prédisent donc un comportement affine du taux Γ_L en fonction de la quantité adimensionnée Δ_0/Δ qui est accessible expérimentalement à partir des spectres de luminescence.

En champ nul, on constate que le taux Γ_L s'identifie au taux de recombinaison de l'exciton noir Γ_d . Par ailleurs, dans ces mêmes conditions, la relation (3.26) avec $T = 0$ et $B = 0$ montre que le taux Γ_S de la composante courte s'identifie au taux de recombinaison de l'exciton brillant Γ_b . Cependant, le signal de déclin de luminescence à 0 T de la figure 3.8 (b) ne dévoile aucun de ces deux paramètres. Le paramètre Γ_b est inaccessible car la résolution temporelle du système de détection (de l'ordre de 60 ps) est insuffisante pour mesurer le taux de la composante courte (voir la section 2.4.3); le paramètre Γ_d est inaccessible car le poids de la composante longue est nulle en l'absence de champ magnétique. La force de cette étude sous champ magnétique est ici de révéler les deux paramètres Γ_b et Γ_d à travers l'évolution du taux Γ_L en fonction du rapport Δ_0/Δ .

La figure 3.10 représente l'évolution du taux Γ_L du SWNT (7,6) à 4.3 K en fonction du rapport Δ_0/Δ . Ce résultat est directement obtenu à partir des signaux de déclin de luminescence de la figure 3.8 (b). Pour un champ magnétique jusqu'à 5 T, le comportement observé est en très bon accord avec le comportement affine attendu d'après la relation (3.28) issue du modèle proposé dans ce travail. Dans le cadre de ce modèle, le taux Γ_L s'identifie au taux Γ_d en champ nul ($\Delta_0/\Delta = 1$), puis il est progressivement contaminé par le taux Γ_b lorsque le champ magnétique augmente, jusqu'à atteindre la valeur moyenne $(\Gamma_d + \Gamma_b)/2$ en régime de très fort couplage ($\Delta_0/\Delta \rightarrow 0$). Le taux de recombinaison de l'exciton noir Γ_d est donc déterminé de manière robuste par extrapolation affine du taux Γ_L en champ nul. Le taux de recombinaison de l'exciton brillant Γ_b est obtenu à partir de la pente qui caractérise le mélange progressif des taux de recombinaison.

Les résultats obtenus pour les quatre SWNTs étudiés dans cette partie sont donnés dans la table 3.5. Pour ces quatre SWNTs, le temps caractéristique de recombinaison de l'exciton $|d\rangle$ est de l'ordre de la nanoseconde et celui de l'exciton $|b\rangle$ est environ un ordre de grandeur plus court.

La figure 3.10 montre que le taux Γ_L s'écarte progressivement du comportement affine attendu lorsque le couplage magnétique devient important. Cette déviation, qui est systématiquement observée en régime de fort champ magnétique pour tous les SWNTs étudiés dans ce travail (voir la figure 3.22), est commentée dans la section 3.3.4.1. Les points de mesure du taux Γ_L qui ne concordent pas avec la tendance en régime de faible champ magnétique ne sont pas pris en compte pour réaliser l'ajustement des données avec

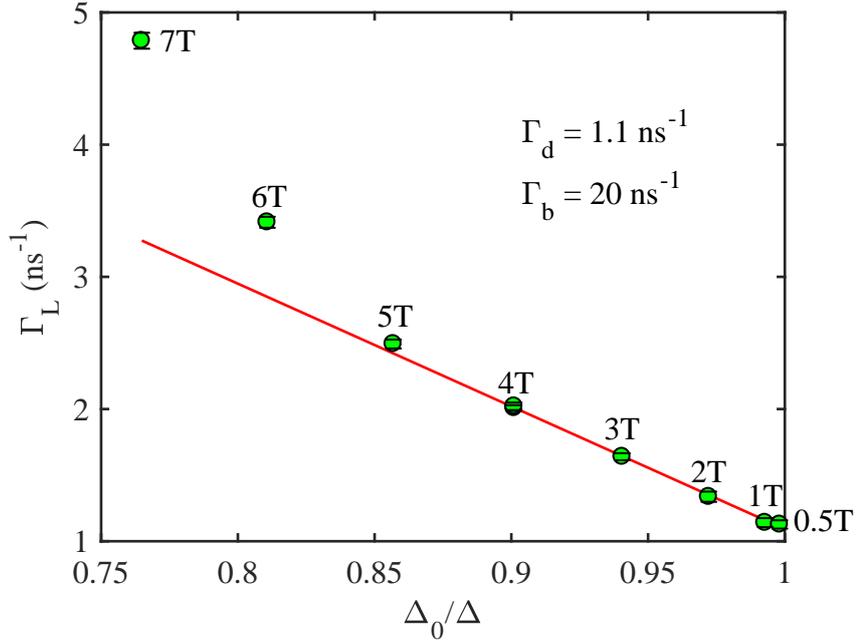


Figure 3.10 – Taux de la composante longue du déclin de photoluminescence du SWNT (7,6) en fonction du rapport Δ_0/Δ correspondant aux résultats de la figure 3.8 (b). La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.28).

Chiralité supposée	Γ_d (ns ⁻¹)	Γ_b (ns ⁻¹)
(6,5)	4.1	21
(7,5)	1.6	18
(7,6)	1.1	20
(10,3)	2.4	20

Table 3.5 – Taux de recombinaison de l’exciton noir et de l’exciton brillant des quatre SWNTs individuels étudiés dans cette partie.

le modèle proposé dans ce travail. Par exemple, les taux Γ_L mesurés dans le cas du SWNT (7,6) sont ignorés au delà de 4 T (voir la figure 3.10).

3.3.2.3 Rapport d’intensité de luminescence I_x/I_y

La figure 3.11 représente l’évolution avec le champ magnétique du rapport I_x/I_y des intensités de luminescence de l’exciton noir et de l’exciton brillant du SWNT (7,6) à une température de 4.4 K. Ce résultat expérimental est directement obtenu à partir des spectres de la figure 3.8 (a). Selon le modèle développé dans ce travail de thèse à partir des équations de taux (voir la section 3.3.1.5), le rapport des intensités de luminescence

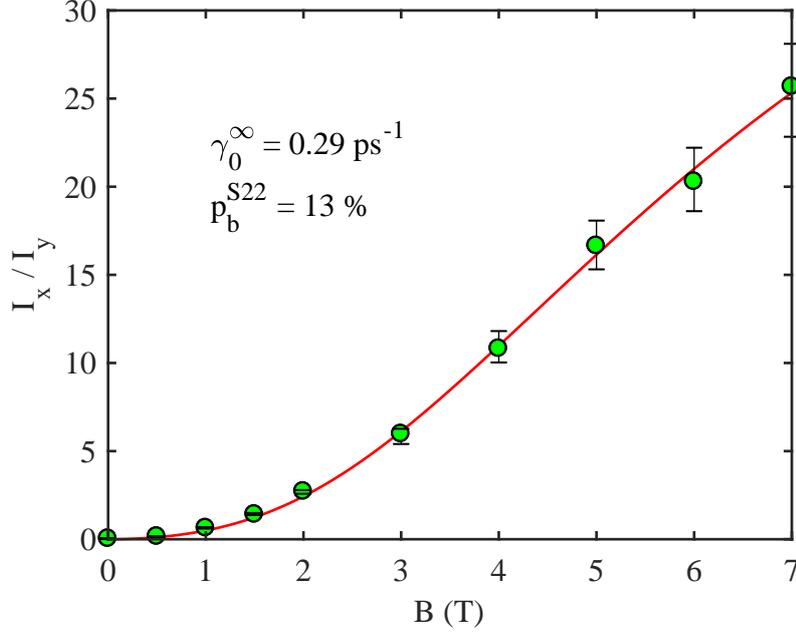


Figure 3.11 – Rapport d'intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l'exciton noir et celle de l'exciton brillant du SWNT (7,6) en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.8 (a). La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.29).

est décrit dans le régime de basse température par la relation suivante :

$$\frac{I_x}{I_y} = \frac{1 - \frac{\Delta_0}{\Delta}}{1 + \frac{\Delta_0}{\Delta}} \times \frac{\left(1 + (2p_b + 1) \frac{\Delta_0}{\Delta}\right) \left(\frac{1}{2} (\Gamma_b + \Gamma_d) + \frac{1}{2} (\Gamma_b - \Gamma_d) \frac{\Delta_0}{\Delta}\right) + 4\gamma_0^\infty \left(1 - \left(\frac{\Delta_0}{\Delta}\right)^2\right)}{\left(1 + (2p_b - 1) \frac{\Delta_0}{\Delta}\right) \left(\frac{1}{2} (\Gamma_b + \Gamma_d) - \frac{1}{2} (\Gamma_b - \Gamma_d) \frac{\Delta_0}{\Delta}\right)} \quad (3.29)$$

On constate qu'il dépend de tous les paramètres d'ajustement du modèle, c'est-à-dire du taux de mélange thermique en régime de fort couplage γ_0^∞ , du rapport de branchement p_b et des quatre paramètres connus Δ_0 , v , Γ_d et Γ_b . Il est donc possible d'estimer les deux paramètres γ_0^∞ et p_b par ajustement des données expérimentales du rapport d'intensité avec le modèle proposé dans ce travail (voir la figure 3.11).

Cependant, il est nécessaire de s'interroger sur la pertinence des valeurs de γ_0^∞ et de p_b ainsi obtenues. En effet, le rôle de ces deux paramètres dans l'évolution du rapport d'intensité ne correspond pas à une signature distinctive évidente, contrairement au rôle de Δ_0 et v dans l'évolution de l'éclatement en énergie entre excitons ou bien au rôle de Γ_d et Γ_b dans l'évolution du taux de la composante longue du déclin de luminescence.

Nous allons montrer dans la suite qu'il est toutefois possible d'obtenir une estimation fiable des deux paramètres γ_0^∞ et p_b . Pour cela, intéressons nous à l'évolution de la norme des résidus du rapport d'intensité en fonction de ces deux paramètres. La norme des résidus, notée R , désigne ici la somme des carrés de la différence entre les rapports d'intensité mesurés expérimentalement et les rapports d'intensité théoriques calculés à partir de la

relation (3.29) :

$$R = \sum_i \left(\left. \frac{I_x}{I_y} (B_i) \right|_{\text{exp}} - \left. \frac{I_x}{I_y} (B_i) \right|_{\text{théo}} \right)^2 \quad (3.30)$$

La figure 3.12 montre un exemple représentatif de l'évolution de la norme des résidus du rapport d'intensité pour le SWNT (7,6) en fonction des deux paramètres p_b et γ_0^∞ . L'existence d'un minimum global bien défini garantit que l'optimisation de la norme des résidus avec les deux paramètres p_b et γ_0^∞ est robuste. D'après cette observation, on peut conclure que le résultat de l'ajustement des données expérimentales du rapport d'intensité fournit une estimation fiable du rapport de branchement p_b et du taux de mélange thermique γ_0^∞ . Dans le cas du SWNT (7,6), le rapport de branchement vers l'exciton brillant est de l'ordre de 13 % et le taux de mélange thermique en régime de fort champ magnétique est de l'ordre de 0.29 ps^{-1} .

Pour compléter les résultats obtenus par photo-excitation de la transition S_{22} , deux des quatre SWNTs étudiés dans cette partie, le SWNT (6,5) et le SWNT (7,6), font l'objet d'une étude spectrale de la luminescence sous champ magnétique pour laquelle la photo-excitation coïncide avec la bande de phonons KK' . La figure 3.13 montre un exemple de comparaison à champ magnétique identique, entre les spectres obtenus par excitation de la bande de phonons KK' et ceux obtenus par excitation de la transition S_{22} . Pour les deux SWNTs, on constate que la répartition de population stationnaire est plus favorable pour l'état brillant dans le cas de l'excitation de la bande de phonons KK' que dans le cas de l'excitation de la transition S_{22} . Dans le cadre de notre modèle, seul le rapport de branchement p_b est susceptible de changer en fonction du type de photo-excitation, puisque les autres paramètres caractérisent seulement des propriétés internes du sous-système constitué de l'exciton noir et de l'exciton brillant. Dans ce travail, nous avons donc interprété le changement de la répartition de population stationnaire entre excitons selon le type d'excitation par une différence de rapport de branchement vers l'exciton brillant : le rapport de branchement depuis la bande de phonons KK' (noté $p_b^{KK'}$) est donc supérieur au rapport de branchement depuis la transition S_{22} (noté $p_b^{S_{22}}$).

La figure 3.14 représente les résultats obtenus pour les paramètres p_b et γ_0^∞ des quatre SWNTs individuels étudiés dans cette partie. Les cercles pleins représentent les valeurs de rapport de branchement et de taux de mélange thermique qui correspondent au meilleur ajustement des résultats expérimentaux de rapport d'intensité en excitation de la transition S_{22} . Les cercles vides représentent celles qui correspondent au meilleur ajustement des résultats expérimentaux de rapport d'intensité en excitation de la bande de phonons KK' . Les incertitudes matérialisées sur cette figure sont obtenues en prenant en compte les incertitudes de mesure du rapport I_x/I_y sur chaque spectre de photoluminescence.

Dans le cas des deux SWNTs (6,5) et (7,6), le taux γ_0^∞ obtenu par excitation de la transition S_{22} est très similaire à celui obtenu par excitation de la bande de phonons KK' . Pour ces deux SWNTs, la différence relative sur γ_0^∞ entre l'excitation de la transition S_{22} et celle de la bande de phonons KK' n'excède pas 15 % et les deux valeurs sont tout à fait compatibles compte tenu des incertitudes données dans la figure 3.14. Cette observation est en accord avec ce qui est raisonnablement attendu dans le cadre du modèle développé dans ce travail, c'est-à-dire l'indépendance du taux de mélange thermique entre les excitons par rapport au type d'excitation. La consistance des valeurs de γ_0^∞ issues de

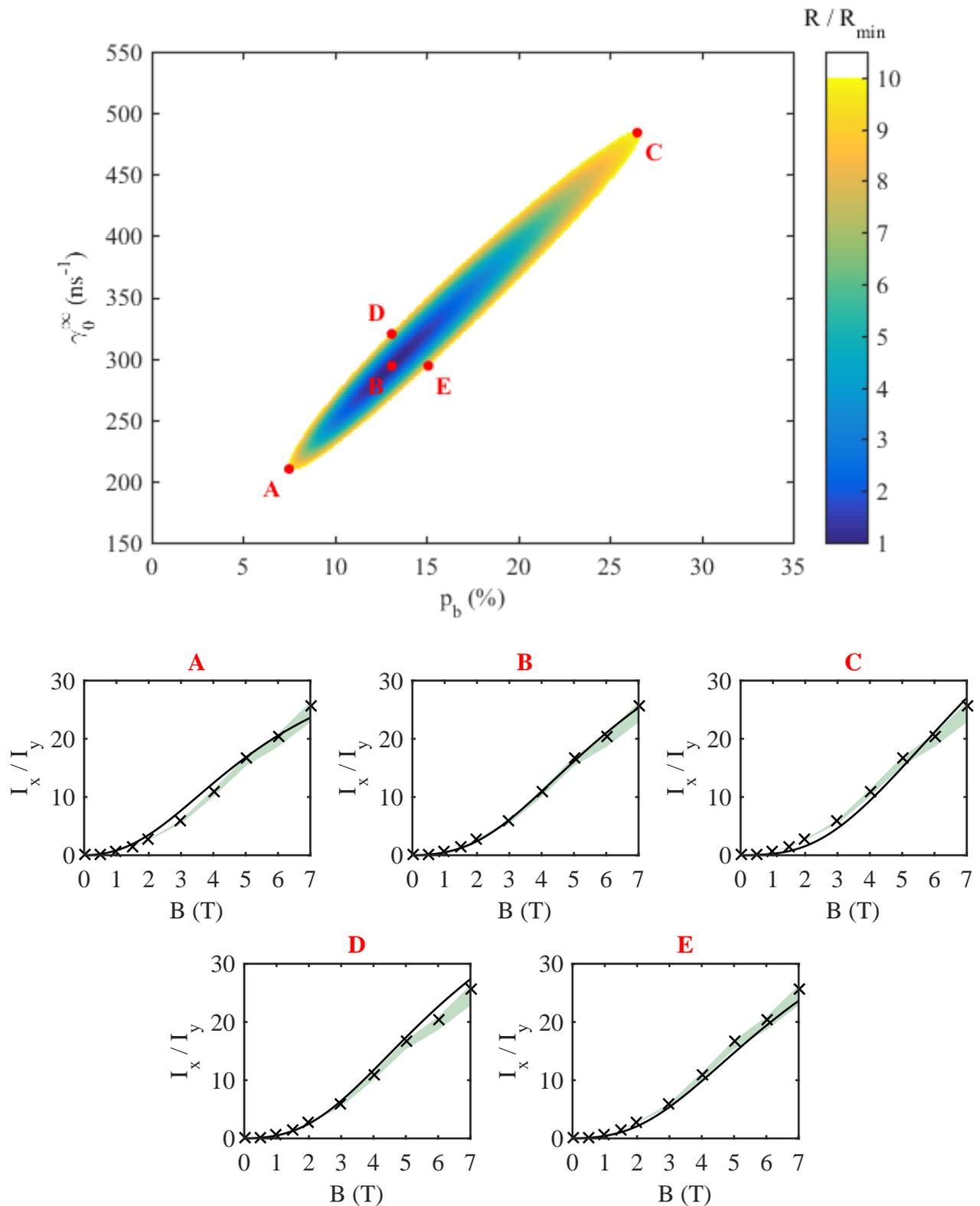


Figure 3.12 – Évolution de la norme des résidus du rapport d'intensité pour le SWNT (7,6) en fonction des deux paramètres p_b et γ_0^∞ . Les figures A, B, C et E représentent les rapports d'intensité mesurés expérimentalement et les rapports d'intensité calculés pour les paramètres p_b et γ_0^∞ correspondant respectivement aux points A, B, C et E matérialisés sur la figure principale.

l'ajustement indépendant des deux jeux de données est donc un résultat remarquable qui renforce la crédibilité des résultats obtenus dans cette partie.

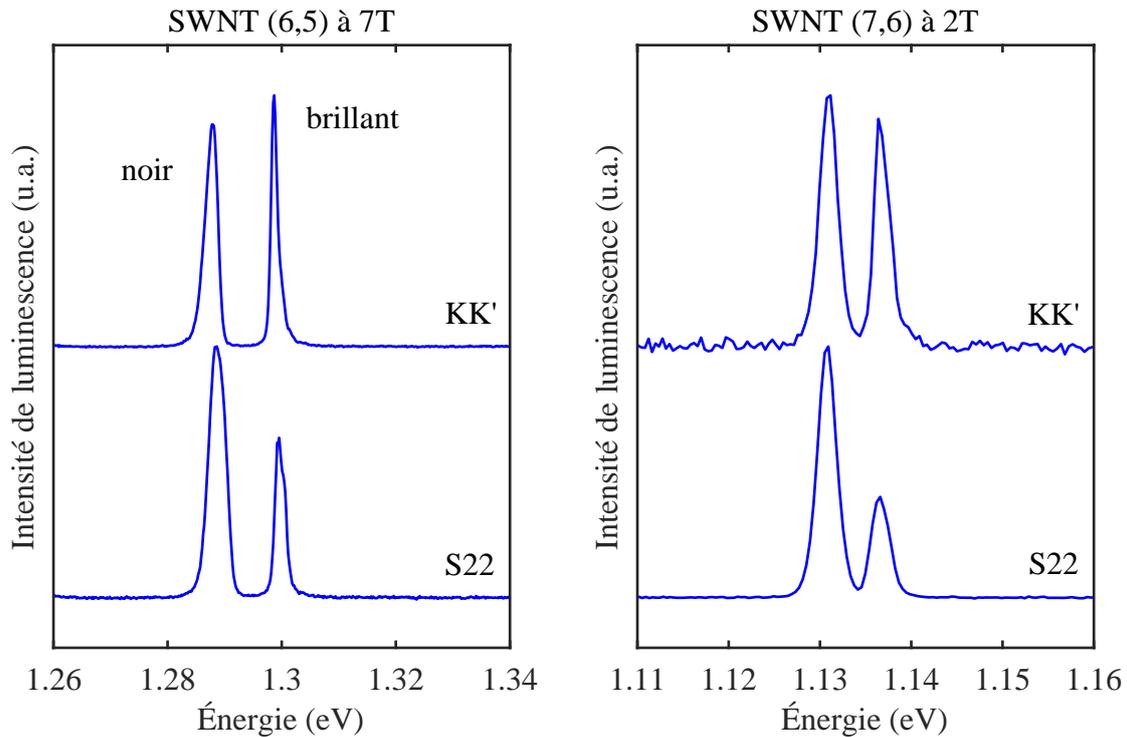


Figure 3.13 – Spectres de photoluminescence du SWNT (6,5) à 7 T et du SWNT (7,6) à 2 T qui mettent en évidence l’augmentation du rapport I_x/I_y entre les spectres obtenus par excitation de la bande de phonons KK’ et ceux obtenus par excitation de la transition S_{22} pour un même champ magnétique.

Les résultats pour γ_0^∞ et p_b sont donnés sous forme numérique dans la table 3.6 qui récapitule également l’ensemble des paramètres obtenus pour les quatre SWNTs étudiés dans cette partie. Dans cette table, la valeur du taux de mélange thermique γ_0^∞ fournie pour les SWNTs (6,5) et (7,6) correspond à la moyenne des résultats obtenus par excitation de la transition S_{22} et par excitation de la bande de phonons KK’. Dans ces deux cas, les valeurs de rapports de branchement $p_b^{S_{22}}$ et $p_b^{KK'}$ indiquées dans la table sont obtenues par ajustement du rapport d’intensité de luminescence en fixant γ_0^∞ à cette valeur moyenne.

3.3.2.4 Résultats

La table 3.6 rassemble les résultats obtenus en exploitant l’évolution en champ magnétique de l’éclatement en énergie entre excitons, du taux associé à la composante longue du déclin de luminescence et du rapport de l’intensité des excitons, pour les quatre SWNTs étudiés dans cette partie (ces données sont fournies dans les annexes A, B, C et D).

Taux de recombinaison

On constate que pour ces quatre SWNTs individuels, le temps caractéristique de recombinaison de l’exciton noir est de l’ordre de la nanoseconde tandis que celui de l’exciton brillant est de l’ordre de quelques dizaines de picosecondes, quelle que soit la chiralité.

Parmi les études expérimentales portant sur des SWNTs individuels suspendus à tem-

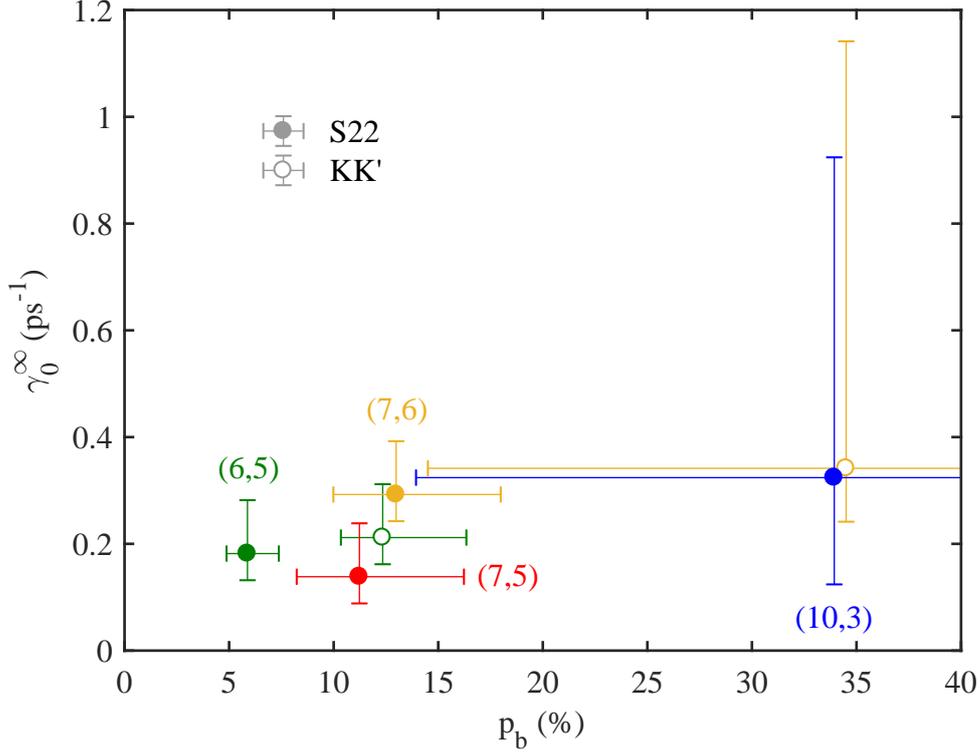


Figure 3.14 – Paramètres p_b et γ_0^∞ obtenus par ajustement de l'évolution du rapport I_x/I_y en fonction du champ magnétique pour les quatre SWNTs (ces données sont fournies dans les annexes A, B, C et D). Dans le cas du SWNT (10,3) les résultats expérimentaux ne permettent pas de délimiter de borne supérieure pour le paramètre p_b^{S22} . Il en va de même pour le paramètre $p_b^{KK'}$ du SWNT (7,6).

Chiralité supposée	Δ_0 (meV)	v (meV/T)	Γ_d (ns ⁻¹)	Γ_b (ns ⁻¹)	γ_0^∞ (ps ⁻¹)	p_b^{S22} (%)	$p_b^{KK'}$ (%)
(6,5)	10.5	0.49	4.1	21	0.20	6	12
(7,5)	7.8	0.46	1.6	18	0.14	11	-
(7,6)	5.7	0.68	1.1	20	0.32	15	32
(10,3)	3.1	0.71	2.4	20	0.32	34	-

Table 3.6 – Détermination quantitative des paramètres de relaxation des quatre SWNTs individuels étudiés dans cette partie.

pérature cryogénique rapportés dans la littérature, aucune ne fournit de détermination des durées de vie respectives de l'exciton brillant et de l'exciton noir. Il n'existe donc pas de résultats antérieurs à comparer avec ceux présentés dans ce travail.

On peut toutefois remarquer que les ordres de grandeurs que nous avons obtenus sont consistants avec ceux obtenus par Gokus et *al.* pour des SWNTs (6,5) individuels dispersés dans un hydrogel [147]. Les auteurs obtiennent $\Gamma_d = 2 \text{ ns}^{-1}$ et $\Gamma_b = 20 \text{ ns}^{-1}$ en s'appuyant sur des informations expérimentales différentes de celles collectées dans ce travail de thèse. Leurs résultats reposent en effet sur l'étude de signaux de déclin de photoluminescence à l'ambiante qui présentent un comportement bi-exponentiel. Les taux de recombinaison

sont déterminés en exploitant, à partir des équations de taux d'un système à deux niveaux, le temps caractéristique de la composante longue, celui de la composante courte et le poids relatif des deux composantes.

Les valeurs du taux Γ_a et du taux Γ_b obtenues dans ce travail mettent en évidence un important contraste d'efficacité de recombinaison entre l'exciton brillant et l'exciton noir (environ un ordre de grandeur). Étant donné que le rendement quantique de l'exciton brillant est faible, ce contraste est en grande partie attribuable à la composante non-radiative des taux de recombinaison. Dans le cas des quatre SWNTs étudiés dans cette partie, la recombinaison non-radiative de l'exciton brillant est donc environ dix fois plus efficace que celle de l'exciton noir.

Ce résultat est à comparer aux prédictions théoriques proposées par Perebeinos et *al.* concernant le mécanisme de recombinaison qui s'accompagne de l'émission de plusieurs phonons optiques, appelé déclin multi-phonon (MPD) [158]. D'après les auteurs, le taux de recombinaison excitonique associé à ce mécanisme est très variable en fonction de la chiralité du SWNT ainsi que de l'énergie de l'état excitonique, car l'efficacité de ce processus dépend de l'adéquation entre l'énergie de l'exciton et celle des modes de phonons optiques du SWNT. Leur résultats montrent que le déclin multi-phonon de l'exciton noir peut être, selon les cas, de 10 fois moins à 10 fois plus efficace que celui de l'exciton brillant. Cette conclusion ne rejoint pas nos observations expérimentales qui montrent au contraire une très grande similitude des taux de relaxation pour quatre SWNTs différents dont le diamètre varie de 7.6 à 9.4 Å et dont l'énergie d'émission varie de 1.02 à 1.30 meV. Le déclin multi-phonon n'est donc pas le mécanisme de recombinaison dominant dans le cas des SWNTs étudiés dans ce travail.

Les valeurs des taux Γ_a et Γ_b mesurées laissent plutôt penser que la recombinaison non-radiative des excitons est limitée par diffusion vers des sites de « quenching » [159–162]. En effet, un rapport de masses effectives $m_a^*/m_b^* = R$ entre l'exciton noir et l'exciton brillant se traduit par un rapport de taux de collision de l'exciton avec un site de « quenching » qui vaut $\Gamma_a^c/\Gamma_b^c = R^{-3/2}$ en prenant en compte un coefficient de diffusion $D = k_B T \tau_\phi / m^*$ [161] et un taux de déphasage pur $\tau_\phi \propto 1/\sqrt{m^*}$ [163]. Si les taux de recombinaisons sont dominés par ce processus, le rapport des masses effectives qui permet de reproduire nos mesures est $m_a^*/m_b^* \approx 5$ ce qui est consistant avec la littérature [112]. Il est à noter que cette interprétation s'inscrit dans une hypothèse d'excitons mobiles le long de l'axe du SWNTs. Nous verrons dans la section 3.4.3.1 que les profils des raies de recombinaison observés constituent une autre preuve de la nature unidimensionnelle des excitons dans nos échantillons de SWNTs suspendus.

Taux de mélange thermique

La figure 3.15 représente le taux de mélange thermique en régime de fort couplage magnétique en fonction du diamètre du SWNT. On constate que les résultats obtenus pour ces quatre SWNTs ne mettent pas en évidence une influence notable du diamètre du SWNT sur le couplage exciton-phonon.

Les résultats présentés dans la table 3.6 sont obtenus en prenant en compte le mécanisme d'accélération du mélange thermique par le champ magnétique entre l'exciton $|x\rangle$ et l'exciton $|y\rangle$ proposé dans la section 3.3.1.2. La figure 3.16 montre l'évolution avec le

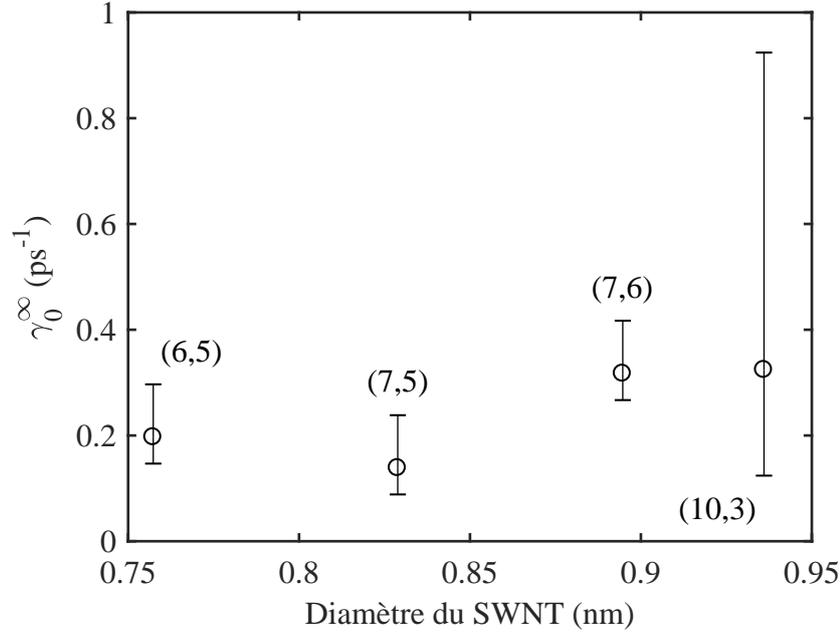


Figure 3.15 – Taux de mélange thermique en régime de fort couplage magnétique en fonction du diamètre du SWNT obtenus pour quatre chiralités différentes.

champ magnétique du rapport I_x/I_y pour le SWNT (7,6) ainsi que, représenté par une ligne continue rouge, l’ajustement de ces données avec le modèle proposé dans la section 3.3.1.2, c’est-à-dire en supposant que le taux de relaxation γ_0 suit la loi $\gamma_0 = \gamma_0^\infty (\nu B/\Delta)^2$. A titre de comparaison, la ligne discontinue bleue représente l’ajustement des données obtenu en supposant au contraire que le taux de relaxation γ_0 est indépendant du champ magnétique. Bien que le nombre de paramètres d’ajustement soit identique dans les deux cas, on constate que seul l’ajustement avec le modèle proposé dans la section 3.3.1.2 permet de reproduire les résultats expérimentaux. Cet observation confirme donc *a posteriori* le mécanisme d’accélération du mélange thermique par le champ magnétique.

Rapport de branchement

L’originalité des résultats présentés dans cette partie est de combiner une étude de magnéto-photoluminescence résolue en temps à une étude de magnéto-photoluminescence résolue spectralement. En révélant des informations quantitatives sur la dynamique interne des excitons noir et brillant, les signaux de déclin de photoluminescence contribuent à une analyse plus pertinente des spectres. Grâce à cette complémentarité, les hypothèses avancées dans ce travail sont en effet restreintes en comparaison à d’autres travaux expérimentaux rapportés dans la littérature.

Par exemple, Srivastava et *al.* [12] supposent que la répartition de population interbande entre l’exciton noir et l’exciton brillant est thermalisée en régime stationnaire à température cryogénique. On trouve également cette hypothèse dans des travaux théoriques [92, 93], mais celle-ci est maintenant largement remise en question tant du point de vue théorique qu’expérimental [138, 164]. La figure 3.17 montre que les résultats de ce travail de thèse constitue une preuve expérimentale supplémentaire que la distribution de

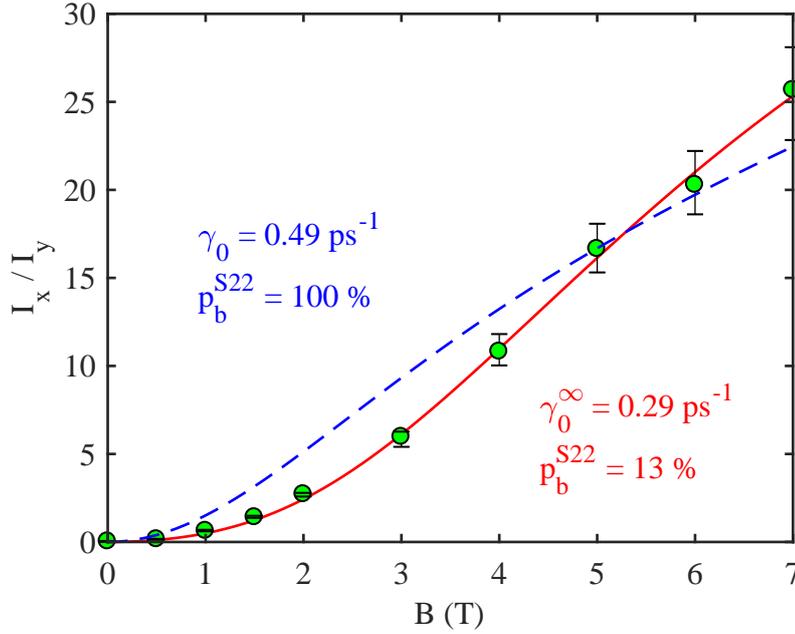


Figure 3.16 – Rapport d’intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l’exciton noir et celle de l’exciton brillant du SWNT (7,6) en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.8 (a). La courbe rouge représente l’ajustement des données obtenu en supposant que le taux de relaxation γ_0 suit la loi $\gamma_0 = \gamma_0^\infty (vB/\Delta)^2$. La courbe discontinue bleue représente l’ajustement des données obtenu en supposant au contraire que le taux de relaxation γ_0 est indépendant du champ magnétique.

population entre les excitons noir et brillant n’est pas à l’équilibre thermique.

Par la suite, Matsunaga et *al.* [138] proposent un modèle hors-équilibre qui tient compte du rôle des taux de recombinaison des excitons dans l’établissement de la répartition de population stationnaire. Dans ce travail, les auteurs s’appuient sur l’hypothèse d’un rapport de branchement $p_b^{S22} = 100\%$. Cette hypothèse simplificatrice est également adoptée par Nishihara et *al.* afin d’interpréter des signaux d’absorption transitoire de la transition S_{11} [165].

D’autres travaux rapportés dans la littérature s’appuient sur l’hypothèse que la relaxation incohérente vers les niveaux excitoniques de la transition S_{11} , suite à la photo-excitation de la transition S_{22} , conduit à une population initiale équitablement répartie entre l’exciton noir et l’exciton brillant, c’est-à-dire $p_b^{S22} = 50\%$ [147, 161].

Pour les quatre SWNTs individuels étudiés dans cette thèse, le rapport de branchement p_b^{S22} mesuré expérimentalement est de l’ordre de 10 %, c’est-à-dire que la photo-excitation de la seconde transition optique se traduit principalement par un peuplement de l’exciton noir. Ce résultat est étayé par une récente étude de spectroscopie Térahertz ultra-rapide qui mène à la conclusion que $p_b^{S22} \approx 0$ en mesurant l’absorption résonante avec la transition entre l’exciton noir et l’exciton brillant suite à la photo-excitation de la transition S_{22} [164]. Il est à noter que le faible peuplement de l’exciton brillant, mis en évidence dans cette thèse, permet d’expliquer le faible rendement quantique global des SWNTs à température

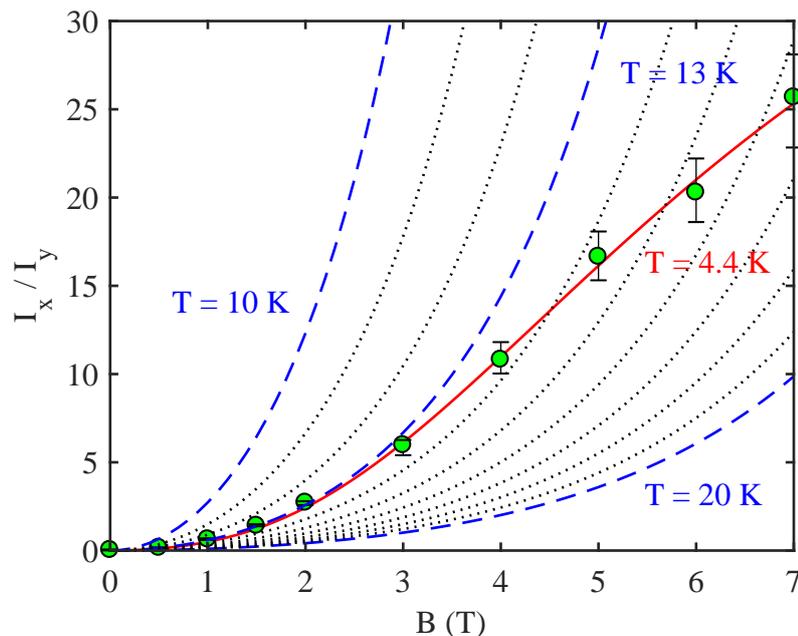


Figure 3.17 – Rapport d'intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l'exciton noir et celle de l'exciton brillant du SWNT (7,6) en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.8 (a). La courbe rouge représente l'ajustement des données obtenu pour une température de 4.4 K avec le modèle développé dans ce travail qui prend en compte la dynamique de la population excitonique. Les courbes discontinues bleues représentent le rapport d'intensité attendu dans le cas d'une population thermalisée entre les états excitoniques noir et brillant pour différentes températures comprises entre 10 et 20 K. Les résultats obtenus pour de forts champs magnétiques (> 3 T) permettent d'invalider l'hypothèse de thermalisation.

cryogénique.

Par ailleurs, les résultats obtenus pour le SWNT (6,5) et le SWNT (7,6) mettent en évidence que le peuplement relatif de l'état brillant suite à la photo-excitation de la bande de phonons KK' est plus efficace que suite à la photo-excitation de la transition S_{22} dans le cas de ces deux chiralités. L'origine de la différence de peuplement observée entre ces deux canaux de relaxation, selon les modes de phonons impliqués et la nature des états photo-excités, reste à explorer.

3.3.3 Observations complémentaires

L'interprétation des spectres et des signaux de déclin de magnéto-photoluminescence des SWNTs individuels proposée dans ce travail est appuyée par plusieurs observations complémentaires. Ces observations concernent l'effet de la longueur d'onde de photo-excitation sur la composante longue des signaux de déclin, la borne supérieure des temps caractéristiques de la composante courte des signaux de déclin ainsi que l'influence de l'intensité de photo-excitation sur la luminescence, à la fois dans le domaine spectral et dans le domaine temporel.

3.3.3.1 Composante longue du signal de déclin de luminescence

Les signaux de déclin de magnéto-photoluminescence de SWNTs individuels à partir desquels est mesuré le temps τ_L pour différents champs magnétiques sont tous obtenus par excitation de la transition S_{22} . Dans le cas du SWNT (7,6), une série de signaux de déclin de magnéto-photoluminescence a également été obtenue par excitation de la bande de phonons KK' .

La figure 3.18 (a) montre les signaux de déclin de luminescence du SWNT (7,6) obtenus à 2 T pour les deux types de photo-excitation. On constate que ces deux signaux sont

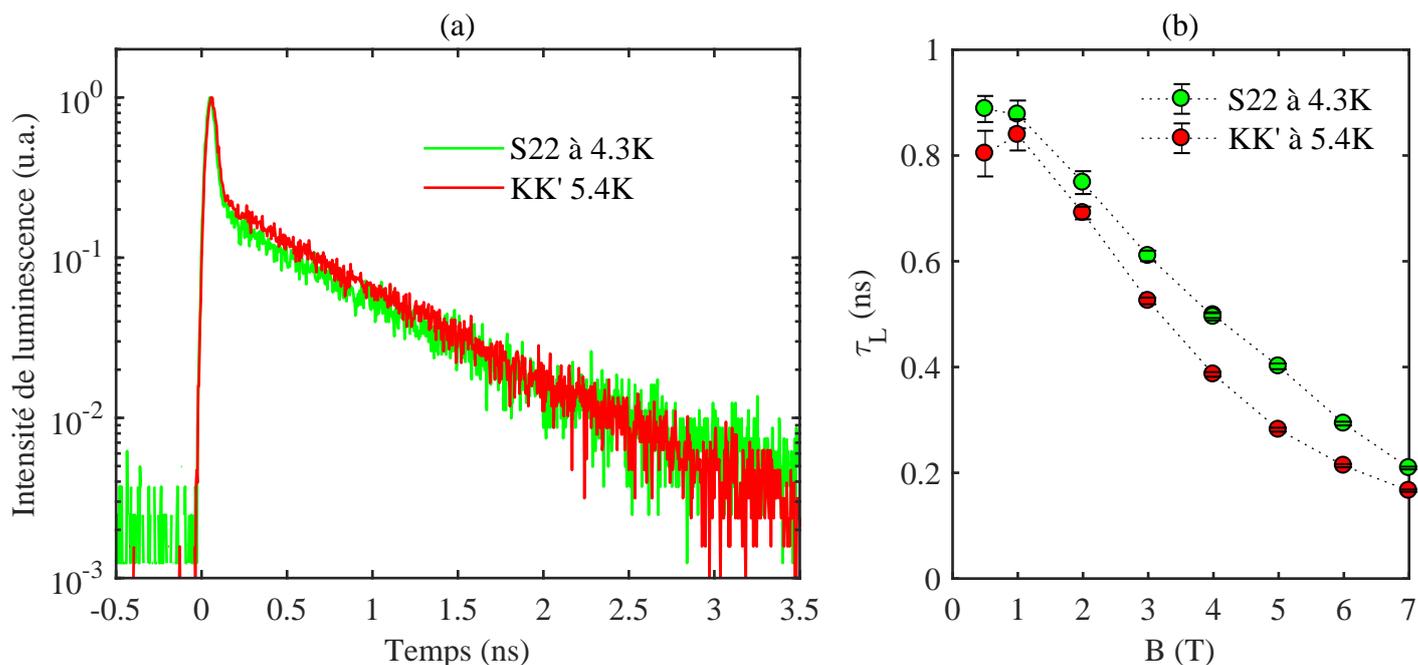


Figure 3.18 – (a) Signaux de déclin de photoluminescence du SWNT (7,6) à 2T suite à la photo-excitation de la transition S_{22} (en vert) et de la bande de phonons KK' (en rouge). (b) Comparaison des taux de la composante longue obtenus pour le SWNT (7,6) suite à la photo-excitation de la transition S_{22} (en vert) et de la bande de phonons KK' (en rouge) pour différents champs magnétiques jusqu'à 7 T.

presque identiques. La différence relative sur le temps τ_L mesuré dans chaque cas est seulement de 8 %. La figure 3.18 (b) représente les temps τ_L mesurés pour différents champs magnétiques jusqu'à 7 T. Bien qu'il existe un écart systématique entre les résultats issus des deux séries de données¹, ceux-ci sont toutefois très similaires. Cette similitude corrobore l'hypothèse selon laquelle la composante longue des signaux de déclin peut être attribuée à la dynamique des processus du sous-système constitué de l'exciton noir et de l'exciton brillant, car ces processus sont les seuls qui sont communs aux deux types de photo-excitation.

1. Les causes possibles de cet écart systématique sont par exemple la différence de température effective entre les deux séries de mesure ou le fait que le SWNT (7,6) a subi un cycle thermique entre les deux séries de mesures.

3.3.3.2 Composante courte du signal de déclin de luminescence

La composante courte des signaux de déclin de luminescence n'a pas été exploitée dans ce travail car la résolution temporelle du système TCSPC n'est pas suffisante pour réaliser une mesure pertinente des temps caractéristiques associés à cette composante.

Néanmoins, bien qu'il ne soit pas précis, le résultat d'un ajustement multi-exponentiel des signaux de déclin par convolution itérative avec l'IRF permet d'estimer une borne supérieure pour les temps caractéristiques de la composante courte. C'est dans cette perspective qu'a été réalisé un ajustement des signaux de déclin du SWNT (7,6) qui prend en compte la composante courte à des champs magnétiques pour lesquels le poids de cette composante n'est pas négligeable, à savoir à 0 T, 0.5 T et 1 T. L'ajustement a été réalisé avec un modèle de déclin tri-exponentiel car un modèle de déclin bi-exponentiel ne permet pas de reproduire les données². Le temps court le plus long fourni par cet ajustement tri-exponentiel (noté τ_{exp}) est représenté sur la figure 3.19 par les cercles verts. Il est de l'ordre de la soixantaine de picosecondes. Le temps court τ_S prédit par

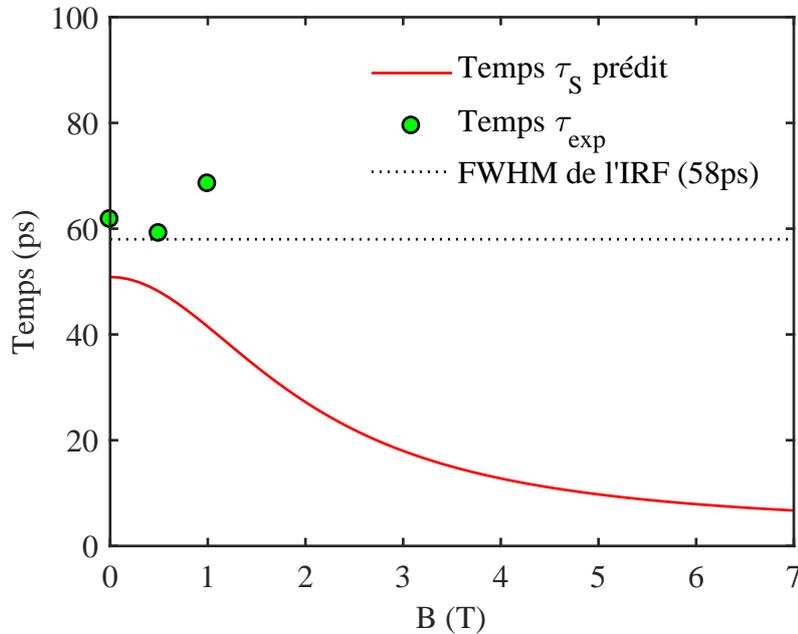


Figure 3.19 – Temps court τ_{exp} des signaux de déclin de photoluminescence du SWNT (7,6) obtenus par excitation de la transition S_{22} correspondant aux résultats de la figure 3.8 (b). La courbe rouge représente le temps court τ_S prédit par le modèle proposé dans ce travail de thèse et calculé à partir des paramètres expérimentaux de la table 3.6. La ligne en pointillé représente la FWHM de l'IRF qui donne une indication de la limite de résolution du système TCSPC.

le modèle proposé dans ce travail de thèse et calculé à partir des cinq paramètres Δ_0 , ν , Γ_d , Γ_d et γ_0^∞ obtenus expérimentalement est représenté en rouge sur la même figure. On constate que le temps τ_S est compatible avec la borne supérieure τ_{exp} qui est obtenue expérimentalement de manière indépendante.

2. Cet observation n'est pas surprenante dans la mesure où les processus Auger d'annihilation exciton-exciton ne sont pas négligeables dans les conditions expérimentales de l'acquisition des signaux de déclin.

3.3.3.3 Intensité de photo-excitation

Grâce à la versatilité du dispositif expérimental mis en œuvre, les SWNTs étudiés dans ce travail ont été soumis à différentes conditions expérimentales, incluant un champ magnétique appliqué jusqu'à 7 T, une longueur d'onde de photo-excitation de 550 nm à 950 nm (en régime continu ou en régime impulsionnel) et une température de 2 T jusqu'à l'ambiante.

Il est à noter que les variations de chacun de ces paramètres influencent indirectement l'intensité de photo-excitation. En présence de champ magnétique, l'objectif subit des contraintes mécaniques qui défocalisent le faisceau d'excitation et modifient sa position transverse. Il en va de même pour les variations thermiques qui entraînent également des contraintes mécaniques sur l'objectif. Enfin, la longueur focale de l'objectif dépend de la longueur d'onde et la distance entre l'objectif et l'échantillon est optimisée pour la longueur d'onde de collection. Dans ces conditions, l'intensité de photo-excitation des spectres et signaux de déclin de luminescence obtenus dans ce travail, de l'ordre du kW/cm², n'a pas été contrôlée précisément.

Les résultats représentés par les figures 3.20 et 3.21 montrent que les variations d'intensité de photo-excitation susceptibles de se produire entre deux mesures de spectres ou de signaux de déclin de luminescence n'ont qu'une incidence quantitative mineure sur les résultats et ne remettent pas en question les conclusions avancées dans ce travail.

La figure 3.20 montre le rapport I_x/I_y des intensités de luminescence de l'exciton noir et de l'exciton brillant d'un SWNT (6,5) obtenu à 7 T par excitation de la transition S_{22} et par excitation de la bande de phonons KK' , pour différentes intensités de photo-excitation. Le rapport d'intensité est représenté en fonction de l'intensité de luminescence totale, qui est directement proportionnelle à l'intensité de photo-excitation dans cette plage d'intensité. Cette figure montre que le rapport I_x/I_y ne change pas significativement avec l'intensité de photo-excitation et surtout que la différence qui existe entre les spectres obtenus par excitation de la transition S_{22} et ceux obtenus par excitation de la bande de phonons KK' ne peut être attribuée à cette condition expérimentale.

La figure 3.21 montre les signaux de déclin de photoluminescence d'un SWNT (7,6) à 3 T pour deux niveaux d'intensité de photo-excitation différents. Le temps caractéristique de la composante longue, seule quantité exploitée dans ce travail, est identique entre ces deux signaux de déclin de photoluminescence. La seule différence notable concerne le poids de la composante courte, qui est plus important dans le cas où l'intensité de photo-excitation est plus forte. Cette augmentation du poids de la composante courte peut être interprétée comme une augmentation de la contribution de l'annihilation exciton-exciton par effet Auger. Ces observations sont consistantes avec l'interprétation selon laquelle l'annihilation exciton-exciton se produit à une échelle de temps très courte devant le temps long du déclin de photoluminescence, qui caractérise donc uniquement la dynamique des excitons noir et brillant.

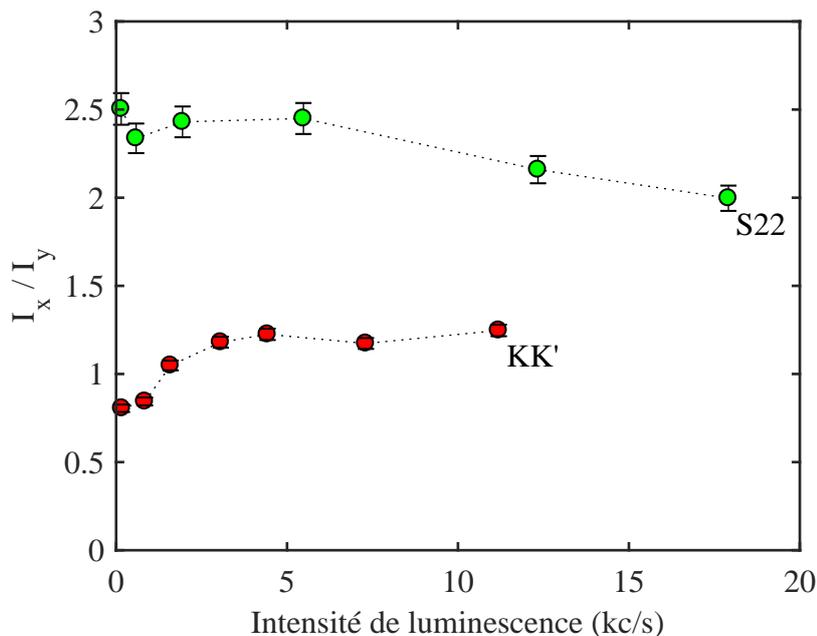


Figure 3.20 – Rapports d'intensité I_x/I_y à 7 T mesurés à différents niveaux d'intensité de photoluminescence totale pour un SWNT (6,5) suite à la photo-excitation de la transition S_{22} (en vert) ou de la bande de phonons KK' (en rouge). Le rapport d'intensité est toujours plus important suite à l'excitation de la transition S_{22} .

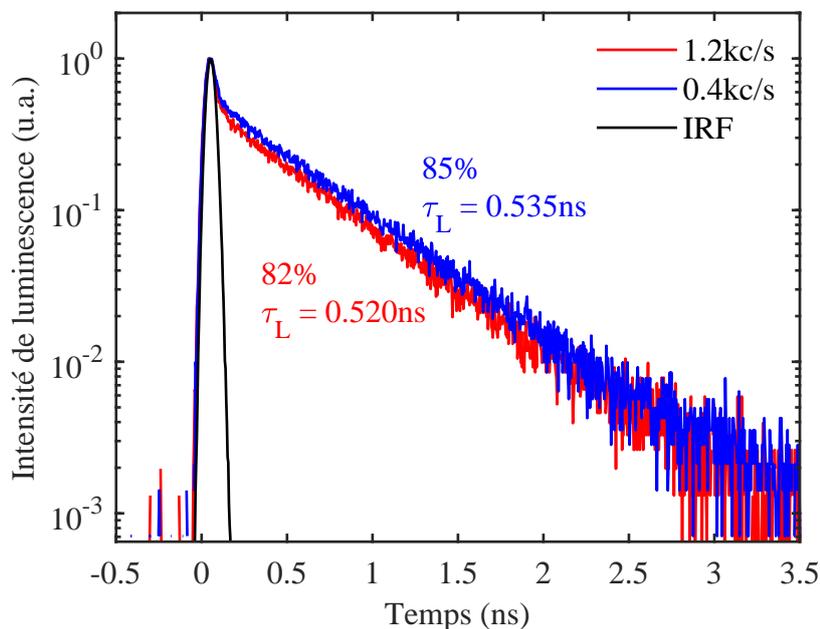


Figure 3.21 – Signaux de déclin de photoluminescence d'un SWNT (7,6) obtenus à 3T et à 5.4K par photo-excitation de la bande de phonon KK' pour deux niveaux d'intensité de photo-excitation différents. Ces signaux de déclin de photoluminescence montrent que le taux de la composante longue ne change pas.

3.3.4 Limites du modèle

3.3.4.1 Temps long en régime de fort couplage magnétique

Le signal de déclin de la photoluminescence de SWNTs individuels a été mesuré à température cryogénique en fonction du champ magnétique pour six SWNTs individuels de chiralités différentes. Le taux Γ_L associé à la composante longue de chacun de ces signaux de déclin est représenté sur la figure 3.22. Ce résultat est tracé en fonction du

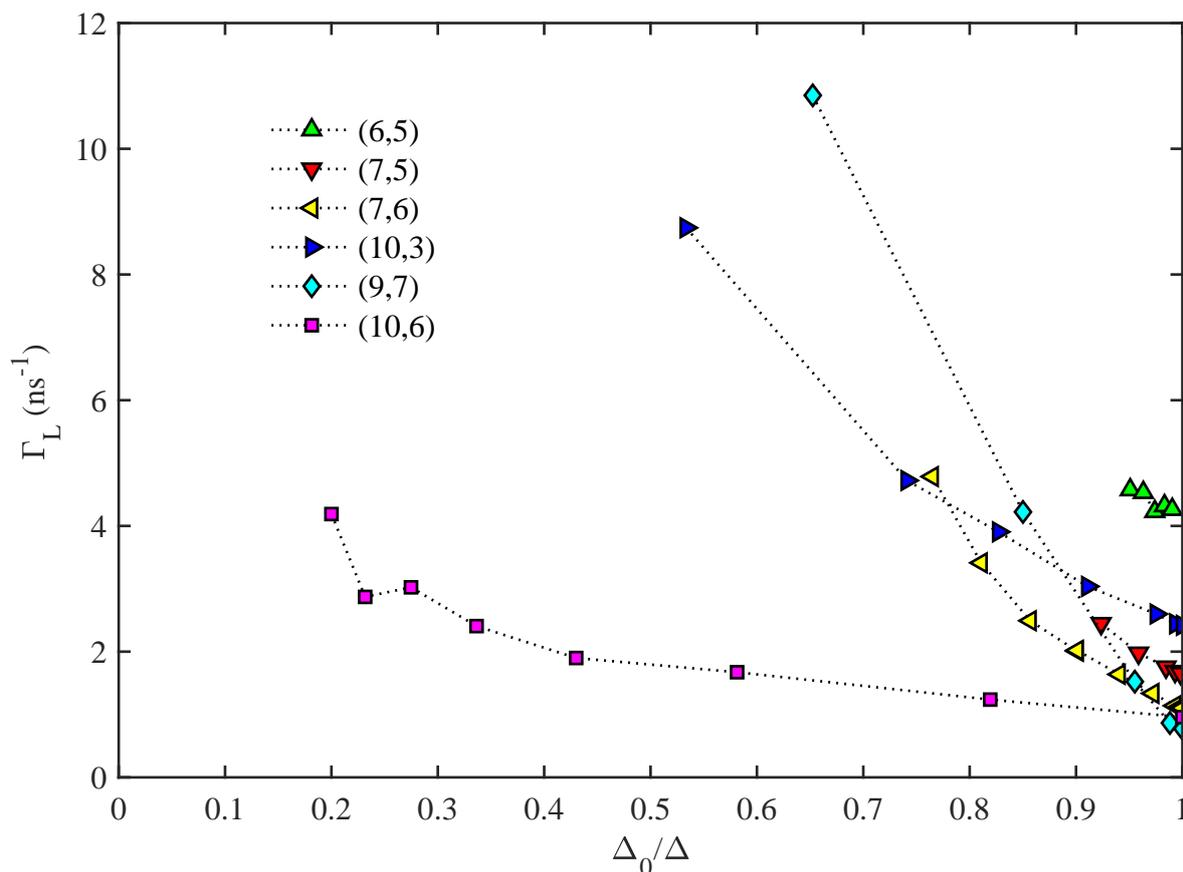


Figure 3.22 – Taux de la composante longue du déclin de photoluminescence en fonction du rapport Δ_0/Δ obtenus pour six SWNTs individuels de chiralités différentes. Ces résultats montrent une déviation systématique à fort champ magnétique par rapport au comportement affine prédit par la relation (3.28).

rapport Δ_0/Δ de façon à mettre en évidence le comportement affine donné par la relation (3.28) qui correspond à la solution des équations de taux dans la limite de température nulle.

Cette figure met en évidence une déviation systématique par rapport au comportement affine attendu lorsque le champ magnétique est important. Il est à noter que la déviation observée à fort champ magnétique ne pourrait pas être expliquée par une sous-estimation de la température ni par une mauvaise détermination de l'éclatement en énergie entre les raies de recombinaison des excitons noir et brillant. On peut alors supposer que cette déviation traduit l'émergence de nouveaux canaux de relaxation pour les excitons singulets intra-vallée sous l'action du champ magnétique.

3.4 Détails des spectres de photoluminescence

L'étude de SWNTs individuels à température cryogénique réalisée dans ce travail permet d'explorer finement la structure spectrale de la luminescence de ces nano-objets. D'une part, les spectres à l'échelle du SWNT individuel ne sont pas altérés par l'élargissement inhomogène présent dans les spectres d'ensemble. D'autre part, à très basse température, l'incidence des processus déphasants et des répliques de phonons est considérablement atténuée par rapport à l'ambiante.

3.4.1 Raies de recombinaison des excitons noir et brillant

3.4.1.1 Influence du diamètre sur l'éclatement en énergie Δ_0

Les spectres de magnéto-photoluminescence obtenus au cours de cette thèse révèlent l'éclatement en énergie sans champ magnétique Δ_0 entre les excitons noir et brillant de six chiralités, dont le diamètre est compris entre 0.75 nm à 1.1 nm (voir la section 3.2.1). Ces résultats sont reportés sur la figure 3.23 et montrent que les SWNTs les plus fins correspondent aux éclatements en énergie les plus importants. Les valeurs de Δ_0 qui sont représentés dans l'encadré sont obtenues pour quatre SWNTs (6,5) individuels différents. La reproductibilité de ces mesures est un indicateur de la fiabilité de nos résultats. Différents travaux expérimentaux antérieurs, également représentés sur la figure 3.23, fournissent aussi des données sur l'éclatement en énergie sans champ magnétique pour des chiralités de SWNTs appartenant à la même catégorie de diamètre.

Une des méthodes expérimentales rapportées dans la littérature pour déterminer l'éclatement en énergie sans champ magnétique consiste à analyser l'évolution de l'intensité du signal de fluorescence d'un échantillon d'ensemble avec la température et/ou le champ magnétique [112, 136, 143, 166, 167]. Avec cette approche, la fiabilité du résultat dépend beaucoup de la validité du modèle proposé pour interpréter l'évolution de l'intensité du signal. Les résultats correspondant à ces travaux sont représentés en magenta sur la figure 3.23.

Les autres résultats de la littérature sont obtenus de manière directe à partir de spectres d'absorption ou d'émission sous champ magnétique. L'éclatement en énergie sans champ magnétique est directement déterminé par extrapolation des positions spectrales des deux excitons en fonction du champ magnétique. Parmi les travaux publiés qui mettent en œuvre cette méthode expérimentale, certains s'appuient sur des spectres d'absorption à température ambiante sous champ magnétique intense et sont réalisés en ensemble à partir de solutions de SWNTs en suspension enrichies en une chiralité spécifique [99, 113, 139, 141]. Ces résultats sont représentés en bleu sur la figure 3.23. On peut également recenser un autre résultat obtenu sous champ magnétique intense et en ensemble, mais qui repose sur des spectres de magnéto-photoluminescence à température cryogénique [135]. D'autres travaux s'appuient sur des spectres de magnéto-photoluminescence de SWNTs individuels à température cryogénique, obtenus à partir de SWNTs encapsulés en micelles [12, 140] ou à partir de SWNTs suspendus très similaires à ceux étudiés dans cette thèse [114, 138]. Les données correspondant à ces travaux sont représentés respectivement en vert et en orange.

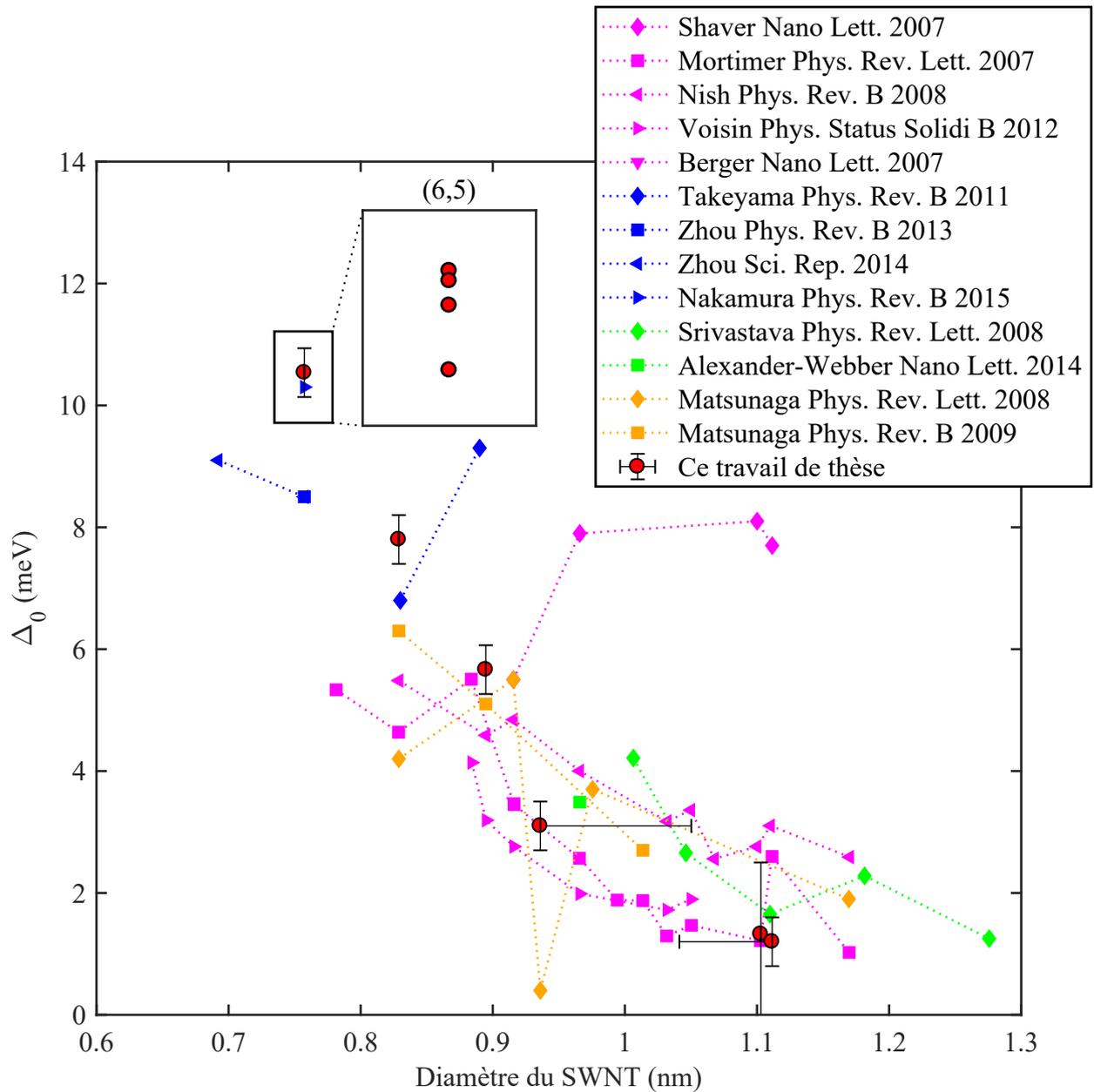


Figure 3.23 – Influence du diamètre du SWNT sur l'éclatement en énergie en champ nul Δ_0 entre les excitons noir et brillant. Les résultats obtenus au cours de cette thèse (en rouge) sont accompagnés des résultats rapportés dans la littérature [112,136,143,166,167] [99,113,139,141] [12,140] [114,138].

Les résultats obtenus dans ce travail de thèse mettent en évidence la diminution de l'éclatement en énergie avec le diamètre. Cette tendance se manifeste également dans la majorité des résultats expérimentaux précédemment rapportés dans la littérature (voir la figure 3.23).

Le comportement décroissant de l'éclatement en énergie avec le diamètre est prédit dans des travaux théoriques [10, 92]. Cependant, il n'existe à ce jour aucune opinion consensuelle concernant la dépendance de l'éclatement en énergie avec le diamètre d_t du SWNT. Perebeinos et *al.* [92] suggèrent un comportement en $1/d_t$ qui s'oppose à celui en $1/d_t^2$ prédit ultérieurement par Ando et *al.* [10]. Aucune de ces deux lois ne permet de

reproduire nos résultats expérimentaux (voir la figure 3.24). Capaz et *al.* [94] proposent

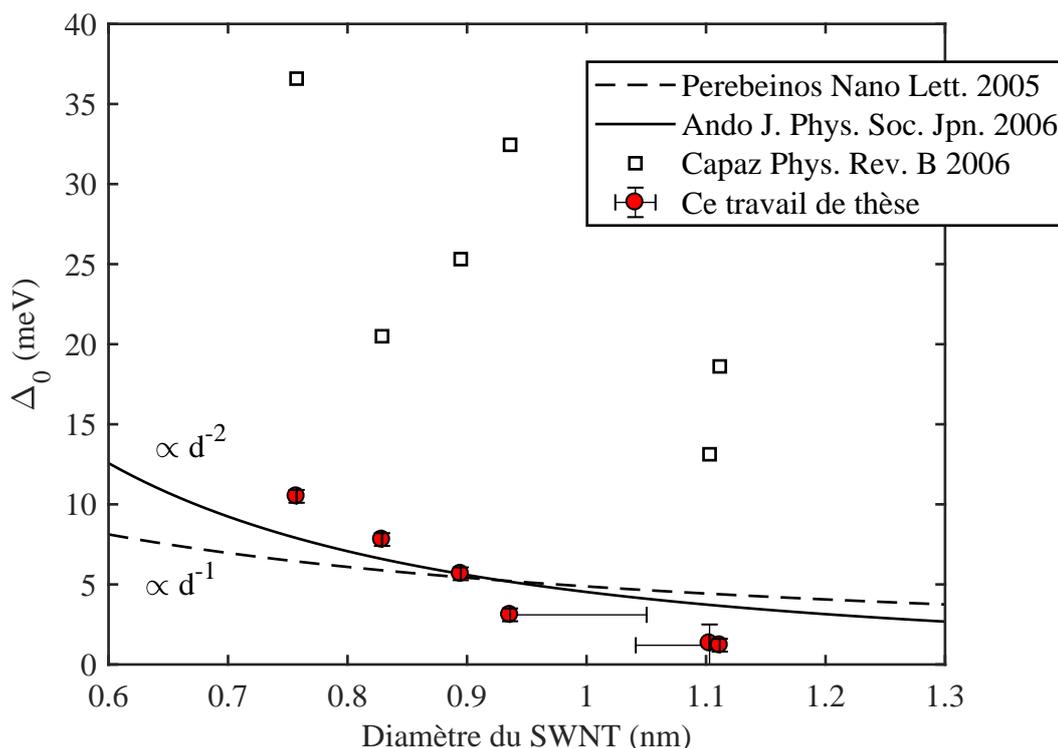


Figure 3.24 – Comparaison de l'éclatement en champ nul Δ_0 mesuré dans ce travail à celui prédit dans les références [10, 92, 94]

un comportement dominant en $1/d_t^2$ avec une dépendance résiduelle en diamètre et en angle chiral. D'après ce travail théorique, la dépendance en angle chiral est très importante pour des SWNTs de diamètres inférieurs à 2 nm. La figure 3.24 montre que ce résultat n'est pas en adéquation avec le comportement monotone qui caractérise nos observations expérimentales.

3.4.1.2 Force d'oscillateur résiduelle de l'exciton noir en l'absence de champ magnétique

Les spectres de photoluminescence en champ nul de trois SWNTs (6,5), du SWNT (7,5), du SWNT (7,6), du SWNT (10,3) et du SWNT (10,6) mettent en évidence une raie de très faible intensité dont l'énergie est inférieure à celle de la raie de l'exciton brillant³. La figure 3.25 (a) montre le spectre d'un SWNT (6,5) en l'absence de champ magnétique pour lequel la raie de faible intensité est visible. Pour tous les SWNTs étudiés, la position spectrale de cette raie coïncide avec l'énergie de recombinaison de l'exciton noir, comme le montre la figure 3.25 (b) qui représente la différence en énergie δ entre la raie de faible intensité et la raie de recombinaison de l'exciton brillant en fonction de l'éclatement en énergie Δ_0 .

3. Dans le cas des autres SWNTs étudiés, la résolution spectrale et/ou le rapport signal à bruit des spectres sont insuffisants pour détecter cette raie.

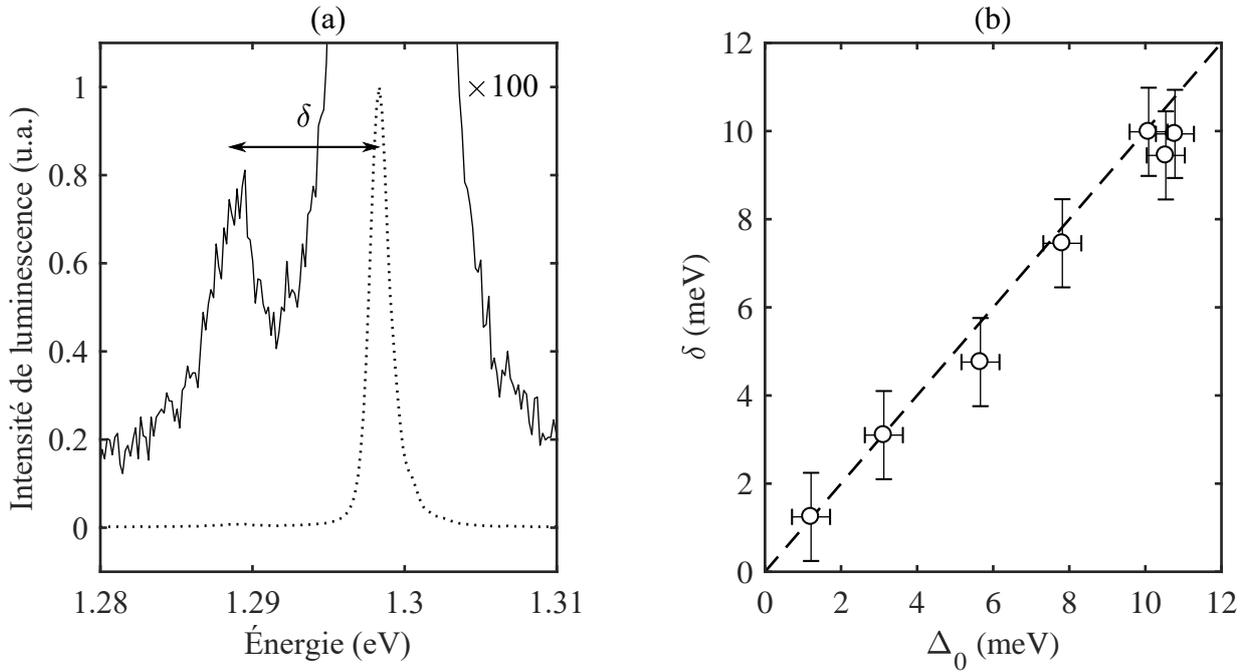


Figure 3.25 – (a) Spectre de photoluminescence d’un SWNT (6,5) obtenu en champ nul par excitation de la transition S_{22} . Il met en évidence une raie de faible intensité d’énergie inférieure à la raie de recombinaison de l’exciton brillant. (b) Séparation en énergie δ entre la raie de faible intensité et la raie de recombinaison de l’exciton brillant de sept SWNTs différents en fonction de l’éclatement en énergie Δ_0 .

Cette raie est donc attribuable à la recombinaison de l’exciton noir en champ nul. On peut en effet exclure l’attribution à une réplique de phonons de la raie de recombinaison de l’exciton brillant, car l’énergie du mode de phonon qui serait impliqué devrait être égale à l’éclatement en énergie Δ_0 pour les cinq chiralités, ce qui n’est pas vraisemblable. De plus, la figure 3.26 montre que le poids de cette raie de faible intensité est plus important suite à la photo-excitation de la transition S_{22} que suite à la photo-excitation de la bande de phonons KK' , ce qui est à la fois incompatible avec l’hypothèse d’une réplique de phonons associée à l’exciton brillant et consistant avec l’hypothèse selon laquelle cette raie provient de l’exciton noir puisque $p_b^{S_{22}} < p_b^{KK'}$.

L’exciton noir possède donc une force d’oscillateur résiduelle en champ nul, qui est de l’ordre de 0.1 % de celle de l’exciton brillant. Cette force d’oscillateur résiduelle peut être attribuée à un couplage avec l’exciton brillant provoqué par une source de rupture de la symétrie par renversement du temps autre que le champ magnétique appliqué, comme par exemple la présence de défauts structurels [92, 95, 112] ou l’interaction spin-orbite [136].

La force du couplage entre les deux excitons qui permettrait d’expliquer le rapport d’intensité entre les raies de recombinaison mesuré en champ nul est estimée à partir des paramètres de relaxation extraits dans la section 3.3.2. Ces données sont fournies dans la table 3.7 où elles sont accompagnées des informations sur le diamètre du SWNT et sur son angle chiral. Il est à noter que les écarts observés entre les SWNTs (6,5) et (7,6), d’angles chiraux similaires mais de diamètres différents, ainsi qu’entre les SWNTs (7,6) et (10,3), de diamètres similaires mais d’angles chiraux différents, sont compatibles avec

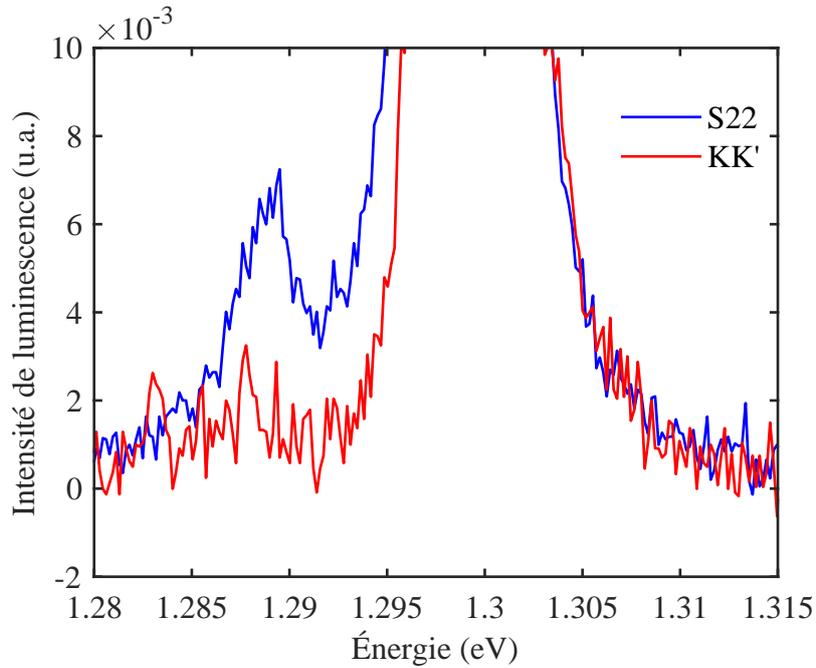


Figure 3.26 – Spectres de photoluminescence d’un SWNT (6,5) obtenus en champ nul par excitation de la transition S_{22} (en bleu) et par excitation de la bande de phonons KK' (en rouge), normalisés par rapport à la raie de recombinaison de l’exciton brillant.

l’hypothèse d’un couplage intrinsèque entre l’exciton noir et l’exciton brillant provoqué par l’interaction spin-orbite. En effet celle-ci est plus importante dans les SWNTs de petit diamètre et de faible angle chiral [168–170].

Chiralité supposée	Δ_{AB}^{eff} (meV)	d_t (nm)	θ (°)
(6,5)	0.29	0.757	27,0
(7,5)	0.28	0.829	24,5
(7,6)	0.19	0.895	27,5
(10,3)	0.23	0.936	12,7

Table 3.7 – Estimation de la force du couplage effectif Δ_{AB}^{eff} entre l’exciton noir et l’exciton brillant en champ nul pour quatre SWNTs individuels de chiralités différentes.

3.4.2 Raies satellites de basse énergie

Les spectres de photoluminescence de quatre SWNTs (6,5), du SWNT (7,5), du SWNT (7,6) et du SWNT (10,3) mettent en évidence une raie satellite de très faible intensité dont l’énergie est environ 40 meV inférieure à l’énergie de recombinaison de l’exciton brillant⁴. Pour les spectres de photoluminescence des SWNTs (6,5) et du SWNT (7,5), la raie satellite est dédoublée avec une séparation en énergie de l’ordre de quelques milliélectronvolts. Cette raie de photoluminescence, présente pour tous les SWNTs individuels étudiés, est

4. Dans le cas des autres SWNTs étudiés, la fenêtre spectrale d’acquisition et/ou le rapport signal à bruit des spectres sont insuffisants pour détecter cette raie.

donc une caractéristique intrinsèque des SWNTs suspendus contenus dans nos échantillons préparés par une méthode ACCVD à partir d'un substrat de SiO₂ nano-structuré (voir la section 2.1).

La figure 3.27 (a) montre un exemple représentatif de spectre de photoluminescence d'un SWNT (6,5) qui met en évidence une raie satellite double. Pour tous les SWNTs étudiés, la séparation en énergie δ' entre la raie satellite de plus haute énergie et la raie de recombinaison de l'exciton brillant est comprise entre 38 meV et 42 meV. La figure 3.27 (b) montre que cet éclatement δ' ne présente pas de dépendance avec le diamètre. De plus, dans le cas des SWNTs pour lesquels la raie satellite est dédoublée, la figure 3.27 (c) montre que la séparation en énergie δ'' entre les deux raies coïncide avec l'éclatement Δ_0 ⁵.

Afin de mieux comprendre l'origine des raies de photoluminescence observées, celles-ci sont enregistrées pour différentes conditions expérimentales. Les figures 3.28 (a) et 3.28 (b) montrent le comportement des raies satellites, respectivement en fonction de la transition photo-excitée et en fonction du champ magnétique, pour un SWNT (6,5). Il apparaît que les raies satellites sont invariantes selon ces deux paramètres, à la fois en terme de poids relatif et en terme de position spectrale.

La similitude entre les éclatements en énergie δ'' et Δ_0 amène naturellement à faire l'hypothèse selon laquelle les deux raies satellites sont les répliques de phonons respectives de la raie de recombinaison de l'exciton noir et de celle de l'exciton brillant, impliquant le même mode de phonon. Il est à noter que le mode de phonon impliqué dans ces recombinaisons ne pourrait être le mode de respiration radiale (RBM) car son énergie dépend fortement du diamètre contrairement à l'éclatement δ' . Dans le cas de SWNTs suspendus, l'énergie du mode RBM, représentée sur la figure 3.27 (a) à titre de comparaison, suit en effet la relation $\omega_{RBM}[\text{cm}^{-1}] = 228/d_t[\text{nm}]$ [18, 127, 171]. Le mode de phonon impliqué serait donc plutôt un mode de phonon optique. Cependant, nos observations sur l'influence de la longueur d'onde de photo-excitation et du champ magnétique de la figure 3.28 ne vont pas dans le sens de cette interprétation. D'abord, en se référant aux paramètres de relaxation extraits dans la section 3.3.2, une réplique de l'exciton noir devrait être deux fois moins intense relativement à celle de l'exciton brillant par excitation de la bande de phonons KK' que par excitation de la transition S₂₂, or la figure 3.28 (a) montre que le poids relatif ne change pas avec la longueur d'onde d'excitation ; de plus, l'éclatement en énergie entre les répliques de phonons devrait suivre l'évolution avec le champ magnétique de l'éclatement en énergie entre les raies de recombinaison directes des excitons, or la figure 3.28 (b) montre que l'éclatement δ'' ne change pas avec le champ magnétique.

Il est à noter que des raies de photoluminescence, identifiables aux raies satellites observées dans notre travail, sont également mises en évidence dans d'autres travaux [172–175]. En particulier, Kiowski et *al.* [172] décrivent une raie satellite d'énergie 38 à 45 meV inférieure à celle de la raie d'émission principale, obtenue pour des SWNTs individuels suspendus dans deux types d'échantillon différents. Dans ces travaux, la raie satellite observée est attribuée à la recombinaison directe d'un exciton singulet faiblement actif optiquement, ou plus précisément à la recombinaison de l'exciton noir dans le cas

5. Dans le cas des SWNTs (7,6) et (10,3) la résolution spectrale et/ou le rapport signal à bruit des spectres de photoluminescence sont insuffisants pour déterminer si la raie satellite est dédoublée avec une séparation en énergie correspondant à l'éclatement Δ_0 .

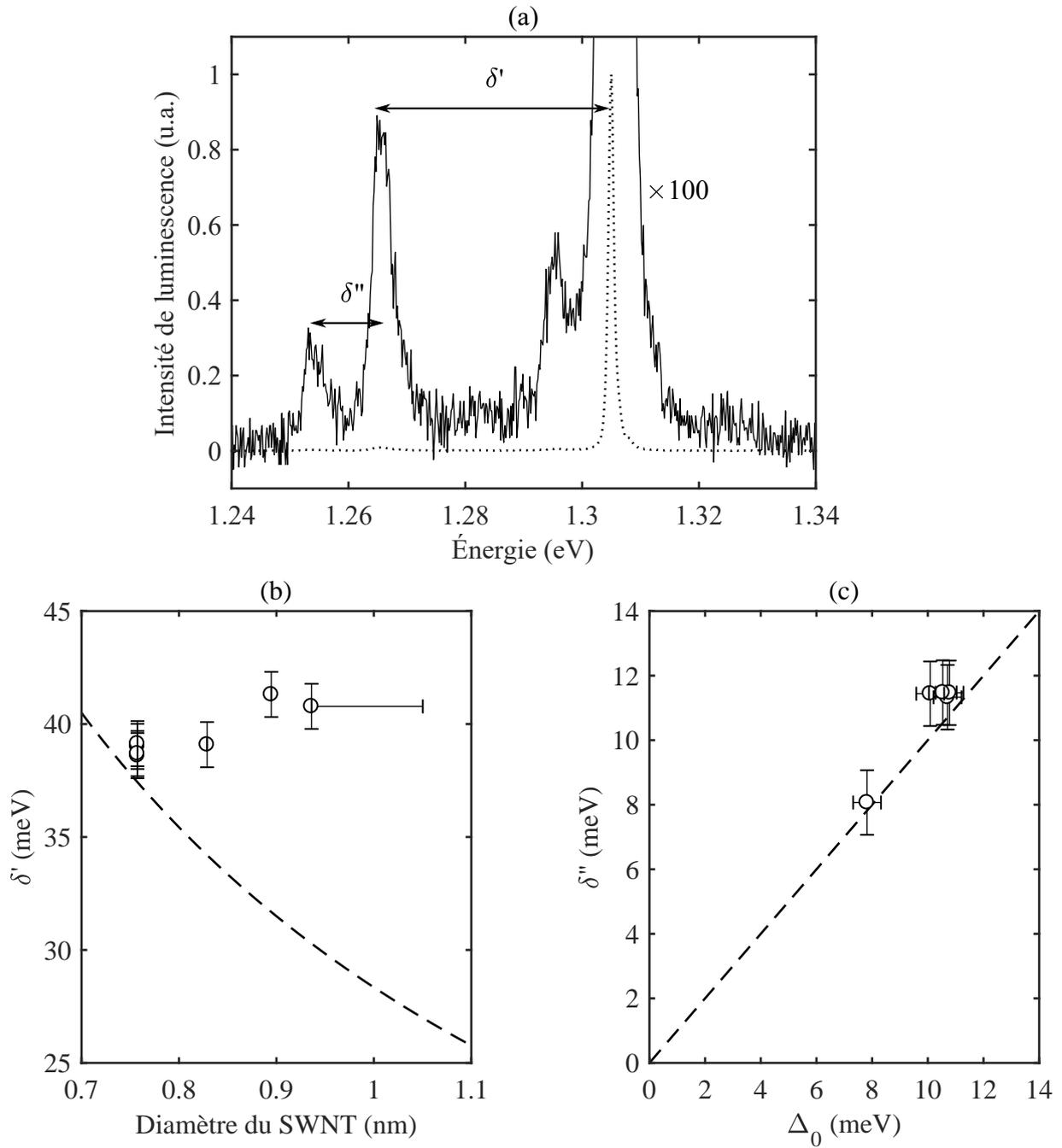


Figure 3.27 – (a) Spectre de photoluminescence d'un SWNT (6,5) obtenu en champ nul suite à la photo-excitation de la transition S_{22} et à 2.4 K. (b) Éclatement en énergie δ' de sept SWNTs différents en fonction du diamètre du SWNT. La ligne discontinue représente l'énergie du mode de phonon RBM calculée selon la relation $\omega_{RBM}[\text{cm}^{-1}] = 228/d_t[\text{nm}]$ qui s'applique dans le cas de SWNTs suspendus [18, 127, 171]. (c) Éclatement en énergie δ'' en fonction de l'éclatement en énergie Δ_0 mettant en évidence la coïncidence entre ces deux quantités pour quatre SWNTs (6,5) et un SWNT (7,5).

des références [174, 175]. Nos résultats permettent d'infirmer cette dernière hypothèse par l'observation simultanée de la raie satellite et de la raie de recombinaison de l'exciton noir dont l'identification est garantie par la signature spectrale distinctive de l'effet Aharonov-Bohm. Quant aux autres excitons singulets, c'est-à-dire les excitons KK' , la raie satellite

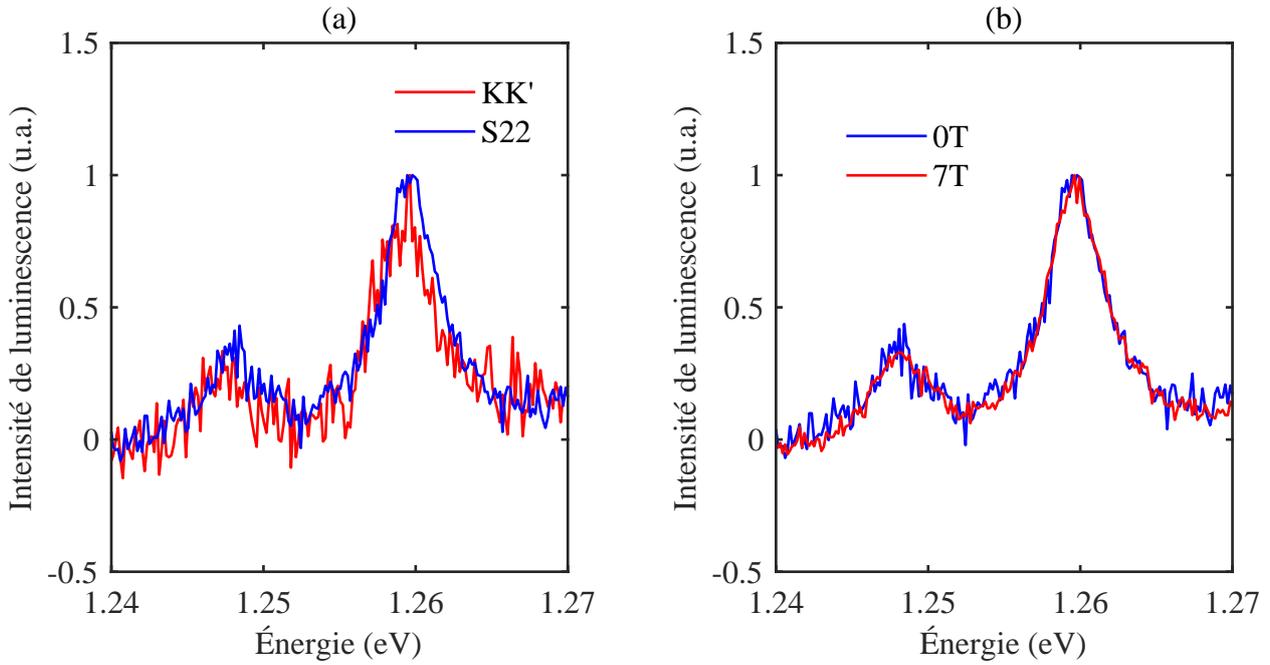


Figure 3.28 – Spectres de photoluminescence d'un SWNT (6,5) normalisés par rapport à la raie satellite de plus haute énergie (a) à 0 T et suite à la photo-excitation de la transition S_{22} ou de la bande de phonons KK' (b) à 0 T ou 7 T et suite à la photo-excitation de la transition S_{22} . Il est à noter que le SWNT dont les spectres sont représentés sur cette figure est le même SWNT (6,5) que celui dont les paramètres de relaxation ont été extraits dans la section 3.3.2.

ne peut pas non plus être attribuée à leur recombinaison, car celle-ci, nécessitant l'émission d'un phonon optique transverse, produit une raie de photoluminescence dont l'énergie est environ 140 meV inférieure à l'énergie de recombinaison de l'exciton brillant, pour des SWNTs dispersés en solution [97, 98] comme pour des SWNTs suspendus [87, 176], quel que soit le diamètre du SWNT. Au cours de ce travail, nous avons également observé cette réplique de phonon, d'une intensité similaire à celle de la raie satellite, comme le montre la figure 3.29 qui représente le spectre de photoluminescence du SWNT (7,6) sur une large fenêtre spectrale.

On peut également exclure l'attribution de la raie satellite à la recombinaison d'autres complexes de charges tels que des trions, parfois aussi appelés excitons chargés, qui sont des états liés exciton-trou ou exciton-électron. La formation de trions dans des SWNTs non-dopés a déjà été observée lorsque l'intensité de photo-excitation est suffisante pour générer efficacement des charges libres par effet Auger [177]. Cependant, il a été montré avec des SWNTs suspendus qu'aucune raie de photoluminescence d'origine trionique, de charge positive comme de charge négative, n'apparaît pour un écart spectral avec la raie de recombinaison de l'exciton brillant inférieur à 140 meV dans les SWNTs de diamètre inférieur à 1.1 nm [176].

On pourrait également suggérer l'hypothèse d'une recombinaison de biexcitons, qui sont des états liés exciton-exciton. Des signatures optiques associées à ces complexes de charge ont déjà été observées par spectroscopie de transmission différentielle à partir

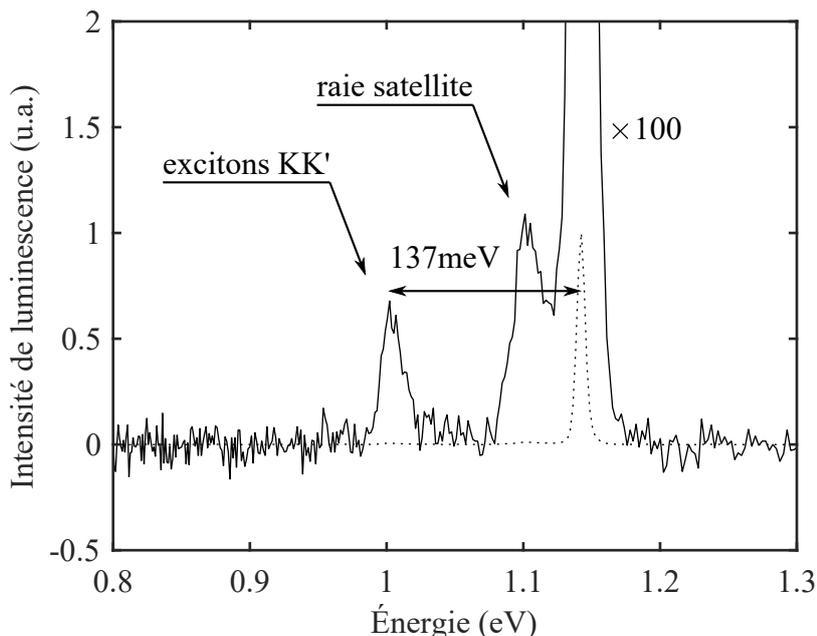


Figure 3.29 – Spectre de photoluminescence du SWNT (7,6) obtenu à 5.4 K suite à la photo-excitation de la transition S_{22} . Il met en évidence la raie satellite ainsi qu’une autre raie, d’intensité comparable, dont l’énergie est environ 137 meV inférieure à celle de la raie de recombinaison de l’exciton brillant. Cette seconde raie de faible intensité est attribuable à une réplique de phonon associée à la recombinaison des excitons KK' .

d’échantillons d’ensemble enrichis en une chiralité spécifique. Ces études ont permis de mesurer une énergie de liaison de 106 meV dans les SWNTs (9,7) à partir d’échantillons de SWNTs isolés en gélatine [178] et une énergie de liaison de 130 meV dans les SWNTs (6,5) à partir de dispersions aqueuses de SWNTs encapsulés en micelles [155]. Cependant, une origine biexcitonique de la raie satellite observée dans cette thèse peut être exclue car nous avons constaté que son intensité est linéaire avec celle de la raie de recombinaison de l’exciton brillant sur plus de deux ordres de grandeur d’intensité de photo-excitation.

Compte tenu de ces conclusions, on peut alors proposer d’attribuer les raies satellites à la recombinaison radiative d’excitons triplets. Cependant l’absence de dépendance en diamètre ainsi que l’absence de dépendance en champ magnétique respectivement mises en évidence par les figures 3.27 (b) et 3.28 (b) ne sont pas en faveur de ce scénario. Concernant le diamètre du SWNT, des résultats théoriques [179] et expérimentaux [87,88] suggèrent en effet que l’éclatement en énergie entre états singulets et états triplets évolue en $1/d_t^2$. Concernant le champ magnétique, un éclatement par effet Zeeman de la raie de recombinaison d’un état triplet est attendu à cause du moment magnétique qu’il porte (on peut toutefois supposer que l’éclatement à 7 T n’est pas suffisant par rapport à la résolution spectrale).

Enfin, on peut également envisager que la raie satellite provient de la recombinaison radiative d’états excitoniques piégés associés à la présence d’impuretés ou de défauts structuraux. Bien que l’altération de la surface des SWNTs puisse entraîner une importante réduction de la luminescence par la formation de sites de « quenching » [159], il a en effet

été montré que des modifications chimiques contrôlées peuvent au contraire augmenter le rendement quantique en provoquant l'apparition de nouvelles raies de photoluminescence d'énergie inférieures à celle de la recombinaison de l'exciton brillant [180]. Ces raies de photoluminescence ont été obtenues par fonctionnalisation covalente d'oxygène atomique [162, 181–184] ou de groupements aryles [182, 184–186]. Toutefois, ces travaux expérimentaux montrent des raies additionnelles qui apparaissent à des énergies de l'ordre de 100 à 300 meV inférieures à celle de la raie principale.

L'origine des raies satellites, systématiquement observées dans ce travail et également rapportées dans d'autres travaux expérimentaux, reste donc à élucider. Si l'hypothèse de répliques de phonon provenant des excitons noir et brillant et l'hypothèse de recombinaison de trions ou de biexcitons peuvent être infirmées grâce à nos données, il apparaît nécessaire de mettre en œuvre des tests expérimentaux afin de départager l'hypothèse de recombinaison d'excitons triplets et l'hypothèse d'émission d'états associés à des impuretés ou à des défauts structuraux.

3.4.3 Couplage exciton-phonon

3.4.3.1 Asymétrie des raies excitoniques

Tous les spectres de luminescence de SWNTs individuels recueillis au cours de ce travail mettent en évidence une asymétrie des raies excitoniques. Un comportement typique se dégage de nos observations : l'exciton noir présente soit une aile vers le rouge soit une allure symétrique et l'exciton brillant présente toujours une aile vers le bleu. La figure 3.30 montre les spectres obtenus pour deux SWNTs (6,5) respectivement représentatifs de ces deux comportements. La figure 3.31 donne les proportions dans lesquelles les différentes formes de raies excitoniques sont observées pour l'exciton noir et pour l'exciton brillant. Dans certains cas, la forme de la raie est indéterminée, soit parce que la résolution spectrale et/ou le rapport signal à bruit sont insuffisants, soit parce que le SWNT présente un comportement de diffusion spectrale, soit parce qu'il y a recouvrement entre les raies de l'exciton noir et de l'exciton brillant. Il est à noter que plusieurs travaux rapportés dans la littérature montrent des spectres de photoluminescence de SWNTs individuels suspendus qui mettent également en évidence une asymétrie de la raie de recombinaison de l'exciton brillant avec une aile vers le bleu, présente à des températures cryogéniques comme à température ambiante [42, 163, 187, 188].

Les profils des raies de recombinaison des excitons noir et brillant obtenus peuvent être interprétés comme une signature de la nature unidimensionnelle des excitons. Autrement dit, ils suggèrent que dans nos échantillons de SWNTs suspendus, l'exciton noir et l'exciton brillant ne sont pas efficacement captés au niveau de sites de piégeage 0D (défauts structuraux, présence d'impuretés...), mais qu'ils sont mobiles le long de l'axe du SWNT, même à température cryogénique. Cette hypothèse permet en effet d'expliquer qualitativement les profils de raies de recombinaison observés, comme le montre le modèle rudimentaire exposé dans la suite de cette section.

Afin d'estimer simplement la forme de raie de recombinaison d'un exciton mobile évoluant dans un système de nature unidimensionnel, considérons que son mouvement est décrit dans le cadre de l'approximation de masse effective, c'est-à-dire que sa relation de

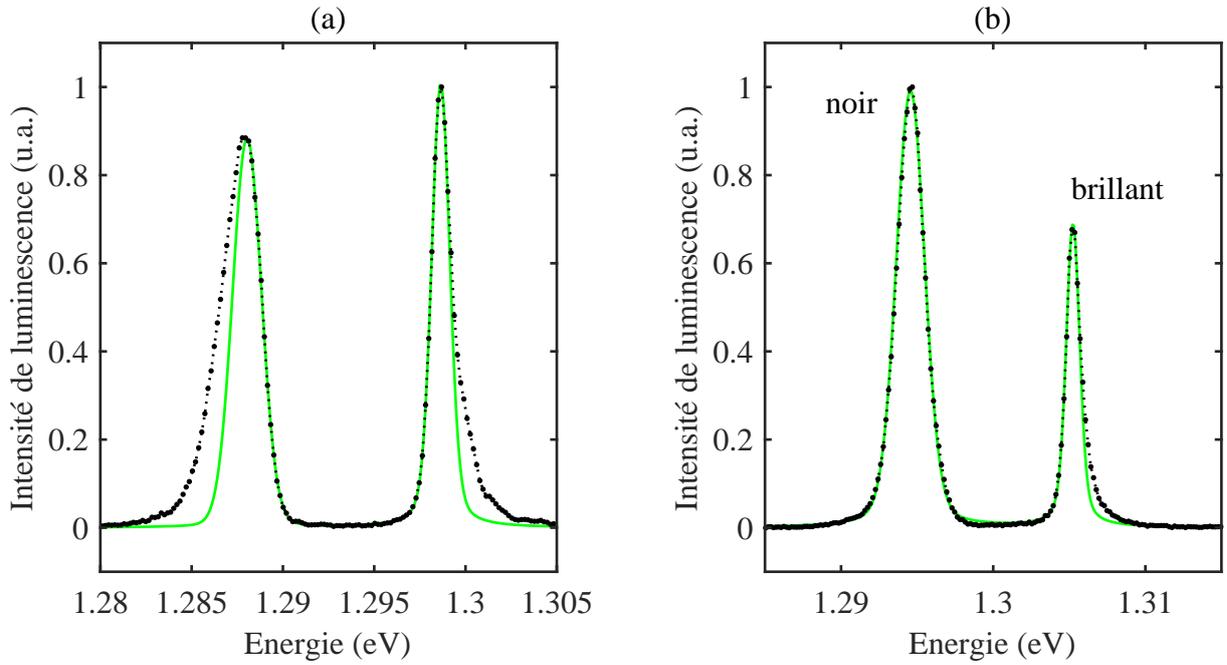


Figure 3.30 – Spectres de photoluminescence de deux SWNTs (6,5) différents montrant les deux comportements représentatifs observés dans ce travail. Des profils de Voigt (en vert) sont superposés aux spectres expérimentaux (en noir) afin de mettre en évidence la forme des raies de recombinaison. (a) La raie de recombinaison de l’exciton noir présente une aile vers le rouge et la raie de recombinaison de l’exciton brillant présente une aile vers le bleu. (b) La raie de recombinaison de l’exciton noir est symétrique et la raie de recombinaison de l’exciton brillant présente une aile vers le bleu.

dispersion s’exprime sous la forme :

$$E_{\text{ex}}(K) = E_{\text{ex}}^0 + \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*} \quad (3.31)$$

où E_{ex} et $\hbar K$ désignent respectivement l’énergie et la quantité de mouvement d’un niveau excitonique, où m^* est la masse effective de l’exciton et où E_{ex}^0 représente l’énergie de bord de bande. La densité d’états correspondant à cette dispersion parabolique présente une singularité au bord de bande qui est de la forme :

$$\rho(E_{\text{ex}}) \propto \frac{1}{\sqrt{E_{\text{ex}} - E_{\text{ex}}^0}}, \quad E_{\text{ex}} \geq E_{\text{ex}}^0 \quad (3.32)$$

En supposant que la thermalisation intrabande est très rapide devant la dynamique de relaxation, l’occupation des niveaux excitoniques décrits par la densité d’états ρ suit la statistique de Maxwell-Boltzman. La répartition de la population excitonique en fonction de l’énergie est alors donnée par :

$$dn(E_{\text{ex}}) \propto \rho(E_{\text{ex}}) dE_{\text{ex}} e^{-\frac{(E_{\text{ex}} - E_{\text{ex}}^0)}{k_B T}} \quad (3.33)$$

La luminescence observée provient de la recombinaison radiative de cette population excitonique. À très basse température, le processus dominant est la recombinaison radiative directe, qui alimente une raie spectrale appelée la raie sans phonon (ZPL). La

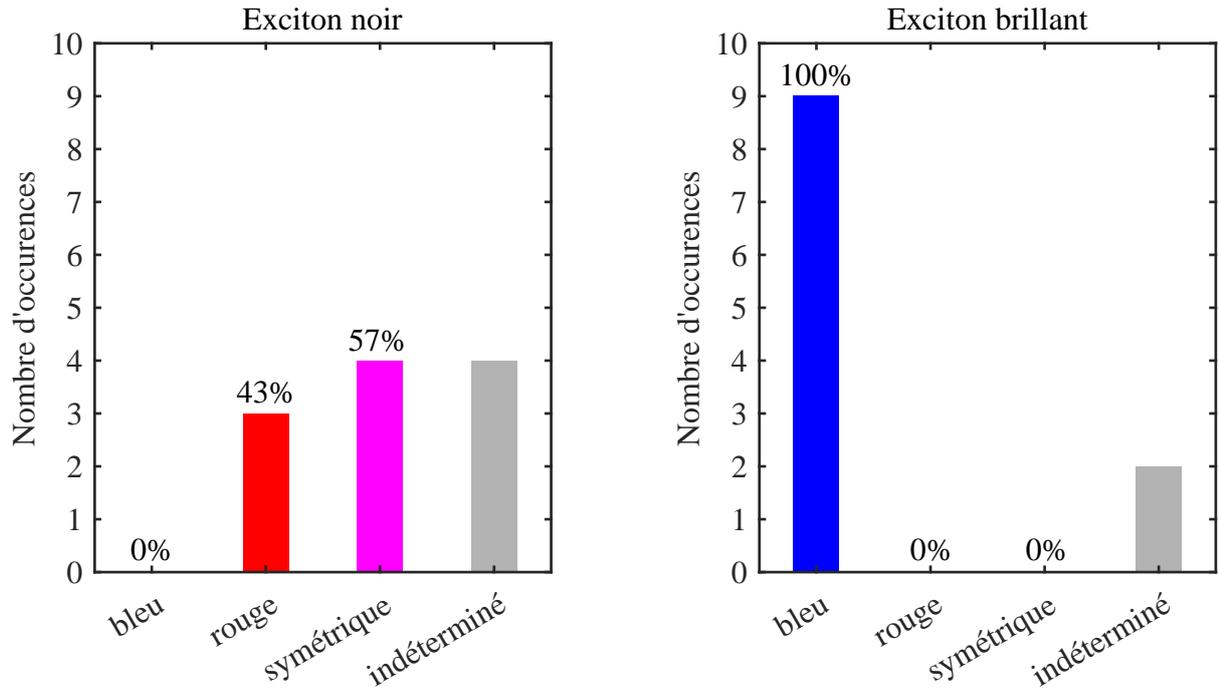


Figure 3.31 – Histogrammes représentant les proportions dans lesquelles les différentes formes de raies excitoniques sont observées pour l’exciton noir et pour l’exciton brillant.

recombinaison peut également être assistée par des modes de phonons : la luminescence s’accompagne alors de l’émission ou de l’absorption d’un ou plusieurs phonons. À température cryogénique, le processus de recombinaison avec absorption de phonons est négligeable car la population des modes de phonons est très faible.

La raie sans phonon provient seulement d’une fraction de la population excitonique car la recombinaison radiative directe d’un exciton ne peut se produire que si son énergie et sa quantité de mouvement coïncident simultanément avec celles d’un mode de photon. La probabilité qu’un exciton d’énergie E_{ex} émette un photon d’énergie E *via* une transition directe est donc donnée par :

$$P_{\text{ZPL}}(E, E_{\text{ex}}) \propto \frac{\gamma_{\text{hom}}}{(E - E_{\text{ex}})^2 + \gamma_{\text{hom}}^2} \delta(E_{\text{ex}} - E_{\text{int}}) \quad (3.34)$$

où γ_{hom} représente l’élargissement homogène de la transition et où E_{int} correspond à l’énergie des états excitoniques qui possèdent une quantité de mouvement identique à celle du photon de même énergie :

$$E_{\text{int}} = m^* c^2 \left(1 - \sqrt{1 - \frac{2E_{\text{ex}}^0}{m^* c^2}} \right) \quad (3.35)$$

où c désigne la vitesse de la lumière. Dans ce modèle simple, le profil spectral de la raie sans phonon est obtenu en intégrant la population excitonique pondérée par la probabilité P_{ZPL} sur toute la bande excitonique :

$$I_{\text{ZPL}}(E) \propto \frac{\gamma_{\text{hom}}}{(E - E_{\text{int}})^2 + \gamma_{\text{hom}}^2} \rho(E_{\text{int}}) e^{-(E_{\text{int}} - E_{\text{ex}}^0)/k_B T} \quad (3.36)$$

Intéressons-nous maintenant à la luminescence issue de processus de recombinaison qui s’accompagnent de l’émission d’un phonon. Contrairement au cas de la raie sans

phonon, l'ensemble de la bande excitonique contribue à la raie de recombinaison assistée par phonons (PAL) car le mode de phonon introduit un degré de liberté supplémentaire pour satisfaire la loi de conservation de l'énergie et de l'impulsion. Pour simplifier la discussion, admettons que la recombinaison radiative de l'exciton soit assistée par une seule branche de phonons acoustiques de célérité v . Dans la limite $v \ll c$, la probabilité qu'un exciton d'énergie E_{ex} émette un photon d'énergie E accompagné d'un phonon de cette bande est décrite par la fonction lorentzienne suivante :

$$P_{\text{PAL}}(E, E_{\text{ex}}) \propto \frac{\gamma_{\text{hom}}}{\left(E + \sqrt{2m^*v^2(E_{\text{ex}} - E_{\text{ex}}^0)} - E_{\text{ex}}\right)^2 + \gamma_{\text{hom}}^2} \quad (3.37)$$

où γ_{hom} représente l'élargissement spectral homogène de la luminescence provenant des niveaux excitoniques d'énergie E_{ex} . En intégrant sur tous les niveaux possibles de la bande excitonique, on obtient le profil spectral de la raie sans phonon :

$$I_{\text{PAL}}(E) \propto \int_{E_{\text{ex}}^0}^{\infty} P_{\text{PAL}}(E, E_{\text{ex}}) \rho(E_{\text{ex}}) dE_{\text{ex}} e^{-(E_{\text{ex}} - E_{\text{ex}}^0)/k_B T} \quad (3.38)$$

La figure 3.32 représente deux spectres obtenus à partir de ce modèle simple (lignes continues rouges) accompagnés des deux spectres expérimentaux de SWNTs (6,5) de la figure 3.30 (lignes en pointillés noires). On constate que le modèle d'excitons mobiles permet, à partir d'un choix de paramètres réaliste, de reproduire qualitativement l'aile vers le bleu de la raie de recombinaison de l'exciton brillant ainsi que l'aile vers le rouge ou l'allure symétrique de la raie de recombinaison de l'exciton noir observées expérimentalement. Ces spectres sont en effet obtenus pour une température $T = 15$ K, des masses effectives $m_b^* = 0.006 m_e$ et $m_d^* = 0.8 m_e$ compatibles avec les prédictions théoriques pour les SWNTs (6,5) [67], une célérité $v = 35$ km/s dans le cas (a) et $v = 25$ km/s dans le cas (b) compatibles avec la branche de phonons acoustiques longitudinaux [189–191].

Il est à noter que l'accord qualitatif de ces spectres avec les spectres expérimentaux est obtenu pour des probabilités P_{ZPL} et P_{PAL} qui suivent un profil gaussien plutôt que lorentzien. Il existe donc une importante contribution inhomogène γ_{in} à l'élargissement des raies de recombinaison observées. À titre indicatif, l'ajustement de l'aile de basse énergie de la raie de recombinaison de l'exciton brillant par une fonction de Voigt correspond à un élargissement inhomogène 1.7 fois plus important que l'élargissement homogène. Ainsi, on peut estimer $\gamma_{\text{hom,b}} \approx 0.22$ meV et $\gamma_{\text{in,b}} \approx 0.37$ meV. Cette observation est également en accord avec notre interprétation des profils comme une signature de la nature unidimensionnelle des excitons car la mobilité excitonique le long de l'axe constitue une source d'élargissement inhomogène.

Enfin, il faut souligner qu'une autre observation expérimentale réalisée dans ce travail, relative à la formation de trions, corrobore l'hypothèse d'excitons mobiles. Nous avons en effet cherché à observer la raie de recombinaison de ces complexes de charges à partir du processus de formation « tout optique » mis en évidence par Santos et *al.* dans des échantillons de SWNTs non-dopés encapsulés en micelles [177]. Malgré la neutralité des SWNTs, les auteurs observent en effet la photoluminescence de trions qui se forment à partir des charges libres photo-générées à forte intensité d'excitation par effet Auger. La formation efficace de trions mise en évidence dans leur travail repose sur le piégeage de ces charges libres dans des fluctuations de potentiel électrostatique le long du SNWT. Ce mécanisme permet en effet de prévenir la recombinaison immédiate des charges ionisées

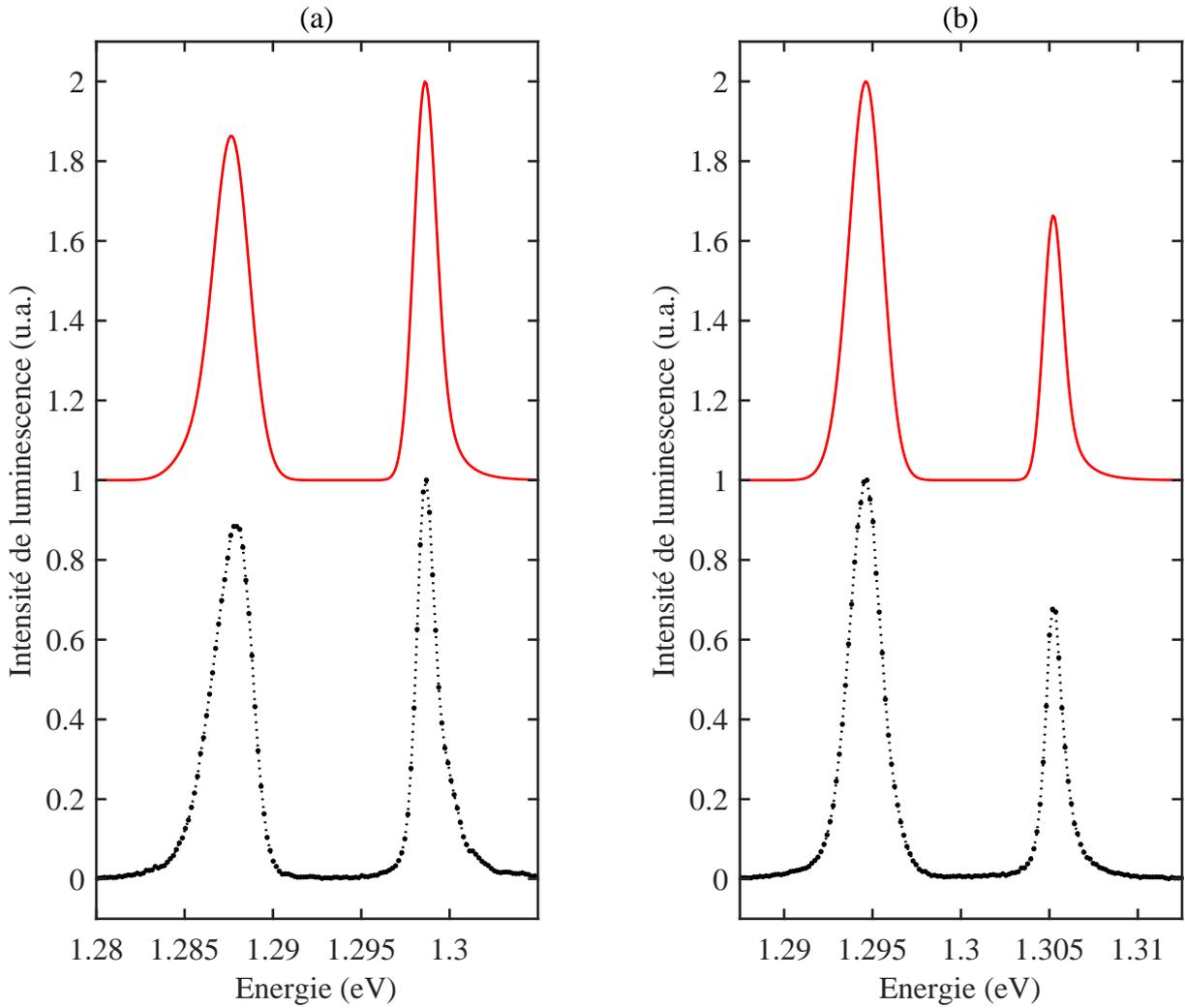


Figure 3.32 – Spectres de photoluminescence des deux SWNTs (6,5) de la figure 3.30 (en noir) accompagnés des spectres obtenus avec le modèle présenté dans cet partie (en rouge). Les profils lorentziens des probabilités P_{ZPL} et P_{PAL} ont été remplacés par des profils gaussiens afin d’obtenir un meilleur accord avec les spectres expérimentaux. Les paramètres utilisés sont les suivants : $T = 15$ K, $m_b^* = 0.006 m_e$, $m_d^* = 0.8 m_e$ et (a) $v = 35$ km/s, $\gamma_{in,b} = 0.6$ meV et $\gamma_{in,d} = 1$ meV (b) $v = 25$ km/s, $\gamma_{in,b} = 0.5$ meV et $\gamma_{in,d} = 0.9$ meV.

avec un temps de piégeage suffisant pour permettre la formation de trions (de l’ordre de la centaine de picosecondes). De plus, la localisation spatiale des charges favorise la formation de trions.

Dans l’objectif d’observer la luminescence de trions dans nos échantillons de SWNTs suspendus, nous avons réalisé un spectre de photoluminescence du SWNT (7,6) à très forte intensité de photo-excitation. Ce spectre, qui est représenté sur la figure 3.33, a été obtenu pour une intensité de plusieurs dizaines de kW/cm^2 . À ce niveau de photo-excitation dans les résultats rapportés par Santos et *al.* [177], le taux d’émission du trion représente plus du double de celui de l’émission de l’exciton brillant, alors que dans le cas de nos échantillons de SWNTs suspendus aucune raie attribuable à un trion n’est détectable dans le spectre de photoluminescence malgré un rapport signal à bruit supérieur à 400.

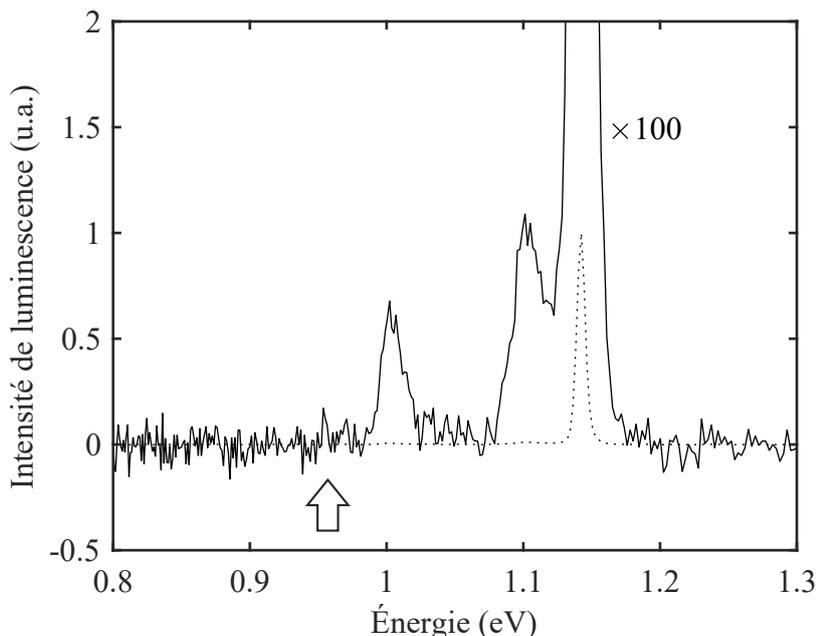


Figure 3.33 – Spectre de photoluminescence du SWNT (7,6) obtenu à 5.4 K suite à la photo-excitation de la transition S_{22} . La flèche creuse indique la position spectrale attendue pour la raie de recombinaison de trions positifs et négatifs dans le cas de SWNTs suspendus [176]. Le spectre ayant été obtenu pour une forte intensité d’excitation, supérieure à plusieurs dizaines de kW/cm^2 , il montre l’inefficacité de formation de trions dans nos échantillons en comparaison avec les résultats obtenus par Santos *et al.* [177] pour des SWNTs encapsulés en micelles.

La formation de trion suite à la photo-génération de charges libres par effet Auger est donc très peu efficace dans nos échantillons de SWNTs suspendus. Nous proposons d’interpréter cette observation en concluant que les fluctuations de potentiel électrostatique le long de l’axe des SWNTs dans nos échantillons de SWNTs suspendus sont largement réduites en comparaison aux cas des SWNTs encapsulés en micelles, et qu’elles n’entraînent pas le piégeage des charges libres. Cette observation, qui montre que les SWNTs suspendus que nous avons étudiés expérimentent des perturbations environnementales bien moindres par rapport à des SWNTs en micelles, permet d’expliquer la mobilité des excitons à la température de l’hélium liquide dans nos échantillons.

3.4.3.2 Largeur des raies excitoniques

Les spectres de photoluminescence de cinq SWNTs (6,5), du SWNT (7,5), du SWNT (7,6), du SWNT (10,3) et du SWNT (10,6) mettent en évidence que la raie de recombinaison de l’exciton brillant est systématiquement plus fine que celle de l’exciton noir et que, lorsque le champ magnétique augmente, la raie de recombinaison de l’exciton brillant s’élargit tandis que celle de l’exciton noir s’affine⁶.

6. Dans le cas du SWNT (9,7), la résolution spectrale des spectres est insuffisante pour conclure et dans le cas d’un des SWNTs (6,5), aucun spectre sous champ magnétique n’été enregistré.

À titre d'exemple représentatif, la figure 3.34 montre les spectres de photoluminescence d'un SWNT (6,5) pour différents champs magnétiques. Les spectres complets sont repré-

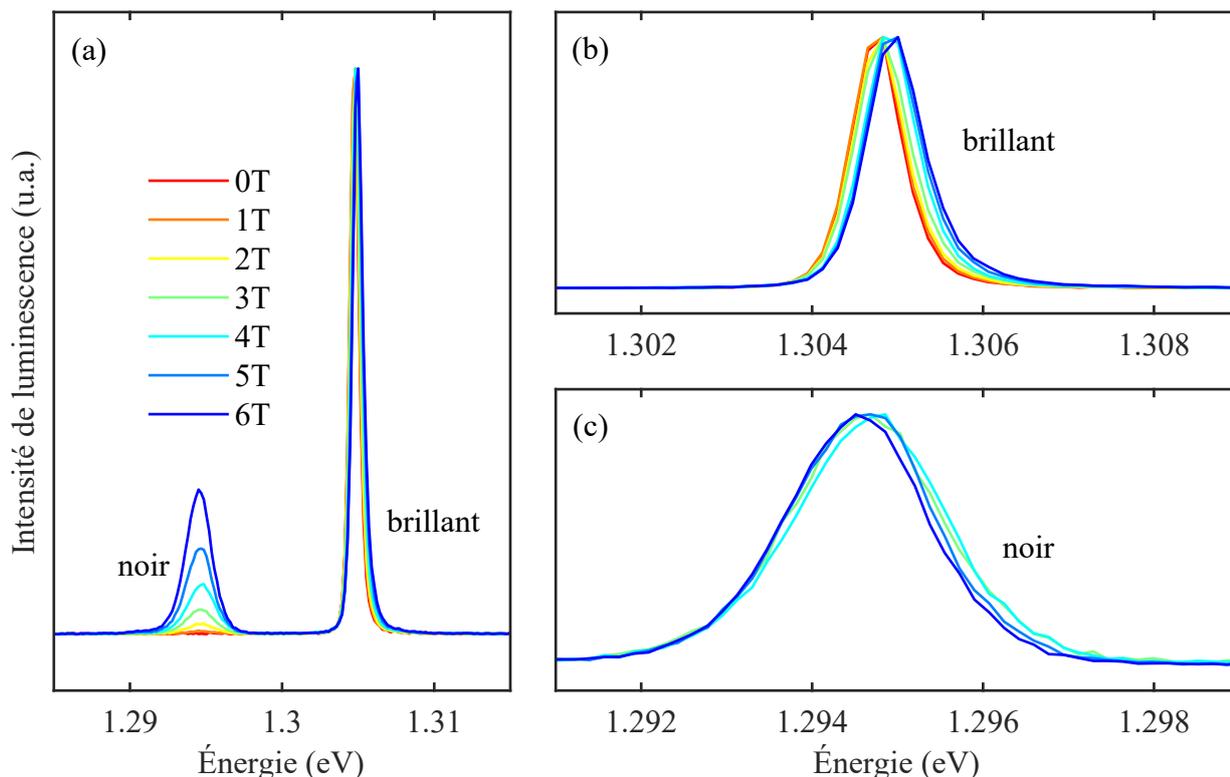


Figure 3.34 – (a) Spectres de photoluminescence d'un SWNT (6,5) pour différents champs magnétiques jusqu'à 6 T. (b) Agrandissement sur la raie de recombinaison de l'exciton brillant montrant une réduction de sa FWHM avec le champ magnétique. (c) Agrandissement sur la raie de recombinaison de l'exciton noir montrant une augmentation de sa FWHM avec le champ magnétique. Les spectres (b) et (c), représentés pour deux fenêtres spectrales de même amplitude, montrent que la FWHM de la raie de recombinaison de l'exciton noir est supérieure à celle de l'exciton brillant.

sentés en (a) puis un agrandissement sur la raie de recombinaison de l'exciton brillant et sur celle de l'exciton noir sont représentés respectivement en (b) et (c) pour des intervalles d'énergie de même amplitude (8 meV). Ces deux dernières figures révèlent la différence de largeur des raies de recombinaison des deux excitons ainsi que l'évolution des largeurs avec le champ magnétique. D'un point de vue quantitatif, la figure 3.35 représente l'évolution avec le champ magnétique de la FWHM des raies de recombinaison des deux excitons mesurée à partir de ces spectres. Il est à noter que la différence de largeur entre les raies de recombinaison de l'exciton noir et de l'exciton brillant est également perceptible sur les spectres de magnéto-photoluminescence d'un SWNT (11,3) et d'un SWNT (7,6) rapportés par Matsunaga et *al.*, mais n'y est pas commentée [138].

Afin d'expliquer les comportements observés, il est nécessaire de déterminer les contributions susceptibles de participer significativement à l'élargissement homogène des raies de recombinaison dans nos conditions expérimentales. Rappelons d'abord que les spectres de photoluminescence ont été obtenus dans le régime d'intensité de photoluminescence

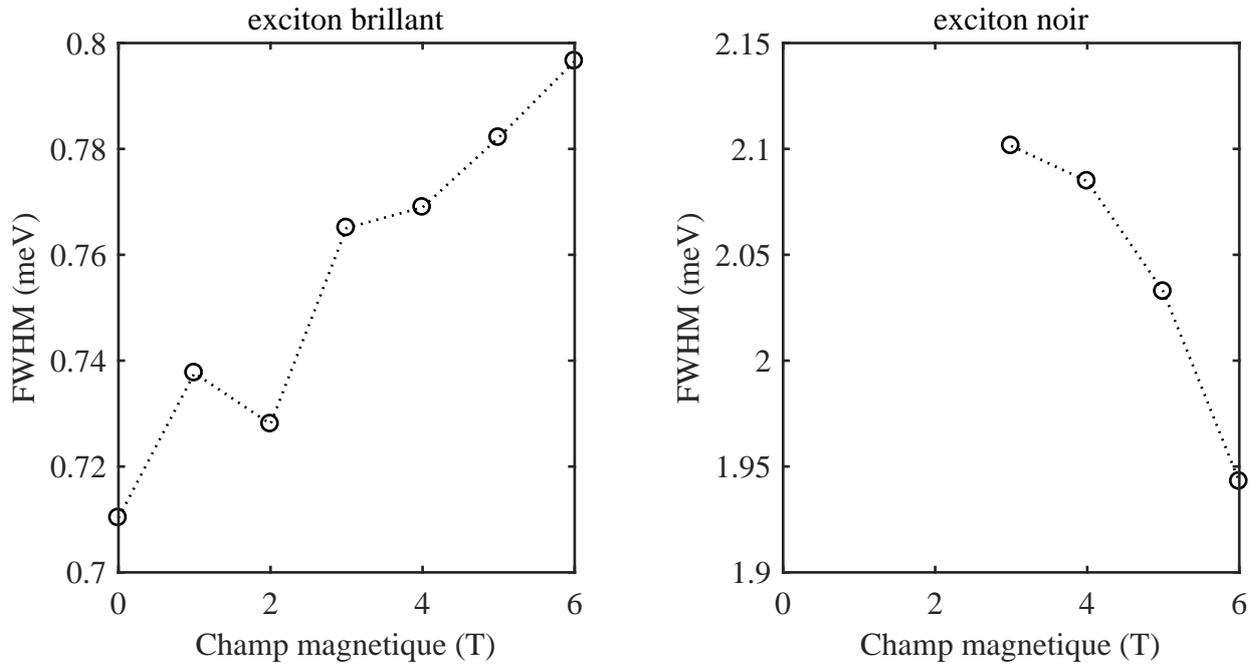


Figure 3.35 – FWHM des raies de recombinaison de l’exciton noir et de l’exciton brillant d’un SWNT (6,5) en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.34.

linéaire avec l’intensité de photo-excitation. Des travaux expérimentaux sur des SWNTs individuels suspendus rapportés dans la littérature montrent que l’élargissement par effet Auger est négligeable dans ce régime car il devient significatif seulement en régime de saturation de la photoluminescence [187, 188]. La contribution d’élargissement des raies de recombinaison des excitons noir et brillant associée à la relaxation de la population est donc directement donnée par les valeurs $\hbar\Gamma_d/2 \lesssim 1 \mu\text{eV}$ et $\hbar\Gamma_b/2 \lesssim 10 \mu\text{eV}$ mesurées expérimentalement dans ce travail pour les SWNTs (6,5), (7,5), (7,6) et (10,3). Cette contribution est faible devant l’élargissement homogène total qui est de l’ordre de la centaine de μeV (voir la section 3.4.3.1). L’élargissement homogène des raies de recombinaison obtenues reflète donc principalement l’élargissement qui provient du déphasage de la population excitonique par couplage exciton-phonon. Des études de largeur de raie de recombinaison en fonction de la température montrent que l’élargissement par pur déphasage est décrit par la relation [163, 192–194] :

$$\gamma_{\text{ex-ph}} = AT + \frac{B}{e^{E_{\text{ph}}/k_B T} - 1} \quad (3.39)$$

Le premier terme, linéaire avec la température T , traduit l’influence du couplage des excitons avec les modes de phonons acoustiques de basses énergies. Le second terme, qui correspond à la contribution des modes de phonons de plus hautes énergies, est proportionnel à la population de ces modes de phonons dont l’énergie moyenne est E_{ph} . À température cryogénique, la contribution des phonons de hautes énergies est négligeable [163, 194]. Ainsi, l’élargissement homogène des raies de recombinaison des excitons noir et brillant obtenus dans ce travail est dominé par le déphasage par les phonons acoustiques de basses énergies ($\gamma_{\text{hom}} \approx AT$). Par analogie avec des études théoriques qui décrivent l’interaction

électron-phonon dans les SWNTs [195, 196], le coefficient de proportionnalité A caractérisant l'interaction exciton-phonon peut être écrit sous la forme [163] :

$$A \propto \frac{1}{d_t} \sqrt{\frac{m^*}{E_{\text{ex}}}} \sum_i |g_i|^2 \quad (3.40)$$

où les g_i représentent les éléments de matrice de l'interaction exciton-phonon pour chaque mode de phonon.

Si l'on considère que le rapport des masses effectives $m_{\text{d}}^*/m_{\text{b}}^*$ est de l'ordre de 10 [112], cela introduit alors un facteur 3 dans le rapport $\gamma_{\text{hom,d}}/\gamma_{\text{hom,b}}$ qui permet d'expliquer la différence de FWHM entre la raie de recombinaison de l'exciton noir et celle de l'exciton brillant du SWNT (6,5) mise en évidence sur les figures 3.34 et 3.35.

Concernant l'influence du champ magnétique, rappelons d'abord que le modèle à deux niveaux prédit une évolution des masses effectives selon les relations $1/m_{\text{x}}^* = \alpha^2/m_{\text{d}}^* + \beta^2/m_{\text{b}}^*$ et $1/m_{\text{y}}^* = \alpha^2/m_{\text{b}}^* + \beta^2/m_{\text{d}}^*$ (voir la section 1.5.2.2). Ainsi, le rapport de la masse effective en champ nul à la masse effective à 6 T de l'exciton noir et de l'exciton brillant se traduit respectivement par un facteur 1.08 et un facteur 0.99 dans le rapport des élargissements homogène. Ces facteurs sont compatibles avec l'évolution en champ magnétique de la FWHM des raies de recombinaison du SWNT (6,5) mise en évidence sur les figures 3.34 et 3.35.

En conclusion, la différence de largeur entre les raies de recombinaison de l'exciton noir et de l'exciton brillant est une conséquence de la différence de masse effective entre ces excitons. De plus, l'affinement (l'élargissement) de la raie de recombinaison de l'exciton noir (brillant) avec le champ magnétique s'explique par la diminution (l'augmentation) de sa masse effective.

Conclusions et perspectives

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire est consacré à l'étude des propriétés optiques intrinsèques des SWNTs semiconducteurs. Ce travail expérimental repose sur une combinaison de techniques spectroscopiques appliquées à des échantillons de SWNTs suspendus, permettant de mesurer à la fois le spectre et le déclin de photoluminescence sous champ magnétique d'un même SWNT individuel à la température de l'hélium liquide.

Dans ce travail, nous avons tiré parti de l'influence du champ magnétique par effet Aharonov-Bohm ainsi que de la complémentarité des spectres et des signaux de déclin de photoluminescence pour sonder la dynamique associée à la structure fine excitonique. La richesse de ces données permet en effet, à partir d'un modèle développé au cours de cette thèse, d'extraire des informations quantitatives sur la relaxation des excitons noir et brillant et sur la reconversion interne de l'énergie depuis les niveaux excitoniques supérieurs. Le modèle, qui est basé sur les équations de taux du système à deux niveaux constitué de l'état noir et de l'état brillant, intègre la théorie du couplage Aharonov-Bohm proposé par Ando [10]. Grâce à cette approche, il est possible de déterminer séparément les durées de vie de l'exciton noir et de l'exciton brillant. Nous avons ainsi obtenu des durées de vie à température cryogénique de l'ordre de la cinquantaine de picosecondes pour l'exciton brillant et de l'ordre de la nanoseconde pour l'exciton noir.

Nos résultats mettent également en évidence que le peuplement de l'état brillant par relaxation de l'énergie depuis les niveaux excitoniques associés à la transition S_{22} est minoritaire par rapport au peuplement de l'état noir. Nous avons en effet trouvé que la probabilité de générer un exciton noir est environ quatre fois plus importante que celle de générer un exciton brillant. Cette observation contraste nettement avec l'hypothèse d'une équiprobabilité de formation des deux excitons [147,161] et celle d'une formation exclusive d'exciton brillant [138] qui ont été adoptées dans plusieurs travaux, mais rejoint les résultats d'une récente étude de spectroscopie TéraHertz ultra-rapide [164]. Par ailleurs nous avons également étudié la reconversion interne de l'énergie à partir des états excitoniques KK' et nous avons observé que la formation d'exciton brillant est deux fois plus efficace dans ce cas de figure.

De plus, grâce à leur qualité en terme de résolution spectrale et de rapport signal à bruit, les spectres de magnéto-photoluminescence à température cryogénique de SWNTs individuels révèlent plusieurs détails spectraux d'intérêt. D'abord, nous avons montré que l'exciton noir possède une force d'oscillateur résiduelle en champ nul qui représente environ 0.1 % de celle de l'exciton brillant. La dépendance de cette force d'oscillateur avec le diamètre et l'angle chiral est compatible avec l'hypothèse d'un couplage intrinsèque entre l'exciton noir et l'exciton brillant provoqué par l'interaction spin-orbite. Il serait intéressant d'augmenter la statistique de ces résultats afin de pouvoir confirmer cette

hypothèse.

Les spectres de magnéto-photoluminescence ont permis par ailleurs de mettre en évidence une asymétrie systématique du profil des raies de recombinaison excitonique, que nous avons interprétée comme la signature du caractère mobile des excitons à la température de l'hélium liquide dans nos échantillons de SWNTs suspendus, par opposition à l'observation d'états piégés pour des SWNTs encapsulés en micelles ou en contact avec un substrat de SiO₂ rapportée dans la référence [197]. Il est à noter que d'autres observations expérimentales recueillies dans cette thèse corroborent la mobilité des excitons. D'abord, la différence systématique entre les taux de recombinaison de l'exciton noir et de l'exciton brillant mesurés dans ce travail suggère que les durées de vie excitoniques sont limitées par migration des excitons vers des sites de « quenching », étayant ainsi le caractère mobile de ces complexes de charge. Ensuite, nous avons constaté que les fluctuations de potentiel électrostatique le long de l'axe des SWNTs sont insuffisantes pour piéger les charges libres générées à forte puissance d'excitation par ionisation Auger, même à la température de l'hélium liquide. Cette observation montre que les SWNTs suspendus que nous avons étudiés expérimentent des perturbations environnementales largement réduites par rapport à d'autres types d'échantillons et permet d'expliquer pourquoi la mobilité des excitons est maintenue dans nos échantillons jusqu'à la température de l'hélium liquide.

Les spectres de magnéto-photoluminescence livrent également des informations sur les masses effectives excitoniques ainsi que sur le couplage exciton-phonon. En mesurant la largeur des raies de recombinaison excitonique, nous avons en effet confirmé expérimentalement que la masse effective de l'exciton noir est environ 10 fois plus importante que celle de l'exciton brillant, que la masse effective de l'exciton noir diminue avec le champ magnétique tandis que celle de l'exciton brillant augmente, et que le couplage exciton-phonon est plus efficace lorsque la masse effective de l'exciton est importante.

Enfin, nos résultats expérimentaux mettent en évidence des comportements systématiques dont la reproductibilité d'un SWNT à l'autre souligne le caractère intrinsèque, mais qui restent à comprendre. Par exemple nous avons observé une accélération de la relaxation des excitons singulets intra-vallée à fort champ magnétique. L'apparition de nouveaux canaux de relaxation sous l'action du champ magnétique, à l'origine de cette accélération, devra être explorée du point de vue théorique. Par ailleurs, les spectres de photoluminescence obtenus dans ce travail mettent en évidence l'existence d'une raie satellite d'énergie 40 meV inférieure à celle de la raie de recombinaison de l'exciton brillant. Bien que nos résultats permettent d'infirmer plusieurs hypothèses, son origine reste à élucider. Dans cette perspective, on peut par exemple envisager de réaliser une expérience d'excitation résonnante pour tester la nature électronique de cette raie.

Dans ce travail de thèse, qui s'appuie sur l'étude de SWNTs suspendus, les résultats obtenus sont interprétés comme des manifestations des propriétés intrinsèques des SWNTs. Toutefois, en ce qui concerne les durées de vie de l'exciton noir et de l'exciton brillant, nous avons conclu que celles-ci sont limitées par la migration vers des sites de « quenching », tels que les deux points de contacts du SWNT avec le substrat qui sont séparés d'une distance maximale de 1 micron dans nos échantillons. Il apparaît donc intéressant de reproduire nos mesures combinées de spectre et de déclin de photoluminescence de SWNTs individuels sous champ magnétique avec des SWNTs suspendus plus longs, tels que ceux présentés dans la référence [19] (environ 3 microns), afin d'accéder aux durées de

vie intrinsèques de l'exciton noir et de l'exciton brillant. Pour limiter l'influence des sites de « quenching » que constituent les points de contacts, on peut proposer de photo-exciter localement un long SWNT dans sa région centrale, puis de collecter la luminescence sur toute sa longueur.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons démontré l'intérêt de mesurer le spectre et le déclin de photoluminescence sous champ magnétique d'un même SWNT individuel, afin d'accéder à de nouvelles informations sur l'exciton noir et l'exciton brillant. Naturellement, il apparaît pertinent de transposer ce travail pour étudier d'autres complexes de charge tels que les trions. En effet ces derniers doivent eux aussi être sensibles au champ magnétique à cause du moment magnétique qu'ils portent du fait de leur état de spin et, selon l'état excitonique à partir duquel ils sont formés, à l'effet Aharonov-Bohm. Comme nous avons montré que le processus « tout optique » de formation de trions décrit par Santos et *al.* [177] est inefficace dans les SWNTs suspendus, il serait donc nécessaire d'étudier des SWNTs suspendus dopés, soit par voie chimique, soit, comme c'est le cas dans la référence [176], par voie électrostatique. En particulier, il serait intéressant d'étudier les spectres de photoluminescence en fonction du champ magnétique, en vue d'obtenir des informations associées aux facteurs de Landé de l'électron et du trou dans les SWNTs.

Annexes

A Résultats du SWNT (6,5)

Cette annexe présente les résultats obtenus dans le domaine spectral et dans le domaine temporel pour le SWNT (6,5) à partir desquels les paramètres de relaxation sont déterminés.

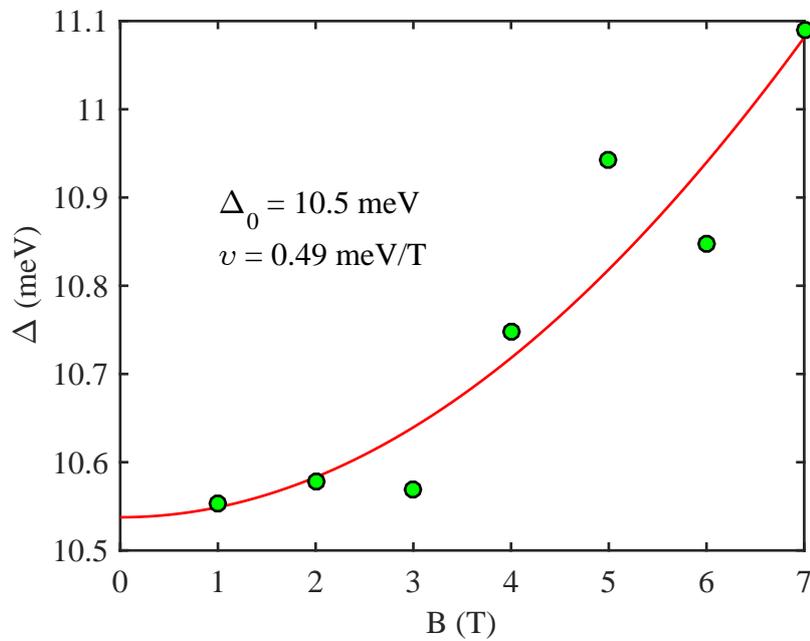


Figure A.1 – Éclatement en énergie des raies de recombinaison de l'exciton noir et de l'exciton brillant du SWNT (6,5) en fonction du champ magnétique. La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.1).

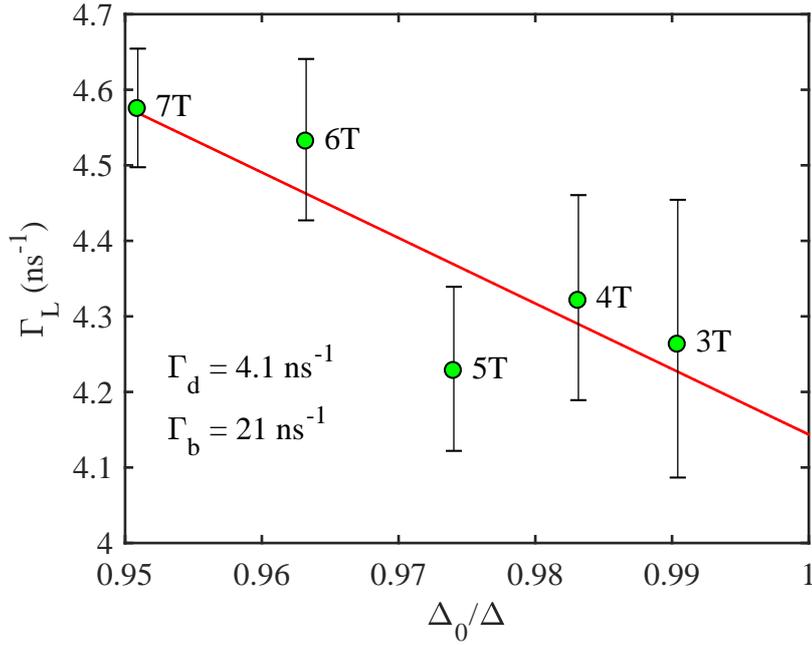


Figure A.2 – Taux de la composante longue du déclin de photoluminescence du SWNT (6,5) en fonction du rapport Δ_0/Δ . La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.28).

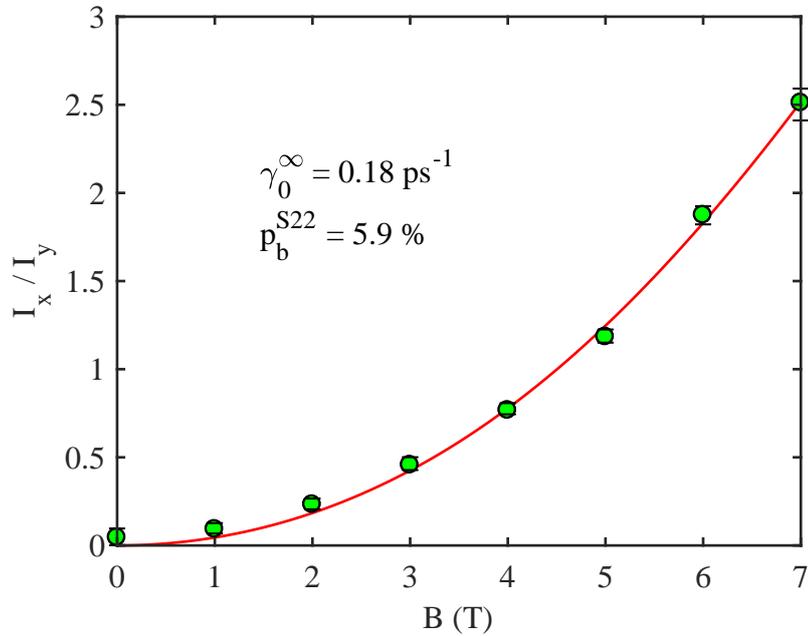


Figure A.3 – Rapport d’intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l’exciton noir et celle de l’exciton brillant du SWNT (6,5) suite à la photo-excitation de la transition S_{22} en fonction du champ magnétique. La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.29).

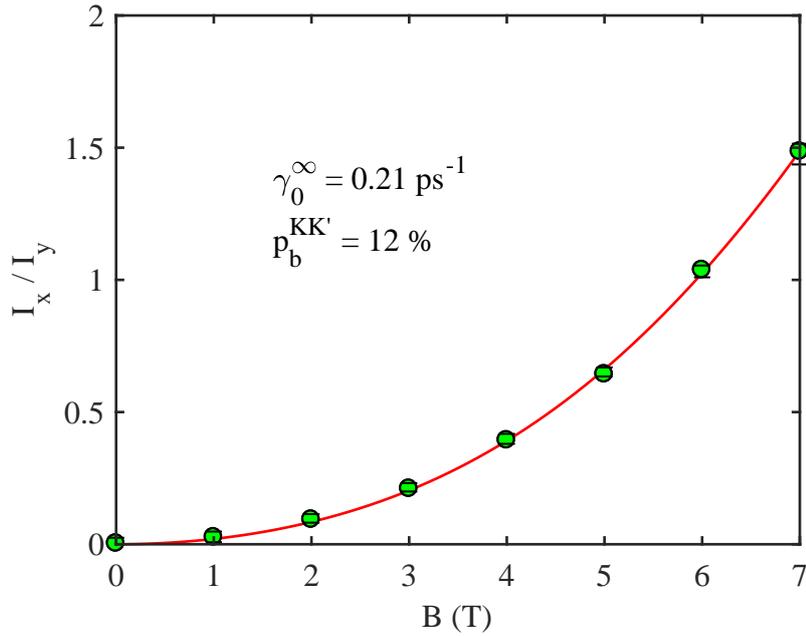


Figure A.4 – Rapport d'intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l'exciton noir et celle de l'exciton brillant du SWNT (6,5) suite à la photo-excitation de la bande de phonons KK' en fonction du champ magnétique. La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.29).

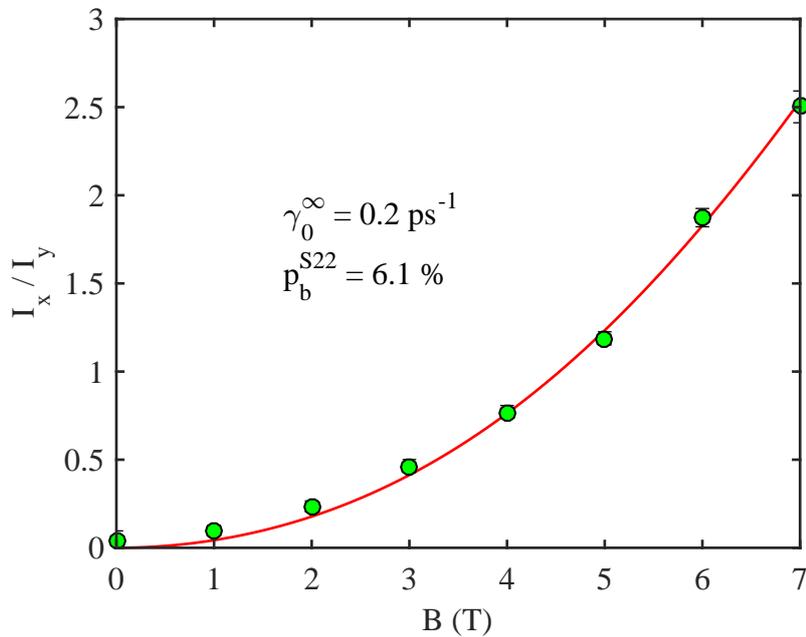


Figure A.5 – Rapport d'intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l'exciton noir et celle de l'exciton brillant du SWNT (6,5) suite à la photo-excitation de la transition S_{22} en fonction du champ magnétique. La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.29) en fixant γ_0^∞ à la valeur moyenne des résultats obtenus suite à la photo-excitation de la transition S_{22} et de la bande de phonons KK' (voir les figures A.3 et A.4).

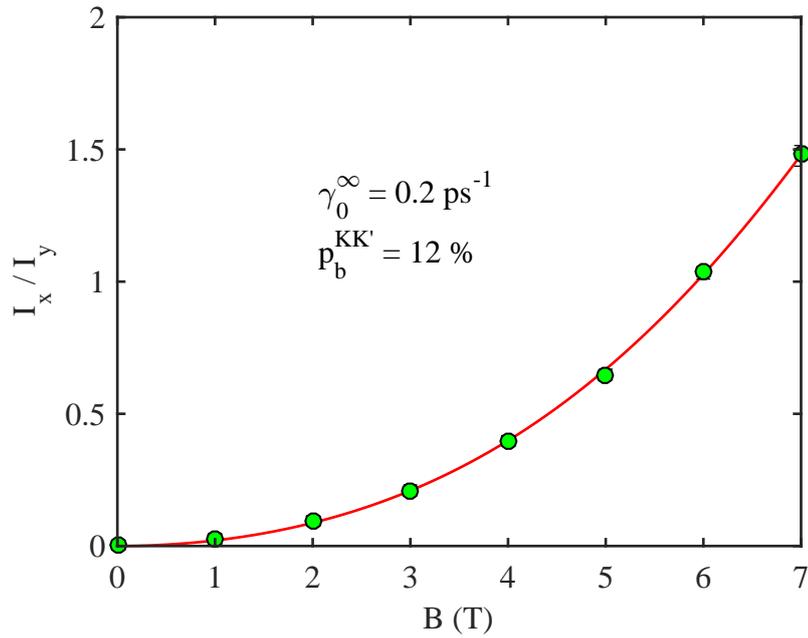


Figure A.6 – Rapport d'intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l'exciton noir et celle de l'exciton brillant du SWNT (6,5) suite à la photo-excitation de la bande de phonons KK' en fonction du champ magnétique. La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.29) en fixant γ_0^∞ à la valeur moyenne des résultats obtenus suite à la photo-excitation de la transition S_{22} et de la bande de phonons KK' (voir les figures A.3 et A.4).

B Résultats du SWNT (7,5)

Cette annexe présente les résultats obtenus dans le domaine spectral et dans le domaine temporel pour le SWNT (7,5) à partir desquels les paramètres de relaxation sont déterminés.

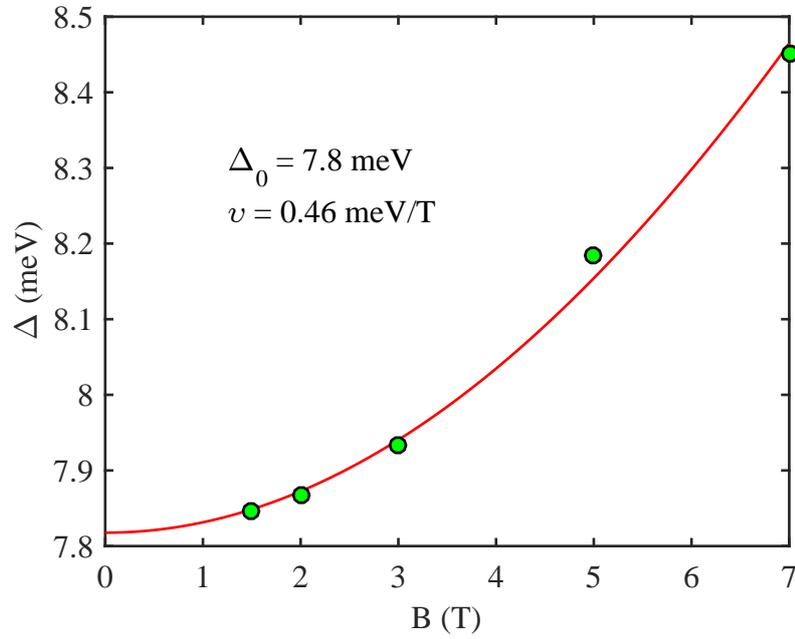


Figure B.1 – Éclatement en énergie des raies de recombinaison de l'exciton noir et de l'exciton brillant du SWNT (7,5) en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.3. La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.1).

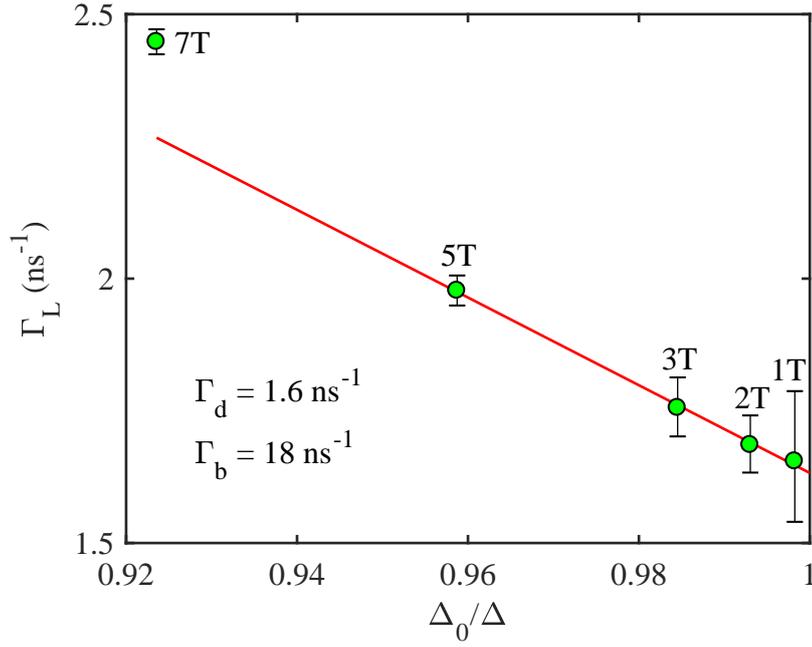


Figure B.2 – Taux de la composante longue du déclin de photoluminescence du SWNT (7,5) en fonction du rapport Δ_0/Δ . La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.28).

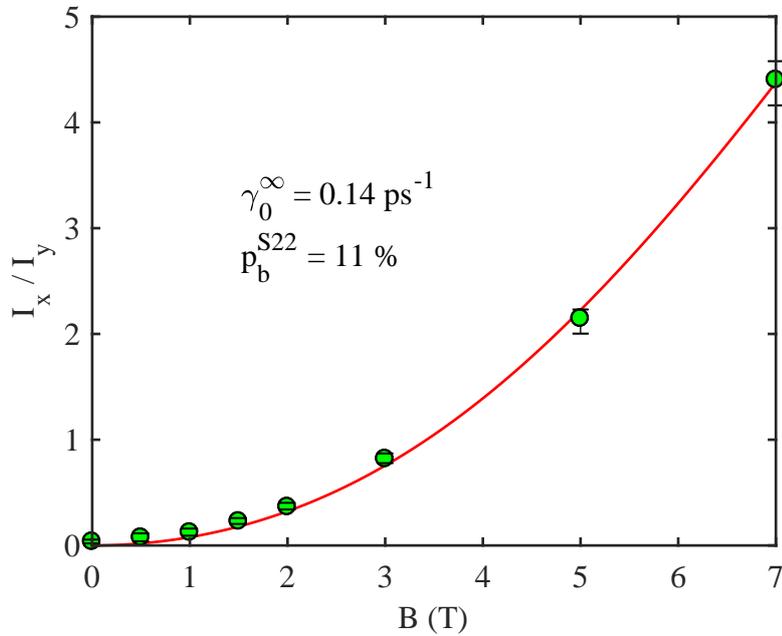


Figure B.3 – Rapport d’intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l’exciton noir et celle de l’exciton brillant du SWNT (7,5) suite à la photo-excitation de la transition S_{22} en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.3. La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.29).

C Résultats du SWNT (7,6)

Cette annexe présente les résultats obtenus dans le domaine spectral et dans le domaine temporel pour le SWNT (7,6) à partir desquels les paramètres de relaxation sont déterminés.

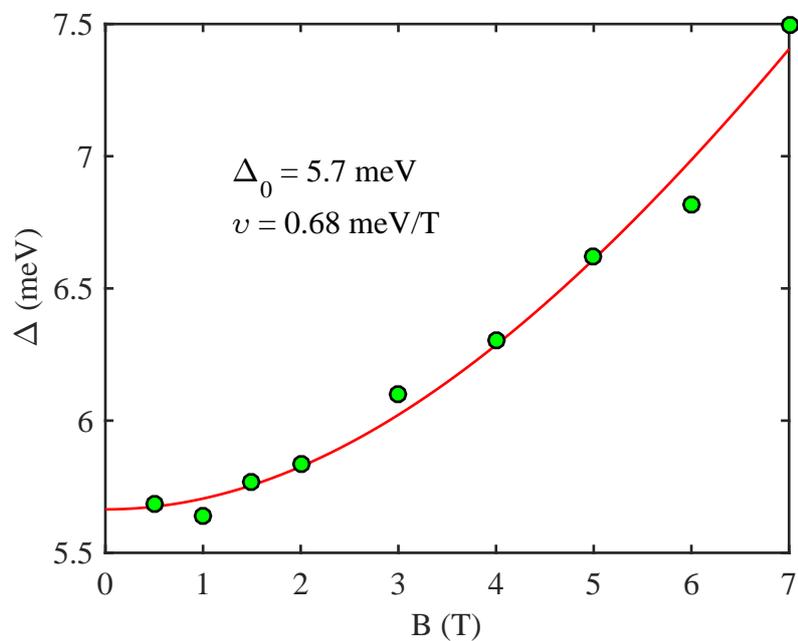


Figure C.1 – Éclatement en énergie des raies de recombinaison de l'exciton noir et de l'exciton brillant du SWNT (7,6) en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.8 (a). La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.1).

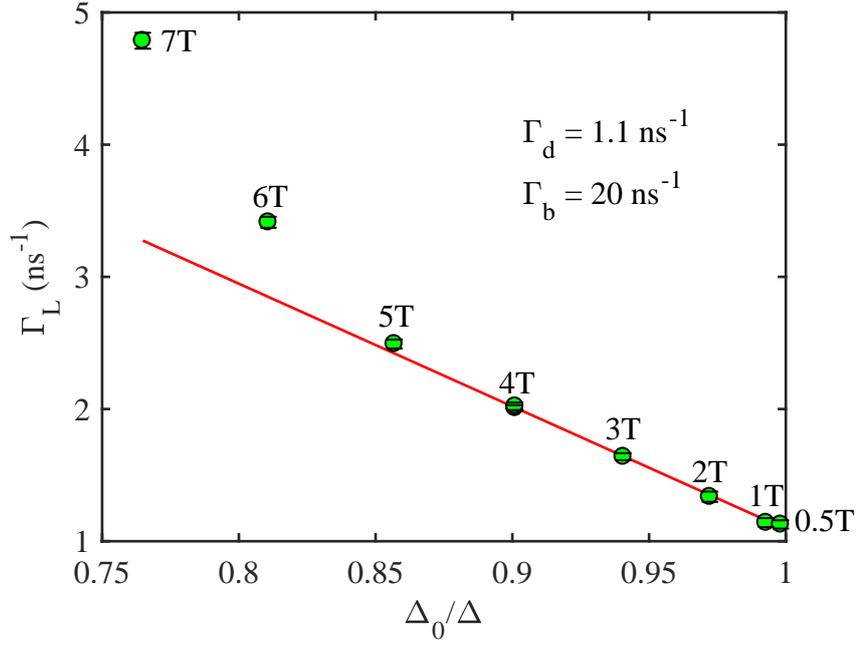


Figure C.2 – Taux de la composante longue du déclin de photoluminescence du SWNT (7,6) en fonction du rapport Δ_0/Δ correspondant aux résultats de la figure 3.8 (b). La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.28).

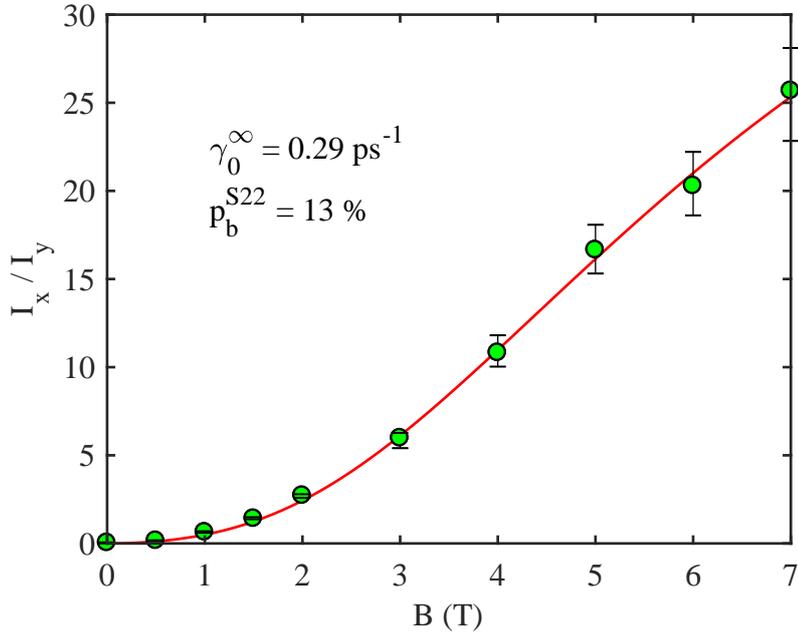


Figure C.3 – Rapport d’intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l’exciton noir et celle de l’exciton brillant du SWNT (7,6) suite à la photo-excitation de la transition S_{22} en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.8 (a). La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.29).

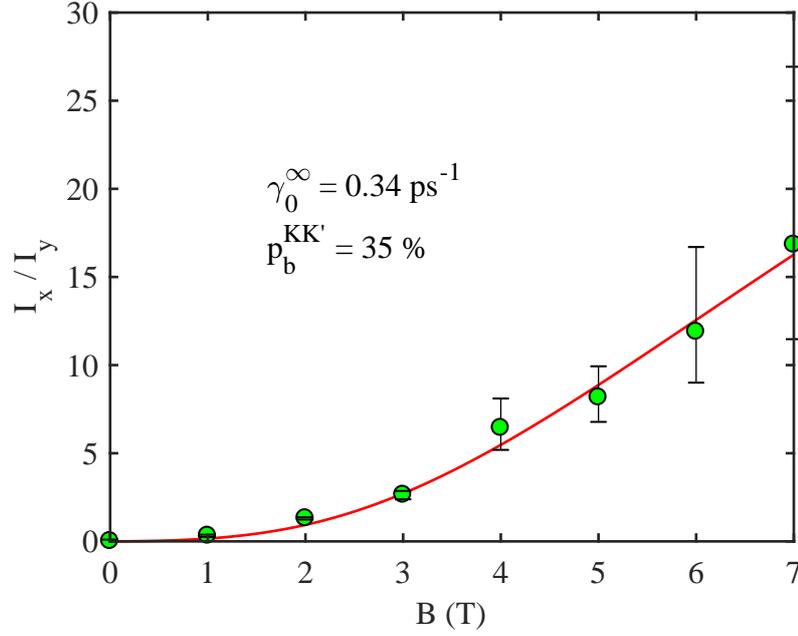


Figure C.4 – Rapport d'intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l'exciton noir et celle de l'exciton brillant du SWNT (7,6) suite à la photo-excitation de la bande de phonons KK' en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.8 (a). La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.29).

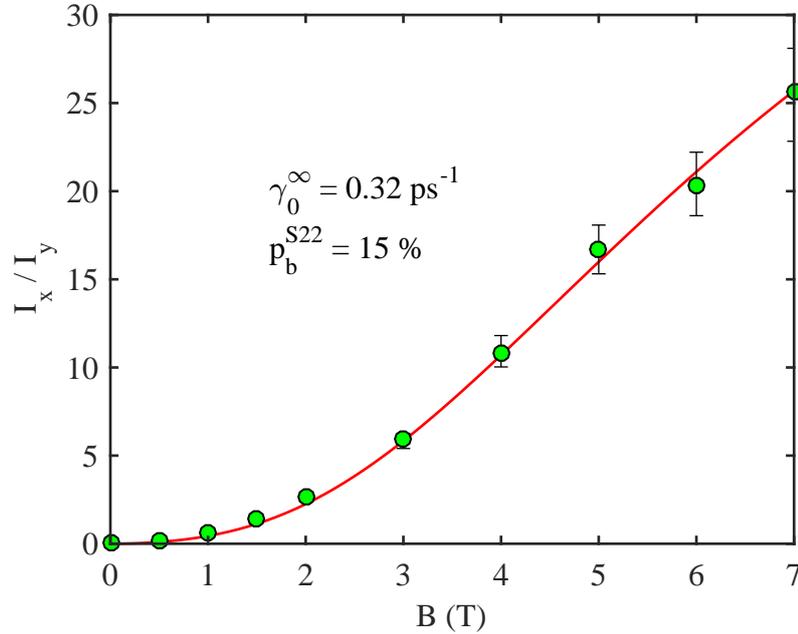


Figure C.5 – Rapport d'intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l'exciton noir et celle de l'exciton brillant du SWNT (7,6) suite à la photo-excitation de la transition S_{22} en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.8 (a). La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.29) en fixant γ_0^∞ à la valeur moyenne des résultats obtenus suite à la photo-excitation de la transition S_{22} et de la bande de phonons KK' (voir les figures C.3 et C.4).

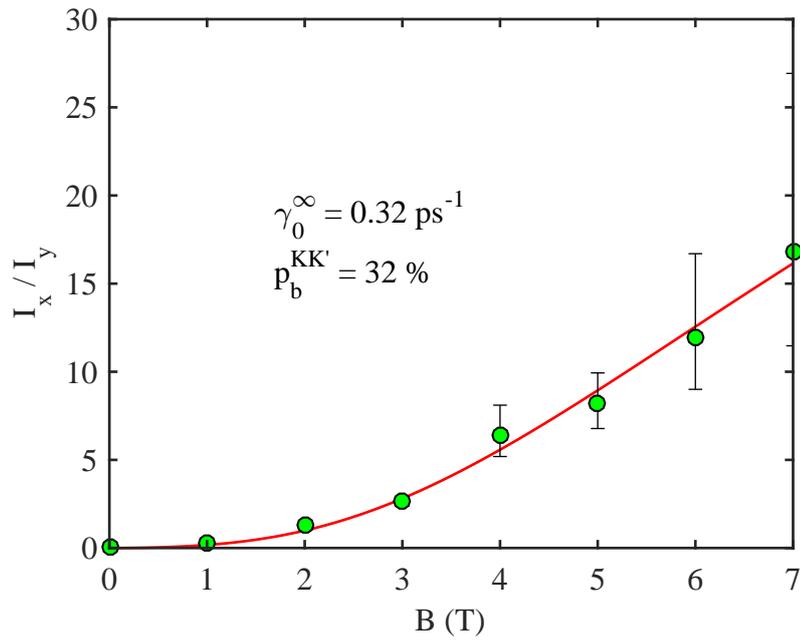


Figure C.6 – Rapport d'intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l'exciton noir et celle de l'exciton brillant du SWNT (7,6) suite à la photo-excitation de la bande de phonons KK' en fonction du champ magnétique correspondant aux spectres de la figure 3.8 (a). La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.29) en fixant γ_0^∞ à la valeur moyenne des résultats obtenus suite à la photo-excitation de la transition S_{22} et de la bande de phonons KK' (voir les figures C.3 et C.4).

D Résultats du SWNT (10,3)

Cette annexe présente les résultats obtenus dans le domaine spectral et dans le domaine temporel pour le SWNT (10,3) à partir desquels les paramètres de relaxation sont déterminés.

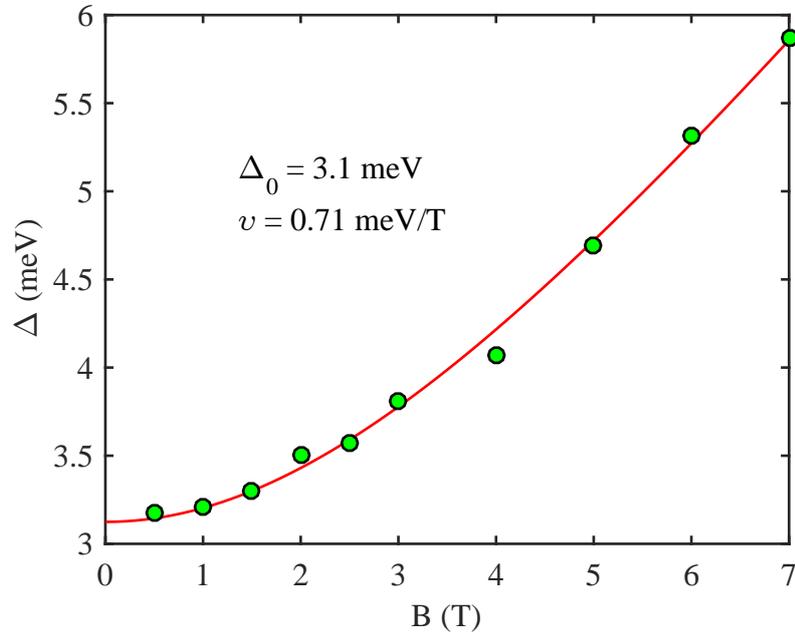


Figure D.1 – Éclatement en énergie des raies de recombinaison de l'exciton noir et de l'exciton brillant du SWNT (10,3) en fonction du champ magnétique. La courbe rouge représente l'ajustement des données par l'expression (3.1).

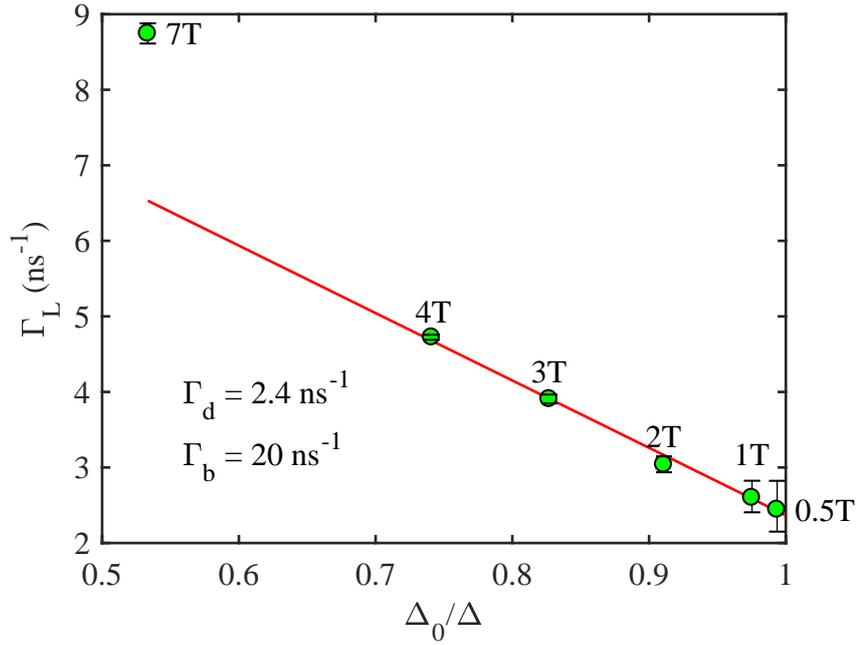


Figure D.2 – Taux de la composante longue du déclin de photoluminescence du SWNT (10,3) en fonction du rapport Δ_0/Δ correspondant aux résultats de la figure 3.5. La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.28).

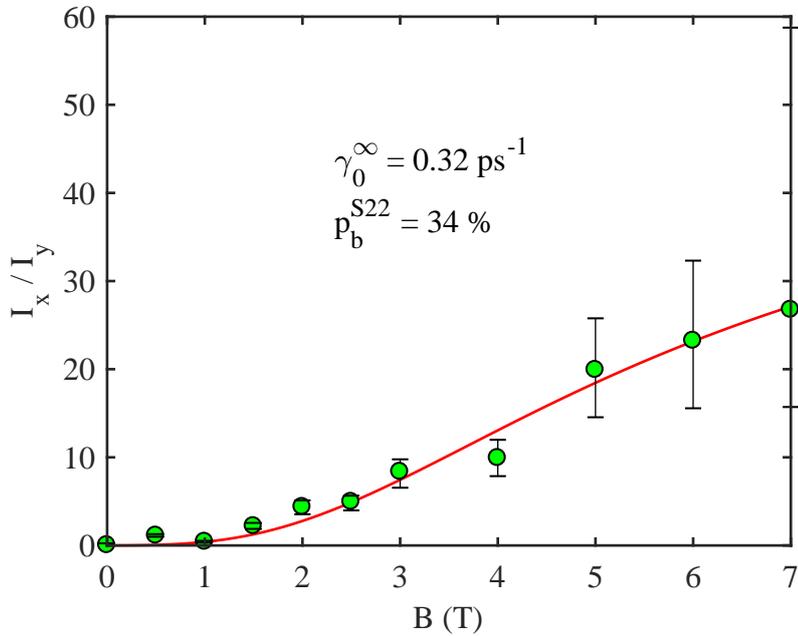


Figure D.3 – Rapport d’intensité de photoluminescence entre la raie de recombinaison de l’exciton noir et celle de l’exciton brillant du SWNT (10,3) suite à la photo-excitation de la transition S_{22} en fonction du champ magnétique. La courbe rouge représente l’ajustement des données par l’expression (3.29).

Liste des abréviations

ACCVD dépôt chimique en phase vapeur assisté par catalyseur à partir de précurseur alcoolique, pour « alcohol catalytic chemical vapor deposition » en anglais

AFM microscopie à force atomique, pour « atomic force microscopy » en anglais

CCD dispositif à transfert de charge, pour « charge-coupled device » en anglais

FWHM largeur à mi-hauteur, pour « full width at half maximum » en anglais

GWV groupe du vecteur d'onde, pour « group of the wave vector » en anglais

IRF fonction de réponse de l'instrument, pour « instrument response function » en anglais

LCAO combinaison linéaire d'orbitales atomiques, pour « linear combination of atomic orbitals » en anglais

LG groupe de ligne, pour « line group » en anglais

MPD déclin multi-phonon, pour « multiphonon decay » en anglais

MWNT nanotube de carbone multi-parois, pour « multi-walled carbon nanotube » en anglais

NA ouverture numérique, pour « numerical aperture » en anglais

OPO oscillateur paramétrique optique

PAL raie de recombinaison assistée par phonon, pour « phonon assisted line » en anglais

PL photoluminescence

PLE excitation de la photoluminescence, pour « photoluminescence excitation » en anglais

PSF fonction d'étalement du point, pour « point spread function » en anglais

RBM mode de respiration radial, pour « radial breathing mode » en anglais

SEM microscopie électronique à balayage, pour « scanning electron microscopy » en anglais

SPAD diode à avalanche pour photon unique, pour « single photon avalanche diode » en anglais

SSPD détecteur supraconducteur de photons uniques, pour « superconducting single photon detector » en anglais

STM microscopie à effet tunnel, pour « scanning tunneling microscopy » en anglais

SWNT nanotube de carbone mono-paroi, pour « single-walled carbon nanotube » en anglais

TB modèle de liaisons fortes, pour « tight binding model » en anglais

TCSPC comptage de photons uniques corrélés dans le temps, pour « time correlated single photon counting » en anglais

TEM microscopie électronique en transmission, pour « transmission electron microscopy » en anglais

VHS singularité de Van Hove, pour « Van Hove singularity » en anglais

ZPL raie sans phonon, pour « zero phonon line » en anglais

Bibliographie

- [1] L. V. RADUSHKEVICH et V. M. LUKYANOVICH, « O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte », *Zurn Fisic Chim*, vol. 26, p. 88–95, 1952. (Cité à la page 1)
- [2] S. IJIMA, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, p. 56–58, nov. 1991. (Cité aux pages 1 et 3)
- [3] M. MONTHIOUX et V. L. KUZNETSOV, « Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ? », *Carbon*, vol. 44, no. 9, p. 1621–1623, 2006. (Cité à la page 1)
- [4] K. S. NOVOSELOV, A. K. GEIM, S. V. MOROZOV, D. JIANG, Y. ZHANG, S. V. DUBONOS, I. V. GRIGORIEVA et A. A. FIRSOV, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Science*, vol. 306, p. 666–669, oct. 2004. (Cité à la page 1)
- [5] 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 et R. E. SMALLEY, « Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 297, p. 593–596, juil. 2002. (Cité aux pages 2 et 20)
- [6] J. LEFEBVRE, Y. HOMMA et P. FINNIE, « Bright Band Gap Photoluminescence from Unprocessed Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 21, p. 217401, 2003. (Cité à la page 2)
- [7] F. WANG, G. DUKOVIC, L. E. BRUS et T. F. HEINZ, « The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons », *Science*, vol. 308, p. 838–841, juin 2005. (Cité aux pages 2 et 29)
- [8] J. MAULTZSCH, R. POMRAENKE, S. REICH, E. CHANG, D. PREZZI, A. RUINI, E. MOLINARI, M. S. STRANO, C. THOMSEN et C. LIENAU, « Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence », *Physical Review B*, vol. 72, no. 24, p. 241402, 2005. (Cité aux pages 2, 29, et 30)
- [9] E. B. BARROS, R. B. CAPAZ, A. JORIO, G. G. SAMSONIDZE, A. G. SOUZA FILHO, S. ISMAIL-BEIGI, C. D. SPATARU, S. G. LOUIE, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Selection rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 73, p. 241406, juin 2006. (Cité aux pages 2, 31, 32, et 33)

- [10] T. ANDO, « Effects of Valley Mixing and Exchange on Excitons in Carbon Nanotubes with Aharonov–Bohm Flux », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 75, no. 2, p. 024707, 2006. (Cité aux pages 2, 4, 29, 33, 102, 103, et 119)
- [11] S. ZARIC, G. N. OSTOJIC, J. KONO, J. SHAVER, V. C. MOORE, M. S. STRANO, R. H. HAUGE, R. E. SMALLEY et X. WEI, « Optical Signatures of the Aharonov–Bohm Phase in Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 304, p. 1129–1131, mai 2004. (Cité aux pages 2 et 71)
- [12] A. SRIVASTAVA, H. HTOON, V. I. KLIMOV et J. KONO, « Direct Observation of Dark Excitons in Individual Carbon Nanotubes : Inhomogeneity in the Exchange Splitting », *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 8, p. 087402, 2008. (Cité aux pages 2, 42, 71, 93, 101, et 102)
- [13] W. E. MOERNER et L. KADOR, « Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid », *Physical Review Letters*, vol. 62, no. 21, p. 2535–2538, 1989. (Cité   la page 2)
- [14] M. ORRIT et J. BERNARD, « Single pentacene molecules detected by fluorescence excitation in a p-terphenyl crystal », *Physical Review Letters*, vol. 65, p. 2716–2719, nov. 1990. (Cité   la page 2)
- [15] F. VIALLA, Y. CHASSAGNEUX, R. FERREIRA, C. ROQUELET, C. DIEDERICHS, G. CASSABOIS, P. ROUSSIGNOL, J. S. LAURET et C. VOISIN, « Unifying the Low-Temperature Photoluminescence Spectra of Carbon Nanotubes : The Role of Acoustic Phonon Confinement », *Physical Review Letters*, vol. 113, no. 5, p. 057402, 2014. (Cité   la page 2)
- [16] Y. LOUYER, L. BIADALA, P. TAMARAT et B. LOUNIS, « Spectroscopy of neutral and charged exciton states in single CdSe/ZnS nanocrystals », *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 203111, mai 2010. (Cité   la page 2)
- [17] J. LEFEBVRE, J. M. FRASER, Y. HOMMA et P. FINNIE, « Photoluminescence from single-walled carbon nanotubes : a comparison between suspended and micelle-encapsulated nanotubes », *Applied Physics A*, vol. 78, p. 1107–1110, mai 2004. (Cité aux pages 3, 45, 68, et 69)
- [18] K. LIU, W. WANG, M. WU, F. XIAO, X. HONG, S. ALONI, X. BAI, E. WANG et F. WANG, « Intrinsic radial breathing oscillation in suspended single-walled carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 83, p. 113404, mars 2011. (Cité aux pages 3, 45, 106, et 107)
- [19] I. SARPKEYA, Z. ZHANG, W. WALDEN-NEWMAN, X. WANG, J. HONE, C. W. WONG et S. STRAUF, « Prolonged spontaneous emission and dephasing of localized excitons in air-bridged carbon nanotubes », *Nature Communications*, vol. 4, 2013. (Cité aux pages 3, 45, 74, et 120)
- [20] Y.-f. XIAO, M. D. ANDERSON et J. M. FRASER, « Photoluminescence saturation independent of excitation pathway in air-suspended single-walled carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 89, no. 23, p. 235440, 2014. (Cité aux pages 3 et 45)

- [21] M. S. HOFMANN, J. T. GLÜCKERT, J. NOÉ, C. BOURJAU, R. DEHMEL et A. HÖGELE, « Bright, long-lived and coherent excitons in carbon nanotube quantum dots », *Nature Nanotechnology*, vol. 8, no. 7, p. 502–505, 2013. (Cité aux pages 3 et 74)
- [22] Y. MIYAUCHI, S. CHIASHI, Y. MURAKAMI, Y. HAYASHIDA et S. MARUYAMA, « Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol », *Chemical Physics Letters*, vol. 387, p. 198–203, mars 2004. (Cité aux pages 5 et 45)
- [23] J. T. FREY et D. J. DOREN, « TubeGen 3.4 », 2011. (Cité à la page 6)
- [24] P. Y. YU et M. CARDONA, *Fundamentals of Semiconductors*. Graduate Texts in Physics, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2010. (Cité aux pages 11, 16, 18, et 29)
- [25] R. SAITO, M. FUJITA, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} », *Physical Review B*, vol. 46, no. 3, p. 1804–1811, 1992. (Cité aux pages 12 et 14)
- [26] S. REICH, C. THOMSEN et J. MAULTZSCH, *Carbon nanotubes : basic concepts and physical properties*. Weinheim ; Cambridge : Wiley-VCH, 2004. (Cité aux pages 12, 13, 14, 23, et 24)
- [27] P. R. WALLACE, « The Band Theory of Graphite », *Physical Review*, vol. 71, no. 9, p. 622–634, 1947. (Cité à la page 12)
- [28] A. H. CASTRO NETO, F. GUINEA, N. M. R. PERES, K. S. NOVOSELOV et A. K. GEIM, « The electronic properties of graphene », *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, p. 109–162, jan. 2009. (Cité à la page 12)
- [29] G. G. SAMSONIDZE, R. SAITO, A. JORIO, M. A. PIMENTA, A. G. SOUZA FILHO, A. GRÜNEIS, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « The concept of cutting lines in carbon nanotube science », *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 3, p. 431–458, déc. 2003. (Cité à la page 13)
- [30] R. SAITO, K. SATO, Y. OYAMA, J. JIANG, G. G. SAMSONIDZE, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Cutting lines near the Fermi energy of single-wall carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 72, p. 153413, oct. 2005. (Cité à la page 13)
- [31] N. HAMADA, S.-i. SAWADA et A. OSHIYAMA, « New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules », *Physical Review Letters*, vol. 68, p. 1579–1581, mars 1992. (Cité à la page 14)
- [32] A. JORIO, C. FANTINI, M. A. PIMENTA, R. B. CAPAZ, G. G. SAMSONIDZE, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, J. JIANG, N. KOBAYASHI, A. GRÜNEIS et R. SAITO, « Resonance Raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 71, no. 7, p. 075401, 2005. (Cité à la page 15)

- [33] A. JORIO, G. DRESSELHAUS, M. S. DRESSELHAUS, C. E. ASCHERON et A. H. DUHM, édés, *Carbon Nanotubes*, vol. 111 in *Topics in Applied Physics*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008. (Cité à la page 15)
- [34] J. MINTMIRE et C. WHITE, « Universal Density of States for Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 81, p. 2506–2509, sept. 1998. (Cité aux pages 16 et 17)
- [35] L. VAN HOVE, « The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal », *Physical Review*, vol. 89, p. 1189–1193, mars 1953. (Cité à la page 17)
- [36] J. W. G. WILDER, L. C. VENEMA, A. G. RINZLER, R. E. SMALLEY et C. DEKKER, « Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes », *Nature*, vol. 391, p. 59–62, jan. 1998. (Cité à la page 17)
- [37] M. OUYANG, J.-L. HUANG, C. L. CHEUNG et C. M. LIEBER, « Energy Gaps in "Metallic" Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 292, p. 702–705, avril 2001. (Cité à la page 17)
- [38] A. GRÜNEIS, R. SAITO, G. G. SAMSONIDZE, T. KIMURA, M. A. PIMENTA, A. JORIO, A. G. S. FILHO, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Inhomogeneous optical absorption around the K point in graphite and carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 67, no. 16, p. 165402, 2003. (Cité à la page 18)
- [39] J. JIANG, R. SAITO, A. GRÜNEIS, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Optical absorption matrix elements in single-wall carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 42, no. 15, p. 3169–3176, 2004. (Cité à la page 18)
- [40] E. MALIĆ, M. HIRTSCHULZ, F. MILDE, A. KNORR et S. REICH, « Analytical approach to optical absorption in carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 74, p. 195431, nov. 2006. (Cité à la page 18)
- [41] H. AJIKI et T. ANDO, « Carbon Nanotubes : Optical Absorption in Aharonov-Bohm Flux », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 34, p. 107, jan. 1995. (Cité à la page 19)
- [42] J. LEFEBVRE, J. M. FRASER, P. FINNIE et Y. HOMMA, « Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube », *Physical Review B*, vol. 69, no. 7, p. 075403, 2004. (Cité aux pages 19, 68, et 110)
- [43] S. URYU et T. ANDO, « Exciton absorption of perpendicularly polarized light in carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 74, p. 155411, oct. 2006. (Cité à la page 19)
- [44] H. KATAURA, Y. KUMAZAWA, Y. MANIWA, I. UMEZU, S. SUZUKI, Y. OHTSUKA et Y. ACHIBA, « Optical properties of single-wall carbon nanotubes », *Synthetic Metals*, vol. 103, no. 1, p. 2555–2558, 1999. (Cité à la page 19)
- [45] R. B. WEISMAN et S. M. BACHILO, « Dependence of Optical Transition Energies on Structure for Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Suspension : An Empirical Kataura Plot », *Nano Letters*, vol. 3, p. 1235–1238, sept. 2003. (Cité aux pages 19, 68, et 69)

- [46] S. M. BACHILO, M. S. STRANO, C. KITTRELL, R. H. HAUGE, R. E. SMALLEY et R. B. WEISMAN, « Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 298, p. 2361–2366, déc. 2002. (Cité aux pages 19, 20, 21, 29, et 68)
- [47] M. Y. SFEIR, T. BEETZ, F. WANG, L. HUANG, X. M. H. HUANG, M. HUANG, J. HONE, S. O’BIEN, J. A. MISEWICH, T. F. HEINZ, L. WU, Y. ZHU et L. E. BRUS, « Optical Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes of Defined Chiral Structure », *Science*, vol. 312, p. 554–556, avril 2006. (Cité   la page 20)
- [48] A. HAGEN et T. HERTEL, « Quantitative Analysis of Optical Spectra from Individual Single-Wall Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 3, p. 383–388, mars 2003. (Cité   la page 20)
- [49] O. G LSEREN, T. YILDIRIM et S. CIRACI, « Systematic ab initio study of curvature effects in carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 65, p. 153405, mars 2002. (Cité   la page 21)
- [50] V. N. POPOV, « Curvature effects on the structural, electronic and optical properties of isolated single-walled carbon nanotubes within a symmetry-adapted non-orthogonal tight-binding model », *New Journal of Physics*, vol. 6, p. 17, f v. 2004. (Cité   la page 21)
- [51] C. L. KANE et E. J. MELE, « Ratio Problem in Single Carbon Nanotube Fluorescence Spectroscopy », *Physical Review Letters*, vol. 90, no. 20, p. 207401, 2003. (Cité aux pages 21 et 29)
- [52] G. DUKOVIC, F. WANG, D. SONG, M. Y. SFEIR, T. F. HEINZ et L. E. BRUS, « Structural Dependence of Excitonic Optical Transitions and Band-Gap Energies in Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 5, p. 2314–2318, nov. 2005. (Cité   la page 21)
- [53] H. ZHAO et S. MAZUMDAR, « Excitons in semiconducting single-walled carbon nanotubes », *Synthetic Metals*, vol. 155, p. 250–253, nov. 2005. (Cité   la page 21)
- [54] H. LIN, J. LAGOUTE, V. REPAIN, C. CHACON, Y. GIRARD, J.-S. LAURET, F. DUCASTELLE, A. LOISEAU et S. ROUSSET, « Many-body effects in electronic bandgaps of carbon nanotubes measured by scanning tunnelling spectroscopy », *Nature Materials*, vol. 9, p. 235–238, mars 2010. (Cité   la page 21)
- [55] R. C. POWELL, *Symmetry, Group Theory, and the Physical Properties of Crystals*, vol. 824 in *Lecture Notes in Physics*. New York, NY : Springer New York, 2010. (Cité aux pages 22, 23, et 26)
- [56] E. B. BARROS, A. JORIO, G. G. SAMSONIDZE, R. B. CAPAZ, A. G. SOUZA FILHO, J. MENDES FILHO, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes », *Physics Reports*, vol. 431, p. 261–302, sept. 2006. (Cité aux pages 22, 24, 27, 31, et 32)

- [57] M. DAMNJANOVIĆ, I. MILOŠEVIĆ, T. VUKOVIĆ et R. SREDANOVIĆ, « Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes », *Physical Review B*, vol. 60, no. 4, p. 2728–2739, 1999. (Cité aux pages 23 et 24)
- [58] M. DAMNJANOVIC, I. MILOSEVIC, T. VUKOVIC et R. SREDANOVIC, « Symmetry and lattices of single-wall nanotubes », *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 32, no. 22, p. 4097, 1999. (Cité aux pages 23 et 24)
- [59] T. VUKOVIĆ, I. MILOŠEVIĆ et M. DAMNJANOVIĆ, « Carbon nanotubes band assignment, topology, Bloch states, and selection rules », *Physical Review B*, vol. 65, p. 045418, jan. 2002. (Cité aux pages 23 et 24)
- [60] M. DAMNJANOVIC, T. VUKOVIC et I. MILOSEVIC, « Modified group projectors : tight-binding method », *Journal of Physics A : Mathematical and General*, vol. 33, no. 37, p. 6561, 2000. (Cité à la page 24)
- [61] O. E. ALON, « From spatial symmetry to vibrational spectroscopy of single-walled nanotubes », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, no. 34, p. S2489, 2003. (Cité à la page 24)
- [62] E. NOETHER, « Invariante Variationsprobleme », *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, vol. 1918, p. 235–257, 1918. (Cité à la page 24)
- [63] Y. KOSMANN-SCHWARZBACH, *The Noether Theorems. Sources and Studies in the History of Mathematics and Physical Sciences*, New York, NY : Springer New York, 2011. (Cité à la page 24)
- [64] K. SUNDERMEYER, *Symmetries in Fundamental Physics*. Dordrecht : Springer Netherlands, 2014. (Cité à la page 24)
- [65] H. HAKEN et H. C. WOLF, *Molecular Physics and Elements of Quantum Chemistry*. Advanced Texts in Physics, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2004. (Cité à la page 26)
- [66] T. ANDO, « Excitons in Carbon Nanotubes », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 66, no. 4, p. 1066–1073, 1997. (Cité aux pages 29, 31, et 68)
- [67] J. JIANG, R. SAITO, G. G. SAMSONIDZE, A. JORIO, S. G. CHOU, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Chirality dependence of exciton effects in single-wall carbon nanotubes : Tight-binding model », *Physical Review B*, vol. 75, p. 035407, jan. 2007. (Cité aux pages 29, 31, 33, et 113)
- [68] K. CHO, éd., *Excitons*, vol. 14 in *Topics in Current Physics*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1979. (Cité à la page 29)
- [69] J. FRENKEL, « On the Transformation of light into Heat in Solids. I », *Physical Review*, vol. 37, p. 17–44, jan. 1931. (Cité à la page 29)
- [70] J. FRENKEL, « On the Transformation of Light into Heat in Solids. II », *Physical Review*, vol. 37, no. 10, p. 1276–1294, 1931. (Cité à la page 29)

- [71] G. H. WANNIER, « The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals », *Physical Review*, vol. 52, no. 3, p. 191–197, 1937. (Cité à la page 29)
- [72] C. F. KLINGSHIRN, *Semiconductor Optics*. Graduate Texts in Physics, Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2012. (Cité à la page 29)
- [73] L. LÜER, S. HOSEINKHANI, D. POLLI, J. CROCHET, T. HERTEL et G. LANZANI, « Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes », *Nature Physics*, vol. 5, p. 54–58, jan. 2009. (Cité à la page 29)
- [74] D. T. NGUYEN, C. VOISIN, P. ROUSSIGNOL, C. ROQUELET, J. S. LAURET et G. CASSABOIS, « Elastic Exciton-Exciton Scattering in Photoexcited Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 127401, sept. 2011. (Cité à la page 29)
- [75] J. LEFEBVRE, D. G. AUSTING, J. BOND et P. FINNIE, « Photoluminescence Imaging of Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 6, no. 8, p. 1603–1608, 2006. (Cité à la page 30)
- [76] J. LEFEBVRE et P. FINNIE, « Polarized Photoluminescence Excitation Spectroscopy of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 98, no. 16, p. 167406, 2007. (Cité à la page 30)
- [77] J. LEFEBVRE et P. FINNIE, « Excited Excitonic States in Single-Walled Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 8, no. 7, p. 1890–1895, 2008. (Cité aux pages 30 et 68)
- [78] H. AJIKI, « Exciton states and optical properties of carbon nanotubes », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 24, p. 483001, déc. 2012. (Cité aux pages 30 et 33)
- [79] C. L. KANE et E. J. MELE, « Electron Interactions and Scaling Relations for Optical Excitations in Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 93, p. 197402, nov. 2004. (Cité à la page 31)
- [80] A. G. WALSH, A. N. VAMIVAKAS, Y. YIN, S. B. CRONIN, M. S. ÜNLÜ, B. B. GOLDBERG et A. K. SWAN, « Screening of Excitons in Single, Suspended Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 7, no. 6, p. 1485–1488, 2007. (Cité à la page 31)
- [81] K. SATO, R. SAITO, J. JIANG, G. DRESSELHAUS et M. S. DRESSELHAUS, « Chirality dependence of many body effects of single wall carbon nanotubes », *Vibrational Spectroscopy*, vol. 45, p. 89–94, nov. 2007. (Cité à la page 31)
- [82] T. ANDO, « Excitons in Carbon Nanotubes Revisited : Dependence on Diameter, Aharonov–Bohm Flux, and Strain », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 73, no. 12, p. 3351–3363, 2004. (Cité à la page 31)
- [83] C. D. SPATARU, S. ISMAIL-BEIGI, L. X. BENEDICT et S. G. LOUIE, « Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 7, p. 077402, 2004. (Cité à la page 31)

- [84] E. CHANG, G. BUSSI, A. RUINI et E. MOLINARI, « Excitons in Carbon Nanotubes : An *Ab Initio* Symmetry-Based Approach », *Physical Review Letters*, vol. 92, no. 19, p. 196401, 2004. (Cité à la page 31)
- [85] R. S. KNOX, *Theory of excitons*. New York : Academic Press, 1963. OCLC : 330436. (Cité à la page 31)
- [86] R. LOUDON, « One-Dimensional Hydrogen Atom », *American Journal of Physics*, vol. 27, p. 649–655, déc. 1959. (Cité à la page 31)
- [87] R. MATSUNAGA, K. MATSUDA et Y. KANEMITSU, « Origin of low-energy photoluminescence peaks in single carbon nanotubes : K-momentum dark excitons and triplet dark excitons », *Physical Review B*, vol. 81, p. 033401, jan. 2010. (Cité aux pages 33, 34, 69, 108, et 109)
- [88] K. NAGATSU, S. CHIASHI, S. KONABE et Y. HOMMA, « Brightening of Triplet Dark Excitons by Atomic Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes Observed by Photoluminescence Spectroscopy », *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 157403, oct. 2010. (Cité aux pages 33 et 109)
- [89] D. STICH, F. SPÄTH, H. KRAUS, A. SPERLICH, V. DYAKONOV et T. HERTEL, « Triplet-triplet exciton dynamics in single-walled carbon nanotubes », *Nature Photonics*, vol. 8, no. 2, p. 139–144, 2014. (Cité à la page 33)
- [90] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS et A. JORIO, *Group theory : application to the physics of condensed matter*. Berlin : Springer-Verlag, 2007. OCLC : 233973122. (Cité à la page 33)
- [91] M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS et P. C. EKLUND, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. San Diego : Academic Press, 1996. OCLC : 162571937. (Cité à la page 33)
- [92] V. PEREBEINOS, J. TERSOFF et P. AVOURIS, « Radiative Lifetime of Excitons in Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 5, no. 12, p. 2495–2499, 2005. (Cité aux pages 33, 34, 79, 93, 102, 103, et 104)
- [93] C. D. SPATARU, S. ISMAIL-BEIGI, R. B. CAPAZ et S. G. LOUIE, « Theory and *Ab Initio* Calculation of Radiative Lifetime of Excitons in Semiconducting Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 24, p. 247402, 2005. (Cité aux pages 33 et 93)
- [94] R. B. CAPAZ, C. D. SPATARU, S. ISMAIL-BEIGI et S. G. LOUIE, « Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 74, p. 121401, sept. 2006. (Cité aux pages 33 et 103)
- [95] J. SHAVER et J. KONO, « Temperature-dependent magneto-photoluminescence spectroscopy of carbon nanotubes : evidence for dark excitons », *Laser & Photonics Reviews*, vol. 1, no. 3, p. 260–274, 2007. (Cité aux pages 34, 40, 41, 42, 71, et 104)
- [96] V. PEREBEINOS, J. TERSOFF et P. AVOURIS, « Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 027402, jan. 2005. (Cité aux pages 34, 69, et 79)

- [97] O. N. TORRENS, M. ZHENG et J. M. KIKKAWA, « Energy of K-Momentum Dark Excitons in Carbon Nanotubes by Optical Spectroscopy », *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 157401, oct. 2008. (Cité aux pages 34, 69, et 108)
- [98] Y. MURAKAMI, B. LU, S. KAZAOUI, N. MINAMI, T. OKUBO et S. MARUYAMA, « Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels », *Physical Review B*, vol. 79, no. 19, p. 195407, 2009. (Cité aux pages 34, 69, et 108)
- [99] W. ZHOU, D. NAKAMURA, H. LIU, H. KATAURA et S. TAKEYAMA, « Relative Ordering between Bright and Dark Excitons in Single-walled Carbon Nanotubes », *Scientific Reports*, vol. 4, nov. 2014. (Cité aux pages 34, 69, 71, 101, et 102)
- [100] Y. AHARONOV et D. BOHM, « Significance of Electromagnetic Potentials in the Quantum Theory », *Physical Review*, vol. 115, no. 3, p. 485–491, 1959. (Cité   la page 35)
- [101] R. P. FEYNMAN, R. B. LEIGHTON et M. L. SANDS, *The Feynman lectures on physics*, vol. III : Quantum mechanics. Reading, Mass. : Addison-Wesley Pub. Co., 1965. (Cité   la page 35)
- [102] C. DAVISSON et L. H. GERMER, « Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel », *Physical Review*, vol. 30, no. 6, p. 705–740, 1927. (Cité   la page 35)
- [103] R. BACH, D. POPE, S.-H. LIOU et H. BATELAAN, « Controlled double-slit electron diffraction », *New Journal of Physics*, vol. 15, no. 3, p. 033018, 2013. (Cité aux pages 35 et 36)
- [104] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALO , *Mécanique quantique Tome II*. Paris : Hermann, 1986. (Cité   la page 36)
- [105] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG, *Photons et atomes Introduction   l'électrodynamique quantique*. Les Ulis : EDP Sciences, 1987. (Cité   la page 36)
- [106] J. L. BASDEVANT, J. DALIBARD et M. JOFFRE, *Mécanique quantique*. Palaiseau [France] :  ditions de l' cole polytechnique, 2005. (Cité   la page 36)
- [107] R. G. CHAMBERS, « Shift of an Electron Interference Pattern by Enclosed Magnetic Flux », *Physical Review Letters*, vol. 5, no. 1, p. 3–5, 1960. (Cité   la page 37)
- [108] R. A. WEBB, S. WASHBURN, C. P. UMBACH et R. B. LAIBOWITZ, « Observation of h/e Aharonov-Bohm Oscillations in Normal-Metal Rings », *Physical Review Letters*, vol. 54, no. 25, p. 2696–2699, 1985. (Cité   la page 37)
- [109] A. TONOMURA, N. OSAKABE, T. MATSUDA, T. KAWASAKI, J. ENDO, S. YANO et H. YAMADA, « Evidence for Aharonov-Bohm effect with magnetic field completely shielded from electron wave », *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 8, p. 792–795, 1986. (Cité   la page 37)
- [110] H. AJIKI et T. ANDO, « Electronic States of Carbon Nanotubes », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 62, p. 1255–1266, avril 1993. (Cité   la page 38)

- [111] H. AJIKI et T. ANDO, « Aharonov-Bohm effect in carbon nanotubes », *Physica B : Condensed Matter*, vol. 201, p. 349–352, 1994. (Cité à la page 38)
- [112] J. SHAVER, J. KONO, O. PORTUGALL, V. KRSTIĆ, G. L. J. A. RIKKEN, Y. MIYAUCHI, S. MARUYAMA et V. PEREBEINOS, « Magnetic Brightening of Carbon Nanotube Photoluminescence through Symmetry Breaking », *Nano Letters*, vol. 7, no. 7, p. 1851–1855, 2007. (Cité aux pages 40, 41, 71, 92, 101, 102, 104, et 118)
- [113] S. TAKEYAMA, H. SUZUKI, H. YOKOI, Y. MURAKAMI et S. MARUYAMA, « Aharonov-Bohm exciton splitting in the optical absorption of chiral-specific single-walled carbon nanotubes in magnetic fields up to 78 T », *Physical Review B*, vol. 83, no. 23, p. 235405, 2011. (Cité aux pages 42, 71, 101, et 102)
- [114] R. MATSUNAGA, K. MATSUDA et Y. KANEMITSU, « Evidence for Dark Excitons in a Single Carbon Nanotube due to the Aharonov-Bohm Effect », *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 147404, oct. 2008. (Cité aux pages 42, 71, 101, et 102)
- [115] K. MUKHOPADHYAY, A. KOSHIO, T. SUGAI, N. TANAKA, H. SHINOHARA, Z. KONYA et J. B. NAGY, « Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by the catalytic chemical vapour deposition (CCVD) method », *Chemical Physics Letters*, vol. 303, no. 1–2, p. 117–124, 1999. (Cité à la page 45)
- [116] S. MARUYAMA, R. KOJIMA, Y. MIYAUCHI, S. CHIASHI et M. KOHNO, « Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol », *Chemical Physics Letters*, vol. 360, no. 3–4, p. 229–234, 2002. (Cité à la page 45)
- [117] R. H. WEBB, « Confocal optical microscopy », *Reports on Progress in Physics*, vol. 59, no. 3, p. 427, 1996. (Cité à la page 49)
- [118] A. D. SEMENOV, G. N. GOL'TSMAN et A. A. KORNEEV, « Quantum detection by current carrying superconducting film », *Physica C : Superconductivity*, vol. 351, no. 4, p. 349–356, 2001. (Cité à la page 62)
- [119] G. N. GOL'TSMAN, O. OKUNEV, G. CHULKOVA, A. LIPATOV, A. SEMENOV, K. SMIRNOV, B. VORONOV, A. DZARDANOV, C. WILLIAMS et R. SOBOLEWSKI, « Picosecond superconducting single-photon optical detector », *Applied Physics Letters*, vol. 79, p. 705–707, août 2001. (Cité à la page 62)
- [120] G. GOL'TSMAN, O. MINAEVA, A. KORNEEV, M. TARKHOV, I. RUBTSOVA, A. DIVOCHIY, I. MILOSTNAYA, G. CHULKOVA, N. KAUROVA, B. VORONOV, D. PAN, J. KITAYGORSKY, A. CROSS, A. PEARLMAN, I. KOMISSAROV, W. SLYSZ, M. WĘGRZECKI, P. GRABIEC et R. SOBOLEWSKI, « Middle-Infrared to Visible-Light Ultrafast Superconducting Single-Photon Detectors », *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 17, p. 246–251, juin 2007. (Cité à la page 62)
- [121] A. KORNEEV, Y. KORNEEVA, N. MANOVA, P. LARIONOV, A. DIVOCHIY, A. SEMENOV, G. CHULKOVA, Y. VACHTOMIN, K. SMIRNOV et G. GOL'TSMAN, « Recent Nanowire Superconducting Single-Photon Detector Optimization for Practical Applications », *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 23, p. 2201204–2201204, juin 2013. (Cité à la page 62)

- [122] E. A. ANTONOVA, D. R. DZHURAEV, G. P. MOTULEVICH et V. A. SUKHOV, « Superconducting Energy Gap of Niobium Nitride », *Sov. Phys. - JETP (Engl. Transl.) ; (United States)*, vol. 53 :6, juin 1981. (Cité à la page 62)
- [123] M. BECK, M. KLAMMER, S. LANG, P. LEIDERER, V. V. KABANOV, G. N. GOL'TSMAN et J. DEMSAR, « Energy-Gap Dynamics of Superconducting NbN Thin Films Studied by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy », *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 177007, oct. 2011. (Cité à la page 62)
- [124] Q. ZHAO et J. ZHANG, « Characterizing the Chiral Index of a Single-Walled Carbon Nanotube », *Small*, vol. 10, p. 4586–4605, nov. 2014. (Cité à la page 67)
- [125] R. SAITO, M. HOFMANN, G. DRESSELHAUS, A. JORIO et M. S. DRESSELHAUS, « Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes », *Advances in Physics*, vol. 60, no. 3, p. 413–550, 2011. (Cité à la page 67)
- [126] G. D. MAHAN, « Oscillations of a thin hollow cylinder : Carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 65, no. 23, p. 235402, 2002. (Cité à la page 67)
- [127] P. T. ARAUJO, I. O. MACIEL, P. B. C. PESCE, M. A. PIMENTA, S. K. DOORN, H. QIAN, A. HARTSCHUH, M. STEINER, L. GRIGORIAN, K. HATA et A. JORIO, « Nature of the constant factor in the relation between radial breathing mode frequency and tube diameter for single-wall carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 77, no. 24, p. 241403, 2008. (Cité aux pages 67, 106, et 107)
- [128] M. OUYANG, J.-L. HUANG, C. L. CHEUNG et C. M. LIEBER, « Atomically Resolved Single-Walled Carbon Nanotube Intramolecular Junctions », *Science*, vol. 291, p. 97–100, jan. 2001. (Cité à la page 68)
- [129] J. H. WARNER, N. P. YOUNG, A. I. KIRKLAND et G. A. D. BRIGGS, « Resolving strain in carbon nanotubes at the atomic level », *Nature Materials*, vol. 10, no. 12, p. 958–962, 2011. (Cité à la page 68)
- [130] Y. MIYAUCHI, R. SAITO, K. SATO, Y. OHNO, S. IWASAKI, T. MIZUTANI, J. JIANG et S. MARUYAMA, « Dependence of exciton transition energy of single-walled carbon nanotubes on surrounding dielectric materials », *Chemical Physics Letters*, vol. 442, no. 4–6, p. 394–399, 2007. (Cité à la page 68)
- [131] J. G. DUQUE, C. E. HAMILTON, G. GUPTA, S. A. CROOKER, J. J. CROCHET, A. MOHITE, H. HTOON, K. A. D. OBREY, A. M. DATTELBAUM et S. K. DOORN, « Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Aerogels in Surfactant-free Environments », *ACS Nano*, vol. 5, no. 8, p. 6686–6694, 2011. (Cité à la page 68)
- [132] S. CAMBRÉ, S. M. SANTOS, W. WENSELEERS, A. R. T. NUGRAHA, R. SAITO, L. COGNET et B. LOUNIS, « Luminescence Properties of Individual Empty and Water-Filled Single-Walled Carbon Nanotubes », *ACS Nano*, vol. 6, p. 2649–2655, mars 2012. (Cité à la page 68)
- [133] S. ZARIC, G. OSTOJIC, J. SHAVER, J. KONO, O. PORTUGALL, P. FRINGS, G. RIKKEN, M. FURIS, S. CROOKER, X. WEI, V. MOORE, R. HAUGE et R. SMALLEY,

- « Excitons in Carbon Nanotubes with Broken Time-Reversal Symmetry », *Physical Review Letters*, vol. 96, jan. 2006. (Cité à la page 71)
- [134] J. SHAVER, J. KONO, O. PORTUGALL, V. KRSTIĆ, G. L. J. A. RIKKEN, Y. MIYAUCHI, S. MARUYAMA et V. PEREBEINOS, « Magneto-optical spectroscopy of excitons in carbon nanotubes », *physica status solidi (b)*, vol. 243, p. 3192–3196, nov. 2006. (Cité à la page 71)
- [135] J. SHAVER, S. A. CROOKER, J. A. FAGAN, E. K. HOBBIE, N. UBRIG, O. PORTUGALL, V. PEREBEINOS, P. AVOURIS et J. KONO, « Magneto-optical spectroscopy of highly aligned carbon nanotubes : Identifying the role of threading magnetic flux », *Physical Review B*, vol. 78, no. 8, p. 081402, 2008. (Cité aux pages 71 et 101)
- [136] A. NISH, R. J. NICHOLAS, C. FAUGERAS, Z. BAO et M. POTEMSKI, « High-field magneto-optical behavior of polymer-embedded single-walled carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 78, no. 24, p. 245413, 2008. (Cité aux pages 71, 101, 102, et 104)
- [137] R. MATSUNAGA, K. MATSUDA et Y. KANEMITSU, « Direct observation of dark exciton states in single carbon nanotubes », *Journal of Luminescence*, vol. 129, no. 12, p. 1702–1705, 2009. (Cité à la page 71)
- [138] R. MATSUNAGA, Y. MIYAUCHI, K. MATSUDA et Y. KANEMITSU, « Symmetry-induced nonequilibrium distributions of bright and dark exciton states in single carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 80, p. 115436, sept. 2009. (Cité aux pages 71, 78, 93, 94, 101, 102, 116, et 119)
- [139] W. ZHOU, T. SASAKI, D. NAKAMURA, H. LIU, H. KATAURA et S. TAKEYAMA, « Band-edge exciton states in a single-walled carbon nanotube revealed by magneto-optical spectroscopy in ultrahigh magnetic fields », *Physical Review B*, vol. 87, no. 24, p. 241406, 2013. (Cité aux pages 71, 101, et 102)
- [140] J. A. ALEXANDER-WEBBER, C. FAUGERAS, P. KOSSACKI, M. POTEMSKI, X. WANG, H. D. KIM, S. D. STRANKS, R. A. TAYLOR et R. J. NICHOLAS, « Hyper-spectral Imaging of Exciton Photoluminescence in Individual Carbon Nanotubes Controlled by High Magnetic Fields », *Nano Letters*, vol. 14, p. 5194–5200, sept. 2014. (Cité aux pages 71, 101, et 102)
- [141] D. NAKAMURA, T. SASAKI, W. ZHOU, H. LIU, H. KATAURA et S. TAKEYAMA, « Exciton splitting in semiconducting carbon nanotubes in ultrahigh magnetic fields above 300 T », *Physical Review B*, vol. 91, no. 23, p. 235427, 2015. (Cité aux pages 71, 101, et 102)
- [142] A. HAGEN, M. STEINER, M. B. RASCHKE, C. LIENAU, T. HERTEL, H. QIAN, A. J. MEIXNER et A. HARTSCHUH, « Exponential Decay Lifetimes of Excitons in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 95, p. 197401, oct. 2005. (Cité à la page 74)
- [143] S. BERGER, C. VOISIN, G. CASSABOIS, C. DELALANDE, P. ROUSSIGNOL et X. MARIE, « Temperature Dependence of Exciton Recombination in Semiconducting

- Single-Wall Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 7, no. 2, p. 398–402, 2007. (Cité aux pages 74, 101, et 102)
- [144] D. KARAIKKAJ, A. MASCARENHAS, J. H. CHOI, R. GRAFF et M. S. STRANO, « Temperature behavior of the photoluminescence decay of semiconducting carbon nanotubes : The effective lifetime », *Physical Review B*, vol. 75, p. 113409, mars 2007. (Cité à la page 74)
- [145] M. JONES, W. K. METZGER, T. J. McDONALD, C. ENGTRAKUL, R. J. ELLINGSON, G. RUMBLES et M. J. HEBEN, « Extrinsic and Intrinsic Effects on the Excited-State Kinetics of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 7, no. 2, p. 300–306, 2007. (Cité à la page 74)
- [146] W. K. METZGER, T. J. McDONALD, C. ENGTRAKUL, J. L. BLACKBURN, G. D. SHOLES, G. RUMBLES et M. J. HEBEN, « Temperature-Dependent Excitonic Decay and Multiple States in Single-Wall Carbon Nanotubes », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, p. 3601–3606, mars 2007. (Cité à la page 74)
- [147] T. GOKUS, L. COGNET, J. G. DUQUE, M. PASQUALI, A. HARTSCHUH et B. LOUNIS, « Mono- and Biexponential Luminescence Decays of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 33, p. 14025–14028, 2010. (Cité aux pages 74, 77, 78, 91, 94, et 119)
- [148] L. BIADALA, Y. LOUYER, P. TAMARAT et B. LOUNIS, « Band-Edge Exciton Fine Structure of Single CdSe/ZnS Nanocrystals in External Magnetic Fields », *Physical Review Letters*, vol. 105, p. 157402, oct. 2010. (Cité à la page 74)
- [149] M. J. FERNÉE, P. TAMARAT et B. LOUNIS, « Spectroscopy of single nanocrystals », *Chemical Society Reviews*, vol. 43, p. 1311–1337, jan. 2014. (Cité à la page 74)
- [150] C. MANZONI, A. GAMBETTA, E. MENNA, M. MENEGHETTI, G. LANZANI et G. CERULLO, « Intersubband Exciton Relaxation Dynamics in Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 20, p. 207401, 2005. (Cité à la page 75)
- [151] G. LANZANI, G. CERULLO, A. GAMBETTA, C. MANZONI, E. MENNA et M. MENEGHETTI, « Exciton relaxation in single wall carbon nanotubes », *Synthetic Metals*, vol. 155, p. 246–249, nov. 2005. (Cité à la page 75)
- [152] F. WANG, G. DUKOVIC, E. KNOESEL, L. E. BRUS et T. F. HEINZ, « Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 70, no. 24, p. 241403, 2004. (Cité à la page 75)
- [153] L. HUANG et T. D. KRAUSS, « Quantized Bimolecular Auger Recombination of Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 5, p. 057407, 2006. (Cité à la page 75)
- [154] T. KOYAMA, Y. MIYATA, H. KISHIDA, H. SHINOHARA et A. NAKAMURA, « Photo-physics in Single-Walled Carbon Nanotubes with (6,4) Chirality at High Excitation Densities : Bimolecular Auger Recombination and Phase-Space Filling of Excitons »,

The Journal of Physical Chemistry C, vol. 117, p. 1974–1981, jan. 2013. (Cité    la page 75)

- [155] B. YUMA, S. BERCIAUD, J. BESBAS, J. SHAVER, S. SANTOS, S. GHOSH, R. B. WEISMAN, L. COGNET, M. GALLART, M. ZIEGLER, B. H  NERLAGE, B. LOUNIS et P. GILLIOT, « Biexciton, single carrier, and trion generation dynamics in single-walled carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 87, no. 20, p. 205412, 2013. (Cité aux pages 75, 76, et 109)
- [156] S. BERCIAUD, L. COGNET et B. LOUNIS, « Luminescence Decay and the Absorption Cross Section of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 7, p. 077402, 2008. (Cité aux pages 77 et 78)
- [157] C. COHEN-TANNOUDJI, J. DUPONT-ROC et G. GRYNBERG, *Processus d'interaction entre photons et atomes*. Les Ulis [France] ; Paris : EDP Sciences ; CNRS   ditions, 2001. (Cité    la page 78)
- [158] V. PEREBEINOS et P. AVOURIS, « Phonon and Electronic Nonradiative Decay Mechanisms of Excitons in Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 101, no. 5, p. 057401, 2008. (Cité    la page 92)
- [159] L. COGNET, D. A. TSYBOULSKI, J.-D. R. ROCHA, C. D. DOYLE, J. M. TOUR et R. B. WEISMAN, « Stepwise Quenching of Exciton Fluorescence in Carbon Nanotubes by Single-Molecule Reactions », *Science*, vol. 316, p. 1465–1468, ao  t 2007. (Cité aux pages 92 et 109)
- [160] C. GEORGI, M. B  HMLER, H. QIAN, L. NOVOTNY et A. HARTSCHUH, « Probing exciton propagation and quenching in carbon nanotubes with near-field optical microscopy », *physica status solidi (b)*, vol. 246, no. 11-12, p. 2683–2688, 2009. (Cité    la page 92)
- [161] J. J. CROCHET, J. G. DUQUE, J. H. WERNER, B. LOUNIS, L. COGNET et S. K. DOORN, « Disorder Limited Exciton Transport in Colloidal Single-Wall Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 12, p. 5091–5096, oct. 2012. (Cité aux pages 92, 94, et 119)
- [162] Y. MIYAUCHI, M. IWAMURA, S. MOURI, T. KAWAZOE, M. OHTSU et K. MATSUDA, « Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification », *Nature Photonics*, vol. 7, p. 715–719, sept. 2013. (Cité aux pages 92 et 110)
- [163] K. YOSHIKAWA, R. MATSUNAGA, K. MATSUDA et Y. KANEMITSU, « Mechanism of exciton dephasing in a single carbon nanotube studied by photoluminescence spectroscopy », *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 093109, mars 2009. (Cité aux pages 92, 110, 117, et 118)
- [164] L. LUO, I. CHATZAKIS, A. PATZ et J. WANG, « Ultrafast Terahertz Probes of Interacting Dark Excitons in Chirality-Specific Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 114, p. 107402, mars 2015. (Cité aux pages 93, 94, et 119)

- [165] T. NISHIHARA, Y. YAMADA, M. OKANO et Y. KANEMITSU, « Dynamics of the Lowest-Energy Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes under Resonant and Nonresonant Optical Excitation », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 51, p. 28654–28659, 2015. (Cité à la page 94)
- [166] I. B. MORTIMER et R. J. NICHOLAS, « Role of Bright and Dark Excitons in the Temperature-Dependent Photoluminescence of Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 027404, jan. 2007. (Cité aux pages 101 et 102)
- [167] C. VOISIN, S. BERGER, S. BERCIAUD, H. YAN, J.-S. LAURET, G. CASSABOIS, P. ROUSSIGNOL, J. HONE et T. F. HEINZ, « Excitonic signatures in the optical response of single-wall carbon nanotubes », *physica status solidi (b)*, vol. 249, no. 5, p. 900–906, 2012. (Cité aux pages 101 et 102)
- [168] L. CHICO, M. P. LÓPEZ-SANCHO et M. C. MUÑOZ, « Curvature-induced anisotropic spin-orbit splitting in carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 79, no. 23, p. 235423, 2009. (Cité à la page 105)
- [169] W. IZUMIDA, K. SATO et R. SAITO, « Spin–Orbit Interaction in Single Wall Carbon Nanotubes : Symmetry Adapted Tight-Binding Calculation and Effective Model Analysis », *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 78, no. 7, p. 074707, 2009. (Cité à la page 105)
- [170] H. LIU, D. HEINZE, H. T. DUC, S. SCHUMACHER et T. MEIER, « Curvature effects in the band structure of carbon nanotubes including spin–orbit coupling », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 27, no. 44, p. 445501, 2015. (Cité à la page 105)
- [171] X. ZHANG, F. YANG, D. ZHAO, L. CAI, P. LUAN, Q. ZHANG, W. ZHOU, N. ZHANG, Q. FAN, Y. WANG, H. LIU, W. ZHOU et S. XIE, « Temperature dependent Raman spectra of isolated suspended single-walled carbon nanotubes », *Nanoscale*, vol. 6, p. 3949–3953, mars 2014. (Cité aux pages 106 et 107)
- [172] O. KIOWSKI, K. ARNOLD, S. LEBEDKIN, F. HENNRICH et M. M. KAPPES, « Direct Observation of Deep Excitonic States in the Photoluminescence Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 99, no. 23, p. 237402, 2007. (Cité à la page 106)
- [173] S. LEBEDKIN, F. HENNRICH, O. KIOWSKI et M. KAPPES, « Photophysics of carbon nanotubes in organic polymer-toluene dispersions : Emission and excitation satellites and relaxation pathways », *Physical Review B*, vol. 77, no. 16, p. 165429, 2008. (Cité à la page 106)
- [174] H. HARUTYUNYAN, T. GOKUS, A. A. GREEN, M. C. HERSAM, M. ALLEGRINI et A. HARTSCHUH, « Photoluminescence from disorder induced states in individual single-walled carbon nanotubes », *physica status solidi (b)*, vol. 246, no. 11-12, p. 2679–2682, 2009. (Cité aux pages 106 et 107)
- [175] H. HARUTYUNYAN, T. GOKUS, A. A. GREEN, M. C. HERSAM, M. ALLEGRINI et A. HARTSCHUH, « Defect-Induced Photoluminescence from Dark Excitonic States in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 9, no. 5, p. 2010–2014, 2009. (Cité aux pages 106 et 107)

- [176] M. YOSHIDA, A. POPERT et Y. K. KATO, « Gate-voltage induced trions in suspended carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 93, p. 041402, jan. 2016. (Cité aux pages 108, 115, et 121)
- [177] S. M. SANTOS, B. YUMA, S. BERCIAUD, J. SHAVER, M. GALLART, P. GILLIOT, L. COGNET et B. LOUNIS, « All-Optical Trion Generation in Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 107, p. 187401, oct. 2011. (Cité aux pages 108, 113, 114, 115, et 121)
- [178] L. COLOMBIER, J. SELLES, E. ROUSSEAU, J. S. LAURET, F. VIALLA, C. VOISIN et G. CASSABOIS, « Detection of a Biexciton in Semiconducting Carbon Nanotubes Using Nonlinear Optical Spectroscopy », *Physical Review Letters*, vol. 109, p. 197402, nov. 2012. (Cité à la page 109)
- [179] R. B. CAPAZ, C. D. SPATARU, S. ISMAIL-BEIGI et S. G. LOUIE, « Excitons in carbon nanotubes : Diameter and chirality trends », *physica status solidi (b)*, vol. 244, p. 4016–4020, nov. 2007. (Cité à la page 109)
- [180] J. MU, Y. MA, H. YIN, C. LIU et M. ROHLFING, « Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes : The Role of Stokes Shift and Impurity Levels », *Physical Review Letters*, vol. 111, p. 137401, sept. 2013. (Cité à la page 110)
- [181] S. GHOSH, S. M. BACHILO, R. A. SIMONETTE, K. M. BECKINGHAM et R. B. WEISMAN, « Oxygen Doping Modifies Near-Infrared Band Gaps in Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 330, p. 1656–1659, déc. 2010. (Cité à la page 110)
- [182] M. IWAMURA, N. AKIZUKI, Y. MIYAUCHI, S. MOURI, J. SHAVER, Z. GAO, L. COGNET, B. LOUNIS et K. MATSUDA, « Nonlinear Photoluminescence Spectroscopy of Carbon Nanotubes with Localized Exciton States », *ACS Nano*, vol. 8, p. 11254–11260, nov. 2014. (Cité à la page 110)
- [183] X. MA, N. F. HARTMANN, J. K. S. BALDWIN, S. K. DOORN et H. HTOON, « Room-temperature single-photon generation from solitary dopants of carbon nanotubes », *Nature Nanotechnology*, vol. advance online publication, 2015. (Cité à la page 110)
- [184] N. F. HARTMANN, S. E. YALCIN, L. ADAMSKA, E. H. HÁROZ, X. MA, S. TRETIAK, H. HTOON et S. K. DOORN, « Photoluminescence imaging of solitary dopant sites in covalently doped single-wall carbon nanotubes », *Nanoscale*, vol. 7, p. 20521–20530, déc. 2015. (Cité à la page 110)
- [185] Y. PIAO, B. MEANY, L. R. POWELL, N. VALLEY, H. KWON, G. C. SCHATZ et Y. WANG, « Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp³ defects », *Nature Chemistry*, vol. 5, p. 840–845, oct. 2013. (Cité à la page 110)
- [186] N. F. HARTMANN, K. A. VELIZHANIN, E. H. HAROZ, M. KIM, X. MA, Y. WANG, H. HTOON et S. K. DOORN, « Photoluminescence Dynamics of Aryl sp³ Defect States in Single-Walled Carbon Nanotubes », *ACS Nano*, vol. 10, p. 8355–8365, sept. 2016. (Cité à la page 110)

- [187] T. INOUE, K. MATSUDA, Y. MURAKAMI, S. MARUYAMA et Y. KANEMITSU, « Diameter dependence of exciton-phonon interaction in individual single-walled carbon nanotubes studied by microphotoluminescence spectroscopy », *Physical Review B*, vol. 73, no. 23, p. 233401, 2006. (Cité aux pages 110 et 117)
- [188] K. MATSUDA, T. INOUE, Y. MURAKAMI, S. MARUYAMA et Y. KANEMITSU, « Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube », *Physical Review B*, vol. 77, p. 033406, jan. 2008. (Cité aux pages 110 et 117)
- [189] J. HONE, « Phonons and Thermal Properties of Carbon Nanotubes », in *Carbon Nanotubes* (M. S. DRESSELHAUS, G. DRESSELHAUS et P. AVOURIS, édés), p. 273–286, Springer Berlin Heidelberg, jan. 2001. (Cité à la page 113)
- [190] G. PENNINGTON et N. GOLDSMAN, « Low-field semiclassical carrier transport in semiconducting carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 71, no. 20, p. 205318, 2005. (Cité à la page 113)
- [191] H. W. ZHANG, Z. YAO, J. B. WANG et W. X. ZHONG, « Phonon dispersion analysis of carbon nanotubes based on inter-belt model and symplectic solution method », *International Journal of Solids and Structures*, vol. 44, p. 6428–6449, oct. 2007. (Cité à la page 113)
- [192] D. KARAIKAIJ et A. MASCARENHAS, « Role of electron-phonon interactions and external strain on the electronic properties of semiconducting carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 75, p. 115426, mars 2007. (Cité à la page 117)
- [193] Y.-Z. MA, M. W. GRAHAM, G. R. FLEMING, A. A. GREEN et M. C. HERSAM, « Ultrafast Exciton Dephasing in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes », *Physical Review Letters*, vol. 101, p. 217402, nov. 2008. (Cité à la page 117)
- [194] D. T. NGUYEN, C. VOISIN, P. ROUSSIGNOL, C. ROQUELET, J. S. LAURET et G. CASSABOIS, « Phonon-induced dephasing in single-wall carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 84, p. 115463, sept. 2011. (Cité à la page 117)
- [195] H. SUZUURA et T. ANDO, « Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 65, no. 23, p. 235412, 2002. (Cité à la page 118)
- [196] V. N. POPOV et P. LAMBIN, « Intraband electron-phonon scattering in single-walled carbon nanotubes », *Physical Review B*, vol. 74, no. 7, p. 075415, 2006. (Cité à la page 118)
- [197] M. S. HOFMANN, J. NOÉ, A. KNEER, J. J. CROCHET et A. HÖGELE, « Ubiquity of Exciton Localization in Cryogenic Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 16, no. 5, p. 2958–2962, 2016. (Cité à la page 120)

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale des propriétés magnéto-optiques intrinsèques des nanotubes de carbone mono-paroi par spectroscopie de photoluminescence résolue en temps. Un dispositif de microscopie optique confocale de grande ouverture numérique ($NA = 0.95$), incluant un cryostat magnétique, permet l'étude de nanotubes suspendus à l'échelle individuelle, à température cryogénique (jusqu'à 2 Kelvin) et sous champ magnétique (jusqu'à 7 Tesla). L'évolution des spectres et des déclin de photoluminescence avec le champ magnétique montre l'influence de l'effet Aharonov-Bohm sur les deux excitons singulets de plus basse énergie, c'est-à-dire l'exciton fondamental qui est optiquement inactif (exciton noir) et un exciton d'énergie supérieure séparé de quelques millielectronvolts qui est optiquement actif (exciton brillant). L'interprétation de ces résultats à partir d'un modèle d'équations de taux qui intègre le couplage Aharonov-Bohm entre ces deux excitons permet de déterminer séparément les durées de vie excitoniques et de fournir des informations quantitatives sur la relaxation de l'énergie depuis les niveaux supérieurs photo-excités. La relaxation de l'énergie suite à la photo-excitation de la transition S_{22} conduit à une efficacité de peuplement de l'état brillant quatre fois plus faible que celle de l'état noir, mais qui augmente significativement lorsque la relaxation se produit depuis les niveaux excitoniques KK' . D'autre part, le bon rapport signal à bruit obtenu dans les spectres de photoluminescence permet de révéler l'existence d'un couplage intrinsèque en champ nul entre l'exciton noir et l'exciton brillant ainsi que le maintien de la mobilité excitonique dans les nanotubes suspendus à la température de l'hélium liquide.

Mots-clés

Nanotubes de carbone mono-paroi – Photoluminescence – Spectroscopie magnéto-optique résolue en temps – Structure fine excitonique – Effet Aharonov-Bohm – Couplage exciton-phonon.

Abstract

This thesis is dedicated to the experimental study of the intrinsic magneto-optical properties of single-walled carbon nanotubes through time-resolved photoluminescence spectroscopy. Measurements are performed on suspended nanotubes samples at the single-object level using a home-built confocal optical microscope with a large numerical aperture ($NA = 0.95$) operating at cryogenic temperature (down to 2K) and high magnetic field (up to 7T). The evolution of the photoluminescence spectra and decay signals with increasing magnetic fields shows the influence of the Aharonov-Bohm effect on the two lowest-energy singlet excitons, namely the ground exciton which is optically inactive (dark exciton) and an exciton lying a few millielectronvolts higher in energy which is optically active (bright exciton). A model of these results based on rate equations and including the Aharonov-Bohm coupling between these two excitons enables to determine separately the excitons lifetimes and to derive quantitative information on the energy relaxation from the photo-excited higher levels. The energy relaxation following the photo-excitation of the S_{22} transition leads to a bright state population efficiency four times lower than that of the dark state, but it significantly increases when energy relaxation occurs from the KK' excitonic levels. Thanks to a good signal to noise ratio, the photoluminescence spectra also reveal the presence of an intrinsic zero-field coupling between the dark and the bright excitons, as well as an excitonic mobility preserved at liquid helium temperature in suspended nanotubes.

Keywords

Single-walled carbon nanotubes – Photoluminescence – Time-resolved magneto-optical spectroscopy – Excitonic fine structure – Aharonov-Bohm effect – Exciton-phonon coupling.