



**HAL**  
open science

# Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone

Jean-sébastien Lauret

► **To cite this version:**

Jean-sébastien Lauret. Etude des propriétés optiques des nanotubes de carbone. Physique [physics].  
Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT: . tel-00004218

**HAL Id: tel-00004218**

**<https://theses.hal.science/tel-00004218>**

Submitted on 19 Jan 2004

**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.



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Les nanotubes de carbone : généralités</b>	<b>19</b>
1.1	Introduction . . . . .	19
1.2	Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone . . . . .	20
1.2.1	Méthode d’ablation laser . . . . .	20
1.2.2	Méthode de l’arc électrique . . . . .	22
1.2.3	Méthode de dépôt chimique en phase vapeur . . . . .	23
1.2.4	Les nanotubes HiPCo . . . . .	24
1.3	Structure des nanotubes de carbone mono-paroi . . . . .	25
1.3.1	Structure des nanotubes de carbone mono-paroi : espace réel	26
1.3.2	Structure des nanotubes de carbone mono-paroi : espace réciproque, zone de Brillouin . . . . .	29
1.4	Structure électronique . . . . .	30
1.4.1	Etude de la dispersion . . . . .	31
1.4.2	Densité d’états, gap des nanotubes . . . . .	37
1.5	Propriétés optiques . . . . .	40
1.5.1	Absorption et règles de sélection . . . . .	40
1.5.2	Spectroscopie Raman . . . . .	46
1.5.3	Plasmons dans les nanotubes de carbone mono-paroi . . . . .	48
1.6	Conclusion . . . . .	50
<b>2</b>	<b>Echantillons et protocoles expérimentaux</b>	<b>53</b>
2.1	Introduction . . . . .	53
2.2	Dispositifs expérimentaux . . . . .	53

2.2.1	Introduction . . . . .	53
2.2.2	Cryogénie . . . . .	54
2.2.3	Spectroscopie d'absorption . . . . .	54
2.2.4	Photoluminescence et excitation de la photoluminescence .	55
2.2.5	Dispositif pompe-sonde . . . . .	58
2.2.6	Conclusion . . . . .	65
2.3	Préparation des échantillons . . . . .	65
2.3.1	Introduction . . . . .	65
2.3.2	Purification des nanotubes fabriqués par ablation laser . .	65
2.3.3	Dépôt des nanotubes de carbone sur un substrat . . . . .	68
2.3.4	Mise en suspension . . . . .	69
2.3.5	Film de nanotubes en matrice polymère . . . . .	72
2.3.6	Conclusion . . . . .	72
2.4	Conclusion . . . . .	73
<b>3</b>	<b>Absorption et photoluminescence</b>	<b>75</b>
3.1	Introduction . . . . .	75
3.2	Spectroscopie d'absorption . . . . .	76
3.2.1	Introduction . . . . .	76
3.2.2	Caractéristiques générales . . . . .	76
3.2.3	Caractérisation des échantillons de nanotubes HiPCO en micelles . . . . .	80
3.2.4	Caractérisation des échantillons de nanotubes V90 en sus- pension dans NMP . . . . .	83
3.2.5	Caractérisation des échantillons de nanotubes V90 en micelles	87
3.2.6	Effets de la purification . . . . .	89
3.2.7	Résumé . . . . .	90
3.2.8	Conclusion . . . . .	90
3.3	Photoluminescence des nanotubes de carbone . . . . .	91
3.3.1	Introduction . . . . .	91
3.3.2	Photoluminescence des nanotubes de carbone HiPCO . . .	92

3.3.3	Photoluminescence des nanotubes de carbone V90 . . . . .	95
3.3.4	Allure des spectres de photoluminescence en fonction du diamètre moyen de l'échantillon . . . . .	100
3.3.5	Signature des défauts dans le spectre de photoluminescence	104
3.3.6	Conclusion . . . . .	105
3.4	Excitation de la photoluminescence . . . . .	106
3.4.1	Introduction . . . . .	106
3.4.2	Résultats expérimentaux . . . . .	106
3.4.3	Interprétation . . . . .	109
3.4.4	Conclusion . . . . .	113
3.5	Conclusion . . . . .	114
<b>4</b>	<b>Optique non-linéaire femtoseconde</b>	<b>117</b>
4.1	Introduction . . . . .	117
4.2	Dynamique des porteurs (nanotubes déposés) . . . . .	118
4.2.1	Introduction . . . . .	118
4.2.2	Dynamique des porteurs au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs . . . . .	118
4.2.3	Etude de la relaxation inter sous-bandes . . . . .	127
4.2.4	Dépendance en température de la dynamique des porteurs	130
4.2.5	Mécanismes de relaxation . . . . .	131
4.2.6	Conclusion . . . . .	134
4.3	Dynamique des porteurs (nanotubes isolés) . . . . .	135
4.3.1	Introduction . . . . .	135
4.3.2	Dynamique des porteurs de charge au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs . . . . .	135
4.3.3	Etude de la relaxation inter sous-bandes . . . . .	139
4.3.4	Conclusion . . . . .	145
4.4	Réponse non-linéaire hors résonance . . . . .	146
4.4.1	Introduction . . . . .	146
4.4.2	Configuration dégénérée : en résonance - hors résonance .	146

4.4.3	Configuration deux couleurs : injection de l'énergie au niveau du gap, sonde hors résonance . . . . .	147
4.4.4	Interprétation . . . . .	150
4.4.5	Conclusion . . . . .	155
4.5	Susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 . . . . .	156
4.5.1	Introduction . . . . .	156
4.5.2	Polarisation et constante diélectrique . . . . .	157
4.5.3	Partie imaginaire . . . . .	158
4.5.4	Partie réelle . . . . .	159
4.5.5	Comparaison film de nanotubes/ nanotubes en suspension	160
4.5.6	Conclusion . . . . .	161
4.6	Conclusion . . . . .	162

# Table des figures

1.1.1 Corde de nanotubes mono-paroi . . . . .	19
1.2.2 Production de nanotubes par ablation laser . . . . .	21
1.2.3 Production de nanotubes par la méthode de l'arc électrique . . . . .	22
1.2.4 Production de nanotubes par méthode HiPCo . . . . .	24
1.2.5 Image TEM de nanotubes HiPCo . . . . .	25
1.3.6 Feuille de graphite . . . . .	26
1.3.7 Trois structures particulières des nanotubes a) chaise, b) zig-zag, c) chiral . . . . .	27
1.3.8 Zone de Brillouin étendue, a) nanotube zig-zag, b) nanotube chaise	30
1.4.9 Dispersion d'une feuille de graphite 2D . . . . .	31
1.4.10 Condition pour qu'un nanotube soit métallique a) le nanotube est métallique, b) le nanotube est semi-conducteur . . . . .	33
1.4.11 Relation de dispersion $E(k)$ du nanotube "chaise" (5, 5) . . . . .	36
1.4.12 Dispersion des nanotubes "zig-zag" (9,0) et (10,0) . . . . .	37
1.4.13 Densité d'états d'un nanotube a) semi-conducteur, b) métallique	38
1.4.14 Calcul des énergies des trois premières transitions en fonction du diamètre pour les nanotubes semi-conducteurs . . . . .	39
1.5.15 Densité d'états conjointe pour a) des nanotubes métalliques, b) des nanotubes semi-conducteurs, avec $\Gamma = 0,005\gamma_0$ . . . . .	41
1.5.16 Calcul des énergies des trois premières transitions en fonction du diamètre pour les nanotubes semi-conducteurs . . . . .	42
1.5.17 Règles de sélection pour les nanotubes a) métallique, b) semi- conducteur . . . . .	44

1.5.18	Spectre d'absorption calculé pour une corde a) (9, 9) proche de la chiralité "chaise", b) (15, 0) proche de la chiralité "zig-zag" . . . . .	45
1.5.19	Phonons des nanotubes de carbone . . . . .	46
1.5.20	Spectre Raman d'un échantillon de nanotubes . . . . .	47
1.5.21	Spectre EELS d'un ensemble de nanotubes de carbone . . . . .	49
2.2.1	Schéma de principe d'un spectrophotomètre . . . . .	55
2.2.2	Schéma de principe du phénomène de photoluminescence . . . . .	56
2.2.3	Schéma de principe d'un montage de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence . . . . .	57
2.2.4	Schéma de principe du dispositif pompe-sonde . . . . .	59
2.2.5	Corrélation croisée du signal de l'OPO à 0,8 eV . . . . .	63
2.2.6	Corrélation croisée de l'idler de l'OPO à 0,7 eV . . . . .	63
2.2.7	Corrélation croisée du signal de l'OPO à 0,8 eV et du signal du Ti : saphir à 1,53 eV . . . . .	64
2.2.8	Résumé des gammes d'énergies accessibles dans les différentes configurations . . . . .	64
2.3.9	Image TEM prise au CEA-Saclay des nanotubes V90 avant purification . . . . .	66
2.3.10	Image TEM des nanotubes V90 après purification . . . . .	66
2.3.11	Image TEM des nanotubes V90 après purification (agrandissement) . . . . .	67
2.3.12	Méthode de dépôt des nanotubes . . . . .	69
2.3.13	Nanotubes inclus dans des micelles . . . . .	70
2.3.14	Image AFM de nanotubes déposés sur un substrat en silicium après mise en suspension dans le NMP . . . . .	71
3.2.1	Densité optique des nanotubes V90 purifiés . . . . .	77
3.2.2	Schéma de la densité d'états des nanotubes de carbone mono-paroi a) semi-conducteur b) métallique . . . . .	78
3.2.3	Ajustement de la raie S1 des nanotubes V90 . . . . .	79
3.2.4	Densité optique des nanotubes D155 purifiés . . . . .	80
3.2.5	Spectre d'absorption de l'échantillon HP32 de nanotubes HiPCO dans $D_2O - SDS$ . . . . .	81



3.2.6 Spectre d'absorption de l'échantillon de nanotubes HiPCO dans $D_2O - SDS$ avant et après l'étape de centrifugation . . . . .	82
3.2.7 Spectre d'absorption de nanotubes HiPCO dans $D_2O - SDS$ . . . . .	83
3.2.8 Comparaison des spectres de nanotubes V90 déposés et en suspension dans NMP . . . . .	84
3.2.9 Comparaison des spectres des nanotubes V90 en suspension dans NMP avant et après l'étape de centrifugation . . . . .	85
3.2.10 Comparaison de spectres de nanotubes V90 en suspension dans NMP pour différents échantillons . . . . .	86
3.2.11 Comparaison des spectres des nanotubes V90 déposés et en suspension dans $D_2O - SDS$ . . . . .	87
3.2.12 Comparaison des spectres des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ avant et après l'étape de centrifugation . . . . .	89
3.2.13 Comparaison des spectres des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ et inclus dans une matrice polymère . . . . .	90
3.2.14 Tableau récapitulatif de la caractérisation des échantillon . . . . .	91
3.3.15 Photoluminescence des nanotubes HiPCO dans $D_2O - SDS$ (courbe noire) excitée à 2,41 eV, comparée au spectre d'absorption de l'échantillon (courbe grise) . . . . .	92
3.3.16 Photoluminescence des nanotubes HiPCO dans $D_2O - SDS$ excitée à 1,43 eV et 1,55 eV, 1,61 eV, 1,65 eV et 1,71 eV . . . . .	93
3.3.17 Photoluminescence des nanotubes HiPCO dans $D_2O - SDS$ excitée à 2,41 eV . . . . .	94
3.3.18 Photoluminescence des nanotubes V90 excitée à 1,43 eV dans $D_2O - SDS$ . . . . .	96
3.3.19 Photoluminescence des nanotubes V90 dans $D_2O - SDS$ excitée à 1,43eV, avant et après centrifugation . . . . .	97
3.3.20 Photoluminescence des nanotubes V90 excitée à 1,43 eV . . . . .	98
3.3.21 Photoluminescence des nanotubes V90 inclus dans une matrice polymer excitée à 1,43eV, à 300K (courbe noire), à 10K (courbe grise) . . . . .	99
3.3.22 Résumé des conditions de luminescence . . . . .	100
3.3.23 Photoluminescence des nanotubes V90 et des nanotubes HiPCO . . . . .	101

3.3.24	Energie du gap en fonction du diamètre . . . . .	102
3.3.25	Simulation des spectres de photoluminescence des nanotubes V90 et des nanotubes HiPCO. . . . .	103
3.3.26	Photoluminescence des nanotubes V90 purifiés (courbe noire), des nanotubes V90 bruts (courbe grise) au niveau du gap . . . . .	104
3.3.27	Photoluminescence des nanotubes V90 purifiés (courbe noire), des nanotubes V90 bruts (courbe grise) dans le visible . . . . .	105
3.4.28	Spectre de photoluminescence des nanotubes HiPCO . . . . .	107
3.4.29	Spectre d'excitation de la photoluminescence des nanotubes HiPCO pour différentes valeurs de l'énergie de détection . . . . .	108
3.4.30	Courbes de PL sélective en longueur d'onde des nanotubes V90 dans $D_2O - SDS$ . . . . .	109
3.4.31	Courbes de PLE des nanotubes V90 dans $D_2O - SDS$ . . . . .	110
3.4.32	Spectre d'excitation de la photoluminescence des nanotubes V90 en suspension dans NMP . . . . .	111
3.4.33	$E_1$ en fonction de $E_2$ . Calculs de type liaisons fortes et points expérimentaux . . . . .	112
3.4.34	$E_1$ en fonction de $E_2$ . Formules empiriques et points expérimen- taux . . . . .	113
3.4.35	Tableau récapitulatif des expériences de PL et de PLE. Identifi- cation des différentes classes de nanotubes . . . . .	114
4.2.1	Changement de transmission pour des nanotubes V90 déposés sur un substrat en verre. configuration dégénérée à 0,77eV . . . . .	119
4.2.2	Changement de transmission des nanotubes V90 déposés sur une substrat en verre en fonction de la fluence de pompe . . . . .	120
4.2.3	Schéma du dépôt des nanotubes sur un substrat en verre . . . . .	121
4.2.4	Changement de transmission et changement de réflexion des nano- tubes V90 déposés sur un substrat en verre. Configuration dégéné- rée à 0.75eV . . . . .	123
4.2.5	Effet de remplissage de bande . . . . .	124
4.2.6	Changement de transmission de l'échantillon V90 en échelle semi- log. Configuration dégénérée à 0,77 eV, sur 50 ps . . . . .	125

4.2.7	Changement de transmission de l'échantillon V90 en échelle semi-log. Configuration dégénérée à 0,77 eV, sur 200 ps . . . . .	126
4.2.8	Changement de transmission de l'échantillon V90. Configuration dégénérée à 0,77 eV. . . . .	126
4.2.9	Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre en fonction du retard pompe-sonde. Configuration deux couleurs . . . . .	127
4.2.10	Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre avec les polarisations de pompe et de sonde parallèles. Figure d'interférences. configuration dégénérée à 0,8 eV . . . . .	128
4.2.11	Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre en fonction du retard pompe sonde. Configuration dégénérée à 1,47eV . . . . .	129
4.2.12	Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre en fonction du retard pompe-sonde. Etude en température . . . . .	130
4.2.13	Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre en fonction du retard pompe-sonde. Etude en température . . . . .	131
4.2.14	Modélisation du nanotube . . . . .	132
4.3.15	Changements de transmission des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ (courbe noire) et des nanotubes V90 déposés sur un substrat en verre (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 0,77 eV . . . . .	136
4.3.16	Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 0,77 eV. Echelle semi-log . . . . .	137
4.3.17	Amplitude du changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ . . . . .	137
4.3.18	Répartition homogène de temps de relaxation . . . . .	139
4.3.19	Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ en configuration à deux couleurs (pompe à 1,53 eV ; sonde à 0,77 eV) (courbe noire) et en configuration dégénérée à 0,77 eV (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde . . . . .	140

4.3.20	Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ en configuration à deux couleurs (pompe à 1,53 eV ; sonde à 0,77 eV) (courbe noire) et en configuration dégénérée à 0,77 eV (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde . . .	140
4.3.21	Système à trois niveaux . . . . .	141
4.3.22	Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ (courbe noire) et des nanotubes V90 déposés sur un substrat en verre (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 1,37eV . . . . .	142
4.3.23	Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 1.37 eV . . . . .	143
4.3.24	Comparaison des amplitudes des changements de transmission des nanotubes V90 déposés dans les configurations dégénérée et à deux couleurs . . . . .	144
4.3.25	Comparaison des amplitudes des changements de transmission des nanotubes V90 en suspension dans $D_2O - SDS$ dans les configurations dégénérée et à deux couleurs . . . . .	144
4.3.26	Tableau récapitulatif des expériences pompe-sonde sur les nanotubes déposés et en suspension . . . . .	146
4.4.27	Changement de transmission des nanotubes D155, a) en résonance à 1,47 eV, b) hors résonance à 1,68 eV . . . . .	147
4.4.28	Changement de transmission des nanotubes V90 en fonction du retard pompe-sonde. Pompe à 0,77 eV, sonde à 1,53 eV . . . . .	148
4.4.29	Changement de transmission des nanotubes V90. Pompe à 0,77 eV, sonde à 1,53 eV et 3,1 eV . . . . .	149
4.4.30	Densité optique des nanotubes V90 et amplitude relative du signal d'absorption induite . . . . .	149
4.4.31	Changement de transmission des nanotubes V90. Photoblanchiment vs Absorption induite . . . . .	150
4.4.32	Saturation de la constante diélectrique . . . . .	152
4.4.33	Raie plasmon avant et après excitation par la pompe . . . . .	152

4.4.34	Comparaison entre absorption induite mesurée (en configuration à deux couleurs sur les nanotubes V90) et calculée . . . . .	156
--------	---	-----



# Introduction

Depuis les années 90, l'intérêt pour le monde nanométrique ne cesse de croître. Des nano-machines permettant à une molécule d'aller directement attaquer une cellule malade ou un virus font partie des espoirs pour de prochaines avancées thérapeutiques. L'ordinateur quantique réalisé à base de boîtes quantiques est un exemple des applications rêvées par nombre de scientifiques. Enfin, la confection de transistors de taille nanométrique permettant de réduire la taille et d'augmenter l'efficacité des dispositifs électroniques intéresse beaucoup les industriels. C'est dans ce cadre que sont apparus les nanotubes de carbone.

Les nanotubes de carbone ont été découverts par hasard en 1991 par S. Iijima, en observant par microscopie électronique un sous-produit de synthèse de fullerènes ( $C_{60}$ ) [1]. Un nanotube de carbone mono-paroi est une feuille de graphite enroulée sur elle-même, qui forme un tube dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. La longueur typique d'un nanotube est de l'ordre du micron. Cette première observation des nanotubes de carbone a mis en évidence la forme multi-feuillets des nanotubes. Un nanotube multi-feuillets est constitué de plusieurs nanotubes mono-paroi imbriqués les uns dans les autres à la manière de "poupées russes". La première observation de la forme mono-paroi des nanotubes de carbone date de 1993 [2, 3]. Depuis cette première observation, plusieurs méthodes de synthèse sont apparues. Les premiers nanotubes de carbone observés par S. Iijima ont été produits en créant un arc électrique entre deux électrodes de graphite auxquelles ont été ajoutés des catalyseurs métalliques [1]. Un dépôt de nanotubes de carbone se forme alors au niveau de la cathode. A l'heure actuelle, les nanotubes de carbone peuvent être synthétisés par ablation laser d'une cible de graphite à laquelle ont été ajoutés des catalyseurs métalliques [4], par dépôt chimique en phase vapeur [5] où les nanotubes, provenant de la décomposition d'un hydrocarbure ( $CH_4$  par exemple), se forment de façon continue sur un plot de catalyseur, ou encore par une méthode appelée "HiPCO" (High pressure decomposition of Pentacarbonyl under a flow of Carbon monOxyde) où les nanotubes sont produits par la décomposition de fer pentacarbonyle sous une atmosphère de monoxyde de carbone [6]. Aujourd'hui, la production de nanotubes se développe au niveau industriel avec des entreprises comme "Tube@Rice" (Etats Unis) ou "Nanoledge" (France).

Depuis leur découverte, l'utilisation des nanotubes de carbone a été envisagé,

pour des applications potentielles sont diverses. Les nanotubes de carbone sont déjà utilisés pour leurs qualités mécaniques exceptionnelles. Par exemple, le fabricant de raquettes de tennis "Babolat" utilise les nanotubes de carbone dans la confection de certaines de ses raquettes. D'après le constructeur, les nanotubes de carbone améliorent de 20% la rigidité mécanique de deux "stabilisateurs" placés sur chaque côté de la raquette.

En ce qui concerne les propriétés électroniques, l'entreprise Samsung a créé un prototype d'écran plat en utilisant les propriétés d'émission de champ des nanotubes de carbone [7]. Les écrans plats actuels sont fabriqués à l'aide de la technique "LCD" ("Liquid crystal displays"), mais n'atteignent pas la qualité d'image des écrans à tube cathodique. Les industriels se sont donc intéressés à une autre technique pour la fabrication d'écrans plats : la technique "FED" ("Field Emmission Display"). Cette technique consiste à assigner un émetteur d'électron (une "micro-pointe" métallique) à un pixel donné. Chaque émetteur étant de taille micrométrique, il est possible de réaliser des écrans de quelques millimètres d'épaisseur. Les nanotubes de carbone ont des propriétés remarquables d'émission de champ [8,9], et ont donc été considérés comme de bons candidats pour réaliser des prototypes d'écrans plats à l'aide de la technique "FED". Contrairement aux "micro-pointes" métalliques classiques, les nanotubes de carbone permettent de fabriquer des écrans "FED" plus facilement et à moindre coût [10]. D'autres entreprises comme Motorola travaillent sur le sujet et pensent pouvoir bientôt commercialiser ce type d'écrans.

Motorola s'intéresse aussi aux nanotubes de carbone pour la confection de nano-transistors. L'équipe de recherche du laboratoire d'électronique moléculaire (Motorola-CEA) a développé une technique qui permet de déposer les nanotubes à un endroit précis [11]. Cette technique permet par exemple de former des croix ou d'aligner les nanotubes [11], et permet d'entrevoir la possibilité de créer des matrices de "nano-transistors".

D'un point de vue fondamental, l'intérêt des nanotubes réside dans leur caractère quasi-unidimensionnel

Une des premières questions qui s'est posée fut de savoir si les nanotubes étaient métalliques ou semi-conducteurs, le matériau de départ (le graphite) étant un semi-métal. Les premiers calculs de la structure électronique ont été effectués en 1992 [12-14]. La conclusion de ces calculs met en évidence une des particularités des nanotubes de carbone : **un nanotube de carbone peut être soit un métal soit un semi-conducteur**, et ce en fonction de la façon dont la feuille de graphite est enroulée, sa "chiralité".

Les premières preuves expérimentales de cette propriété étonnante datent de 1998 [15,16]. Ces expériences de STS (spectroscopie tunnel à balayage) et de STM (microscopie tunnel à balayage) ont mis en évidence des nanotubes métalliques ainsi que des nanotubes semi-conducteurs, et ont permis de relier leurs propriétés électroniques à leur chiralité. Les expériences de STS ont mis en évidence le



caractère unidimensionnel des nanotubes en mesurant leur densité d'états et en observant dans celle-ci les singularités de Van-Hove caractéristiques d'un objet unidimensionnel.

Une grande partie des premières expériences effectuées sur les nanotubes de carbone sont des expériences de transport [17–22]. Les premières expériences ont été effectuées en 1997 [17, 18]. Elles ont mis en évidence le transport d'un électron unique dans une corde de nanotubes mono-paroi contactée par quatre électrodes. Depuis ces premiers résultats, différents dispositifs à base de nanotubes mono-paroi ont été fabriqués. On peut notamment citer des transistors à effet de champ [19, 20], des transistors à un électron [21] ou encore des diodes [22]. Finalement, les premiers circuits logiques à base de nanotubes ont été réalisés en 2001 [23]. Un "inverseur", une porte "non-ou", une cellule mémoire "SRAM" et un oscillateur à l'aide de transistors à effet de champ à base de nanotubes de carbone ont été réalisés, laissant ainsi entrevoir la possibilité de fabriquer tout type de dispositif électronique [23]. Cependant, les temps de commutation observés (de l'ordre de la microseconde) montrent que le chemin vers une industrialisation de ce type d'objet est encore long.

Les nanotubes de carbone ont également été étudiés dans d'autres domaines de la physique. On peut notamment citer les travaux sur la conductivité thermique des nanotubes. Le graphite et le diamant sont connus comme ayant les conductivités thermiques les plus importantes jamais mesurées à température modérée (8 K - 350 K) [24]. Les nanotubes étant une nouvelle forme du carbone, l'intérêt pour leur conductivité thermique était grand. Les premières mesures ont donné raison à ces spéculations puisque la conductivité thermique des nanotubes est comprise entre  $1750 - 5800 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à température ambiante, soit de l'ordre de grandeur de celle du graphite et du diamant. D'autre part, la théorie prédit que les nanotubes de carbone possèdent un module d'Young de l'ordre de 5 TPa, soit cinq fois plus grand que le graphite [25]. Ainsi, les nanotubes sont étudiés pour la fabrication de fibres qui atteignent des modules d'Young supérieurs à 40 GPa [26]. Enfin, des expériences ont également montré un phénomène de supra-conductivité dans les nanotubes de carbone [27].

Un des problèmes majeurs pour l'étude des nanotubes ainsi que pour leurs applications éventuelles en électronique est le contrôle de leur chiralité lors de la synthèse. Pour le moment, les échantillons issus des différentes méthodes de synthèse contiennent à la fois des nanotubes semi-conducteurs et des nanotubes métalliques. D'autre part, le gap des nanotubes semi-conducteurs dépend de la chiralité. Récemment, des études sur la séparation des nanotubes métalliques et des nanotubes semi-conducteurs par électrophorèse ont été publiées [28], mais cette méthode, de part sa faible efficacité, reste à développer. Enfin, la plupart des produits issus des différentes méthodes de synthèse contiennent des impuretés telles que des restes de catalyseurs, du carbone amorphe ou des fullerènes [29–33]. Des étapes de purifications sont donc nécessaires pour obtenir

un matériau uniquement constitué de nanotubes. On comprend donc l'importance des méthodes de caractérisation des échantillons.

L'optique a souvent démontré qu'elle pouvait fournir des moyens efficaces de caractérisation de par la précision de ses méthodes expérimentales, due en partie à leur forte sélectivité en énergie. L'intérêt des méthodes optiques, par rapport à d'autres techniques (STM, TEM...) , est leur relative facilité de mise en oeuvre ainsi que leur souplesse.

En 2000, la connaissance des propriétés optiques des nanotubes de carbone était essentiellement confinée à des études de spectroscopie d'absorption [34, 35] et de spectroscopie Raman [36–39]. La spectroscopie d'absorption était utilisée par les producteurs de nanotubes pour caractériser leurs échantillons, celle-ci permettant de remonter à la distribution en diamètre [35]. Les modes de phonons observés en Raman sont les modes de respiration (autour de  $200\text{ cm}^{-1}$ ) et les modes tangentiels (autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ). Les modes de respiration sont reliés au diamètre d'un nanotube par une loi en  $1/d_t$ . L'analyse des spectres Raman permet donc de remonter à la distribution en diamètre des échantillons [40]. Enfin, les impuretés contenues dans les échantillons des nanotubes possèdent également une signature en spectroscopie Raman. Leur présence ainsi que leur abondance peut donc aussi être sondée.

Cependant, ni la spectroscopie d'absorption ni la spectroscopie Raman ne permettent d'identifier de façon univoque les différents nanotubes présents dans un échantillon.

En 2000, un certain nombre de propriétés fondamentales étaient méconnues, telles que le temps de décohérence, la durée de vie des excitations élémentaires, la nature des mécanismes de relaxation des porteurs etc... Outre les possibilités de caractérisation structurelle, l'optique permet également d'étudier ces propriétés dynamiques fondamentales.

L'utilisation du confinement des porteurs dans des systèmes de basse dimensionnalité (puits quantiques, fils quantiques et boîtes quantiques de semi-conducteurs) est très développée en optique. Les lasers à semi-conducteurs en sont l'application la plus connue. Les nanotubes de carbone ayant la caractéristique d'un milieu unidimensionnel, ils peuvent être assimilés à des fils quantiques. L'étude de leurs propriétés optiques est donc en elle-même intéressante dans le but d'éventuelles applications dans le domaine de l'optique.

La première observation du signal de photoluminescence des nanotubes de carbone est très récente (2002) et constitue un grand progrès pour la caractérisation des échantillons, comme pour l'étude des propriétés fondamentales [41]. En effet, l'observation d'un signal de photoluminescence est le prélude à de nombreuses expériences d'optique permettant par exemple la mesure du temps de vie radiative ou du temps de décohérence. Enfin, l'analyse en elle-même du signal de photoluminescence permettra également d'étudier des propriétés importantes comme par exemple l'influence de l'environnement sur les propriétés électroniques

des nanotubes.

Enfin, la théorie prédit que les nanotubes de carbone possèdent des non-linéarités optiques très importantes [42,43]. L'origine de ces non-linéarités est due à la forte délocalisation des électrons  $\pi$  le long de l'axe du nanotube. En 2000, quelques travaux expérimentaux de génération de troisième harmonique [44] ou de limitation optique [45] semblaient le confirmer.

Cette thèse est consacrée à l'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone. Le premier chapitre est consacré à une présentation des propriétés générales des nanotubes de carbone. Dans une première partie, les différentes méthodes de synthèses sont expliquées en faisant ressortir les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. Dans une seconde partie, on s'intéressera aux propriétés électroniques des nanotubes de carbone et on introduira les bases nécessaires à l'étude de leurs propriétés optiques.

Le chapitre 2 est consacré à la description des échantillons étudiés au cours de cette thèse ainsi qu'à la description des différents protocoles expérimentaux utilisés.

La caractérisation des différents échantillons à l'aide de la spectroscopie d'absorption constitue la première partie du chapitre 3. La deuxième partie rapporte l'étude des conditions d'observation d'un signal de photoluminescence sur les nanotubes de carbone. La spectroscopie de photoluminescence nous permettra également d'estimer la largeur homogène des transitions entre paires de singularités de Van-Hove dans les nanotubes semi-conducteurs. Dans une troisième partie nous montrerons comment les techniques de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence permettent d'identifier de façon univoque les nanotubes présents dans les échantillons.

Enfin, le développement des sources lasers femtoseconde permet de réaliser des études résolues en temps des processus fondamentaux entrant en jeu lors des différentes étapes de la relaxation (relaxation inter sous-bandes, recombinaison radiative et non-radiative au niveau du gap par exemple). Le chapitre 4 est consacré à l'étude de la dynamique des interactions électroniques à l'aide d'expériences d'optique non-linéaire de type pompe-sonde. Dans ces expériences, une première impulsion lumineuse (la pompe) permet d'injecter l'énergie de façon sélective dans les nanotubes semi-conducteurs. Une deuxième impulsion (la sonde) permet de suivre temporellement le retour à l'équilibre en faisant varier le retard entre les deux impulsions. La première partie du chapitre 4 est consacrée à l'étude de cette dynamique sur des échantillons de nanotubes n'émettant pas de signal de photoluminescence. Dans une deuxième partie, nous comparerons les dynamiques des échantillons qui "luminescent" avec celles des échantillons qui ne "luminescent" pas. Ces études permettront de comprendre l'absence de signal de photoluminescence sur certains échantillons. Le rôle du plasmon de surface des

nanotubes de carbone dans la dynamique non-linéaire hors résonance est expliqué dans la troisième partie de ce chapitre. Enfin, nous verrons que ces expériences nous permettent d'évaluer la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 des nanotubes de carbone.

# Chapitre 1

## Les nanotubes de carbone : généralités

### 1.1 Introduction

Ce premier chapitre, est consacré à une présentation générale des nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT). Nous commencerons par décrire différents procédés de fabrication, puis, nous donnerons les principaux résultats concernant leur structure ainsi que leurs propriétés électroniques. Enfin, nous examinerons quelques résultats théoriques concernant leurs propriétés optiques.

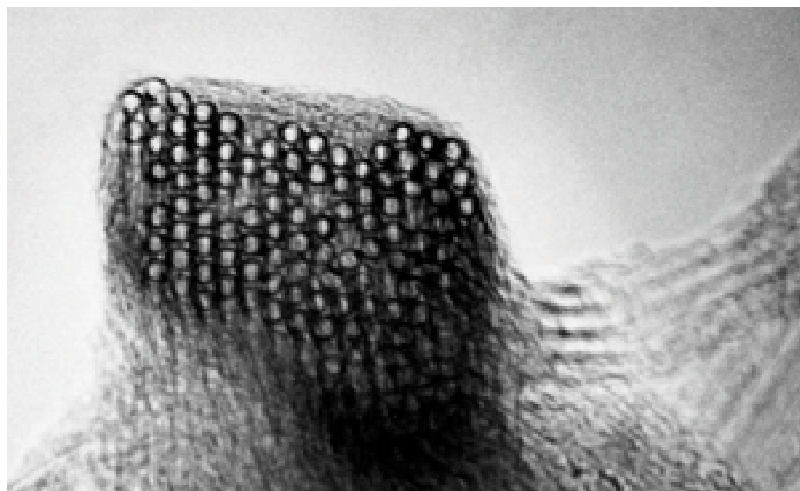


FIG. 1.1.1 – *Corde de nanotubes de carbone mono-paroi (image prise sur le site de Rice University : <http://smalley.rice.edu/>).*

## 1.2 Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991 [1]. Cette première observation a mis en évidence des nanotubes de carbone multi-parois. Les nanotubes multi-parois sont plusieurs feuilles de graphite enroulées les unes sur les autres. La forme mono-paroi (une seule feuille de graphite enroulée) des nanotubes de carbone a été observée en 1993 [2,3]. La différence majeure entre la production de nanotubes multi-parois et de nanotubes mono-paroi est la nécessité d'utiliser un ou plusieurs catalyseurs pour obtenir la forme mono-paroi des nanotubes de carbone. Les recherches sur la synthèse conditionnent toutes les études et les éventuelles applications des nanotubes de carbone, il est donc important de pouvoir comparer les résultats des différentes méthodes de synthèse.

Il existe plusieurs enjeux dans la production des nanotubes de carbone mono-paroi. Tout d'abord, il faut avoir un contrôle de la distribution en diamètre et de la chiralité des échantillons. La chiralité, comme nous le verrons plus loin, représente la façon dont la feuille de graphite est enroulée. De plus, il est nécessaire d'avoir un contrôle sur la "pureté" des échantillons. Enfin, pour ce qui est d'éventuelles applications industrielles, la production de nanotubes en grandes quantités (kg/jour) est la première étape à réaliser.

Nous présentons dans cette partie les procédés de synthèse les plus répandus en nous attachant à exposer les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux. Nous présentons successivement la méthode d'ablation laser, de l'arc électrique, de dépôt chimique en phase vapeur et enfin la méthode dite HiPCo.

### 1.2.1 Méthode d'ablation laser

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode d'ablation laser a été décrite pour la première fois en 1996 [4]. Les nanotubes de carbone sont produits lors de la vaporisation d'une cible, composée de graphite et de catalyseurs métalliques, sous l'effet d'une forte irradiation laser (figure 1.2.2).

La cible de graphite dopée est placée dans un four (autour de  $1200^{\circ}C$ ). Sous l'effet du laser (un laser Nd-YAP à  $1,08 \mu m$  avec une fréquence de répétition de 15 Hz, des impulsions de 20 ns et une énergie par impulsion de 300 mJ par exemple [35]), la cible de graphite est vaporisée et les nanotubes se forment. A l'aide d'un flux de gaz inerte (flux d'argon à  $1,6 Lh^{-1}$  par exemple [35]) la suie produite est transportée jusqu'à un collecteur en cuivre sur lequel elle se condense. C'est ce condensat qui constitue le produit de la synthèse. Les catalyseurs additionnés à la cible de graphite sont le plus souvent le nickel et le cobalt. Le travail "titanesque" qu'effectuent les producteurs de nanotubes de carbone est de faire varier de façon systématique les différents paramètres de

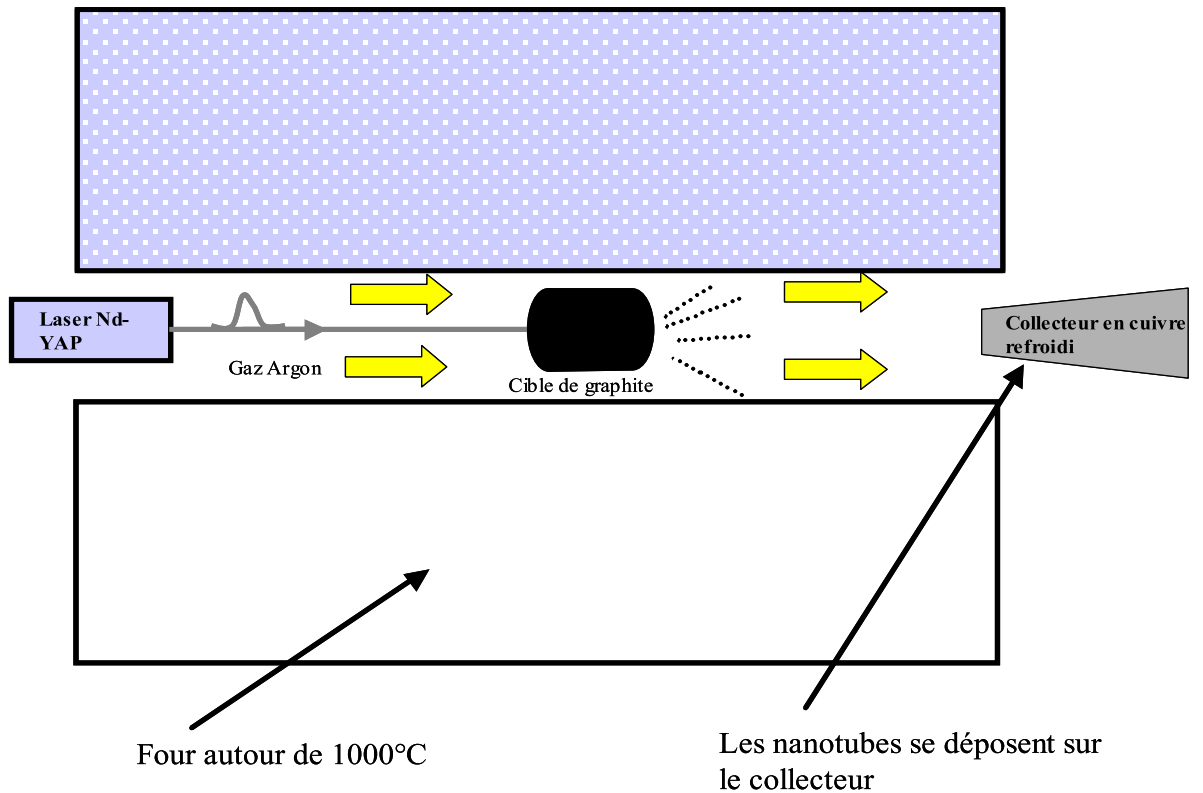


FIG. 1.2.2 – Production de nanotubes par ablation laser d'une cible de graphite.

synthèse afin d'améliorer le rendement, le contrôle de la chiralité, la pureté etc... Ils font notamment varier la nature des catalyseurs, leur proportion, la puissance du laser, son taux de répétition, la température du four, le flux de gaz inerte, sa nature etc [35]... Cette méthode produit des nanotubes de carbone mono-paroi qui sont organisés en corde comme sur la figure 1.1.1. Au sein d'une corde, les nanotubes sont liés les uns aux autres par des liaisons de Van-der-Waals de l'ordre de 500 eV par micron de contact inter-tubes [41] et la distance entre nanotubes est de l'ordre de 0,315 nm [46].

Un des avantages de la méthode de synthèse par ablation laser est qu'elle permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes mono-paroi (g/Jour). Les rendements sont très élevés, 70% à 90% de la masse de graphite de départ

est convertie en nanotubes. Un autre avantage est qu'elle permet aujourd'hui un contrôle de la distribution en diamètre avec une précision de l'ordre de  $\sim 5\%$  [4, 35]. En revanche, un des gros inconvénients de cette méthode est qu'elle nécessite, pour l'instant, une purification du produit brut afin de disposer d'échantillons ne contenant que des nanotubes de carbone. En effet, la suie issue de la synthèse contient de nanotubes de carbone mono-paroi, mais aussi du carbone amorphe, des restes de catalyseurs et éventuellement des fullerènes. Les méthodes de purification les plus utilisées sont toutes à base de traitements acides et engendrent des défauts dans les nanotubes (voir chapitre 2). Le travail actuel est encore et toujours d'améliorer le contrôle de la distribution en diamètre et d'obtenir un produit brut plus "propre".

### 1.2.2 Méthode de l'arc électrique

La méthode de synthèse de nanotubes de carbone mono-paroi par arc électrique a été décrite pour la première fois par Iijima *et al* [2] et Bethune *et al* [3]. La méthode est schématisée sur la figure 1.2.3. Dans cette méthode, on utilise

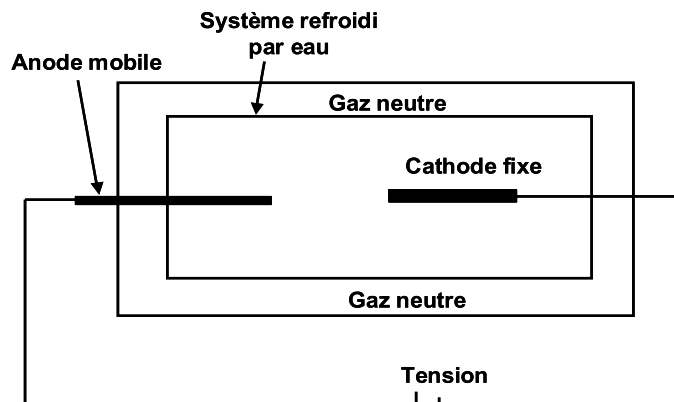


FIG. 1.2.3 – Production de nanotubes par la méthode de l'arc électrique (figure prise sur le site de l'université Montpellier II : <http://www.gdpc.univ-montp2.fr/html/00acdere.htm>).

des électrodes de carbone d'environ 5-20 mm de diamètre, séparées d'environ 1 mm. Entre ces électrodes, on applique une tension de 20 - 25 V et un courant continu d'environ 50 - 120 A. L'expérience s'effectue généralement sous une pression d'hélium d'environ 500 torr et avec un flux d'environ  $5 - 15 \text{ mL} \cdot \text{s}^{-1}$ . Lorsque l'arc électrique est en fonctionnement, un dépôt de carbone se forme autour de la



cathode. C'est dans ce dépôt qu'on trouve les nanotubes de carbone. D'une façon générale, la méthode de synthèse par arc électrique produit des nanotubes avec un diamètre  $\leq 1,5$  nm [2]. Comme pour la méthode d'ablation laser, il est nécessaire d'utiliser des catalyseurs pour obtenir des nanotubes de carbone mono-paroi. Ce sont les mêmes types de catalyseurs qui sont utilisés dans les deux méthodes. Le produit brut contient lui aussi du carbone amorphe, des fullerènes (en faible quantité), et des restes de catalyseur. Il est donc nécessaire, comme pour la méthode d'ablation laser, de purifier le produit brut avant de pouvoir disposer d'un échantillon ne contenant que des nanotubes, avec les conséquences néfastes que cela entraîne sur la qualité des nanotubes. Enfin, comme la méthode d'ablation laser, la méthode de l'arc électrique permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes de carbone mono-paroi (de l'ordre du gramme/Jour) [47].

### 1.2.3 Méthode de dépôt chimique en phase vapeur

La synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur a été effectuée pour la première fois en 1995 par Endo *et al* [5]. Dans cette méthode, des hydrocarbures ( $CH_4$ ,  $C_6H_6$  etc...) et de l'hydrogène sont mis en présence de catalyseurs métalliques (Fe, Co, Ni etc...), le tout dans un four porté à haute température ( $\sim 1000^\circ C$ ). Les nanotubes se forment alors sur les plots de catalyseurs. L'un des avantages de cette méthode est que les nanotubes se forment de façon continue (contrairement à la méthode d'ablation laser par exemple). On peut espérer trouver des conditions expérimentales permettant de fabriquer des nanotubes purs et permettant un contrôle parfait du diamètre et de la chiralité [46]. Cependant, cela est encore loin d'être la réalité. Un autre avantage de cette méthode est que l'on peut faire croître les nanotubes à des endroits prédéterminés. Cela peut s'avérer très intéressant pour toutes les applications en nano-électronique, par exemple, pour fabriquer des matrices de transistors à base de nanotubes de carbone [48]. De plus, on peut facilement aligner les nanotubes entre eux, perpendiculairement à la surface. On obtient alors des "pelouses" de nanotubes [49]. Cette propriété est très intéressante pour toutes les utilisations des propriétés d'émission de champ des nanotubes. En revanche, un inconvénient de cette méthode est qu'elle ne permet pas, pour le moment, de fabriquer de grandes quantités de nanotubes mono-paroi. En effet, autant la production de nanotubes de carbone multi-parois est relativement facile autant celle de nanotubes de carbone mono-paroi est difficile. Enfin, le fait de faire croître les nanotubes à un endroit donné peut aussi s'avérer être un inconvénient puisque de ce fait, on ne peut pas les manipuler facilement (on ne peut pas les recueillir, les déplacer).

### 1.2.4 Les nanotubes HiPCo

La méthode de synthèse de nanotubes de carbone dite "HiPCo" a été publiée en 1999 par le groupe de R. E. Smalley à Rice University [6]. La synthèse HiPCO est une méthode de croissance catalytique continue en phase gazeuse. Elle consiste en la décomposition d'un pentacarbonyle sous haute pression et sous un flux de monoxyde de carbone.

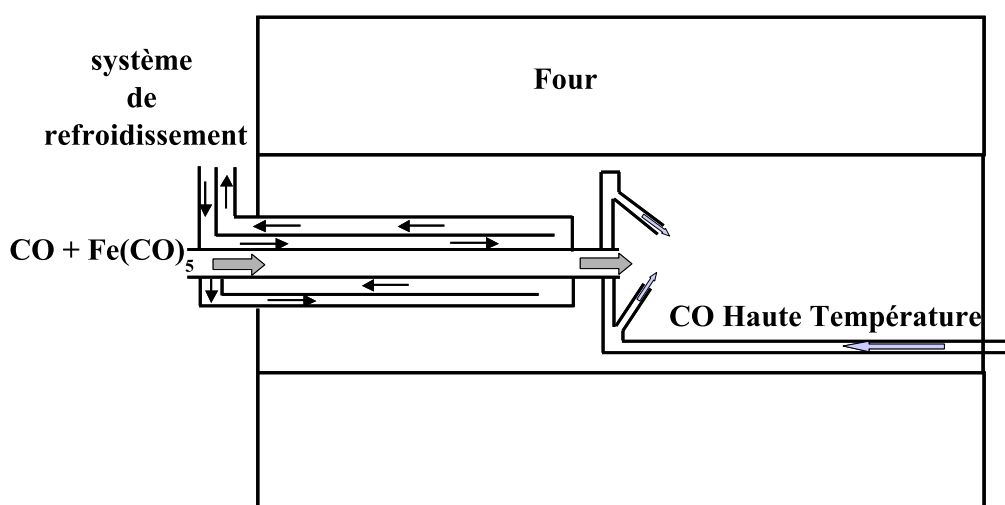


FIG. 1.2.4 – Production de nanotubes par méthode HiPCo [6].

Le schéma de principe de l'expérience est décrit sur la figure 1.2.4. Deux gaz sont envoyés dans un four. Le premier gaz, composé de monoxyde de carbone et de fer pentacarbonyle ( $Fe(CO)_5$ ), est maintenu à température ambiante jusqu'à l'intérieur du four. Le deuxième gaz est du monoxyde de carbone qui est préchauffé ( $800 - 1200^\circ C$ ) à l'entrée du four. Le modèle qui est proposé pour la croissance est le suivant : des clusters de métal se forment en premier jusqu'à atteindre des tailles de l'ordre du futur diamètre des nanotubes. Ensuite, le monoxyde de carbone se sépare au contact des clusters suivant la réaction  $CO + CO \rightarrow C_{(s)} + CO_2$  et les atomes de carbone se fixent sur ces clusters. Enfin, les nanotubes de carbone se forment de façon continue à partir de ces atomes de carbone. L'avantage de cette méthode est de permettre la production d'échantillons de nanotubes, a priori sans carbone amorphe. Les seules "impuretés" dans le produit de synthèse sont les particules de catalyseurs métalliques (voir figure 1.2.5). D'autre part, cette méthode permet de produire des nanotubes dans des quantités comparables à celles obtenues par la méthode d'ablation laser. D'après les auteurs elle permettra

certainement de pouvoir produire des nanotubes par kilogramme [6]... De plus, cette méthode permet d'obtenir des nanotubes avec un diamètre moyen plus petit (de l'ordre de 0,7 nm), ce qui est un avantage pour ce qui est des propriétés optiques puisque cela ramène la bande interdite des nanotubes semi-conducteurs vers des régions spectrales où les détecteurs sont les plus sensibles (voir chapitre 3).

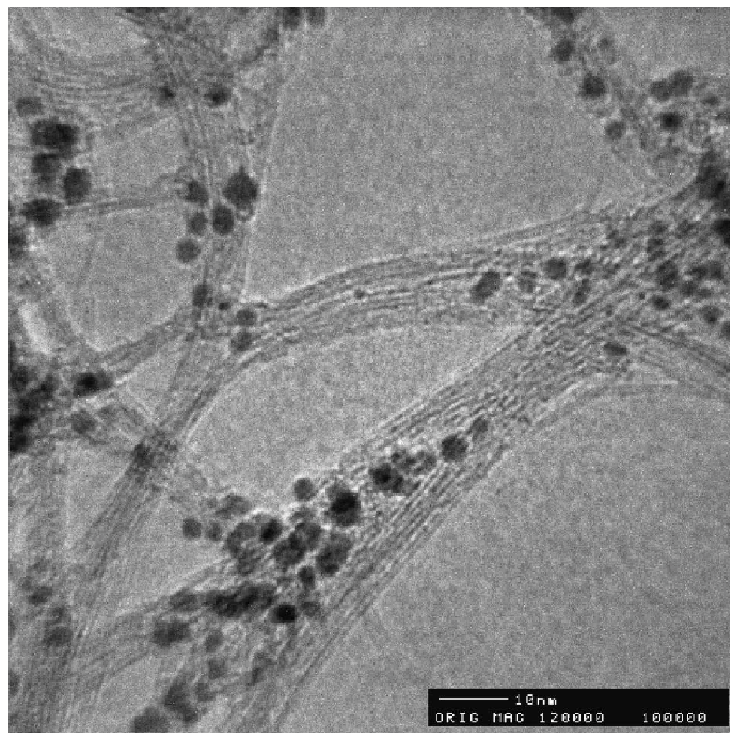


FIG. 1.2.5 – Image TEM de nanotubes HiPCO [6].

### 1.3 Structure des nanotubes de carbone mono-paroi

Dans cette partie, nous allons nous attacher à décrire la structure des nanotubes de carbone mono-paroi. Nous débuterons par l'étude de cette structure dans l'espace réel en décrivant les différents paramètres qui permettent de définir chaque nanotube. Ensuite, nous examinerons la structure des nanotubes de carbone mono-paroi dans l'espace réciproque en définissant par exemple la première zone de Brillouin.

### 1.3.1 Structure des nanotubes de carbone mono-paroi : espace réel

Un nanotube de carbone mono-paroi est une feuille de graphite enroulée sur elle-même.

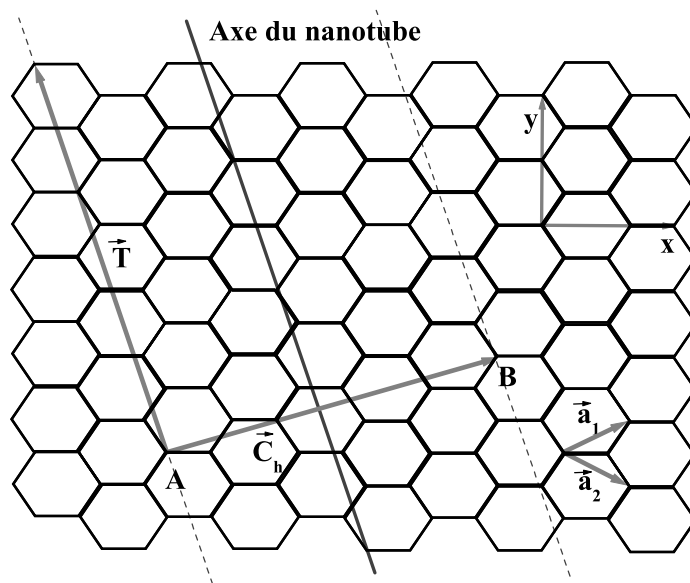


FIG. 1.3.6 – Feuille de graphite 2D.

Une feuille de graphite est un pavage hexagonal à deux dimensions d'atomes de carbone de côté  $a = 0,242$  nm (figure 1.3.6). Ce réseau hexagonal est défini par la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$ . Les vecteurs de cette base ont pour coordonnées dans la base  $(\vec{x}, \vec{y})$  :

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

La feuille de graphite possède deux atomes par maille. Le nanotube représenté sur la figure 1.3.6 est obtenu en enroulant la feuille de graphite de façon à faire coïncider les points A et B qui correspondent à deux sites cristallographiques équivalents. La structure du nanotube de carbone est donc définie par le vecteur  $\vec{AB}$ , qui est appelé vecteur chiral et est noté  $\vec{C}_h$  (figure 1.3.6). Ce vecteur peut être exprimé dans la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$  de l'espace réel du réseau hexagonal de la façon suivante :

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

Les entiers  $n$  et  $m$  sont appelés indices chiraux du nanotube. Ils définissent

complètement le nanotube et lui donnent son "nom". Par exemple, différents nanotubes sont nommés (10,10); (10,0); (5,4) etc...

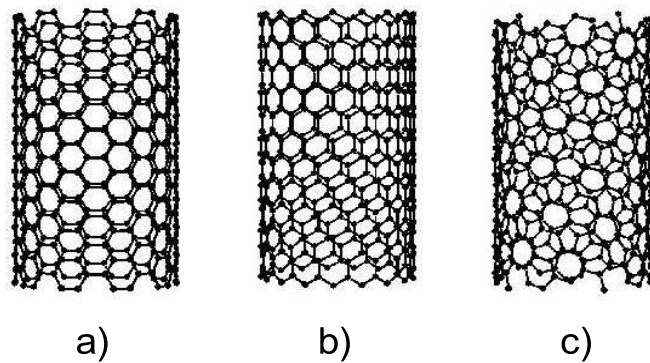


FIG. 1.3.7 – Trois structures particulières des nanotubes a) chaise, b) zig-zag, c) chiral.

Il existe trois structures particulières pour les nanotubes de carbone : les nanotubes "chaises"  $(n, n)$ , les nanotubes "zig-zag"  $(n, 0)$ , les autres nanotubes sont dits "chiraux" (figure 1.3.7).

On peut exprimer le diamètre  $d_t$  du nanotube en fonction de ses indices chiraux. La circonférence du nanotube est égale à la norme du vecteur chiral :

$$L = |\vec{C}_h| = \pi d_t$$

En tenant compte du fait que la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$  n'est pas orthonormée, on déduit l'expression du diamètre du nanotube en fonction de ses indices chiraux :

$$d_t = \frac{a}{\pi} \cdot \sqrt{n^2 + m^2 + m \cdot n}$$

On peut aussi définir de la même manière l'angle de chiralité  $\theta$  qui est défini comme l'angle entre le vecteur  $\vec{C}_h$  et le vecteur  $\vec{a}_1$  :

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{|\vec{C}_h| \cdot |\vec{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + m \cdot n}}$$

On peut remarquer que l'angle  $\theta$  varie entre  $0^\circ$  et  $30^\circ$  du fait de la symétrie hexagonale du réseau. Pour  $\theta = 0^\circ$ , on obtient un nanotube "zig-zag", pour  $\theta = 30^\circ$ , on obtient un nanotube "chaise", et enfin les nanotubes "chiraux" sont obtenus pour  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ .

Définissons maintenant le vecteur de translation  $\vec{T}$ . C'est le vecteur qui est parallèle à l'axe du nanotube (et donc perpendiculaire au vecteur chiral), et qui s'arrête sur le premier site équivalent qu'il rencontre (figure 1.3.6). Ses coordonnées dans la base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$  sont notées  $(t_1, t_2)$ . D'après la définition de  $\vec{T}$ , les entiers  $t_1$  et  $t_2$  n'ont pas de diviseur commun.

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

En utilisant la relation :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$$

on déduit l'expression suivante pour  $t_1$  et  $t_2$  :

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

et

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

Où  $d_R$  est le plus grand diviseur commun (PGCD) de  $(2m + n)$  et  $(2n + m)$ .

Les vecteurs  $\vec{C}_h$  et  $\vec{T}$  définissent la cellule élémentaire du nanotube. On peut calculer le nombre  $N$  d'hexagones dans la cellule élémentaire :

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

Chaque hexagone contenant 2 atomes de carbone, il y a donc  $2N$  atomes de carbone dans chaque cellule élémentaire. Par exemple, pour le nanotube "chaise" (10, 10) on obtient  $N = 20$ , pour le nanotube "zig-zag" (10, 0), on obtient  $N = 18$  et pour le nanotube "chiral" (9, 2) on obtient  $N = 144$ . On remarque que plus la symétrie du nanotube est grande (nanotube "chaise" ou "zig-zag" par exemple), plus  $N$  est petit. Ceci aura son importance lorsque nous étudierons la structure de bandes du nanotube puisque le nombre de bandes du nanotube est directement relié à  $N$ .

### 1.3.2 Structure des nanotubes de carbone mono-paroi : espace réciproque, zone de Brillouin

Commençons, par définir le réseau réciproque d'une feuille de graphite 2D. On définit les vecteurs du réseau réciproque du graphite par :

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 \cdot \vec{b}_1 &= 2\pi; \vec{a}_1 \cdot \vec{b}_2 = 0 \\ \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_2 &= 2\pi; \vec{a}_2 \cdot \vec{b}_1 = 0\end{aligned}$$

On en déduit l'expression des vecteurs du réseau réciproque (figure 1.3.8) :

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a} \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right)\end{aligned}$$

Comme nous l'avons fait dans l'espace réel en définissant la cellule élémentaire  $(\vec{C}_h, \vec{T})$  du nanotube, on peut maintenant définir les vecteurs  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$  du réseau réciproque du nanotube (figure 1.3.8). On exprime ces vecteurs dans la base du réseau réciproque de la feuille de graphite 2D et ce à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 &= 2\pi; \vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0 \\ \vec{T} \cdot \vec{K}_2 &= 2\pi; \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0\end{aligned}$$

En résolvant ce système d'équations, on trouve les expressions suivantes :

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N} (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2); \vec{K}_2 = \frac{1}{N} (m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2)$$

Le vecteur

$$N\vec{K}_1 = (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2)$$

est un vecteur du réseau réciproque de la feuille de graphite 2D, où  $N$  est le nombre d'hexagones dans la cellule élémentaire. Deux vecteurs d'onde qui

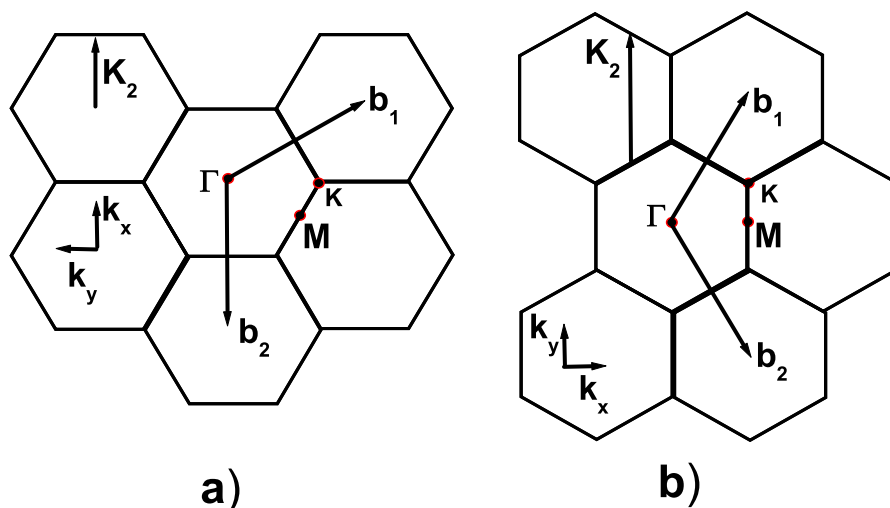


FIG. 1.3.8 – zone de Brillouin étendue, a) nanotube zig-zag, b) nanotube chaise.

différent de  $N\vec{K}_1$  sont donc équivalents. Comme les entiers  $t_1$  et  $t_2$  n'ont pas de diviseur commun, les vecteurs  $\mu\vec{K}_1$  ( $\mu \in [0 \dots N - 1]$ ) ne sont pas des vecteurs du réseau réciproque du graphite. **Les  $N$  vecteurs  $\mu\vec{K}_1$  donnent naissance à  $N$  vecteurs  $\vec{k}_\mu$  résultant de la quantification du vecteur d'onde et des conditions aux limites périodiques suivant  $\vec{C}_h$ .**

## 1.4 Structure électronique des nanotubes de carbone mono-paroi

Dans la partie précédente, nous avons présenté la structure des nanotubes (structure dans l'espace réel, représentation dans l'espace réciproque). Nous allons maintenant pouvoir déduire de la géométrie du réseau la structure électronique des nanotubes par l'intermédiaire d'un calcul de type liaisons fortes. Nous ne présentons pas ici les calculs dans les détails, qui se trouvent dans la référence [46]. Dans cette partie, nous expliquons une des propriétés fondamentales des nanotubes de carbone : **un nanotube peut être soit semi-conducteur, soit métallique**. Enfin, nous donnerons quelques résultats sur la structure de bandes et sur la densité d'états des nanotubes de carbone mono-paroi.



## 1.4.1 Etude de la dispersion

## Expression générale de la dispersion

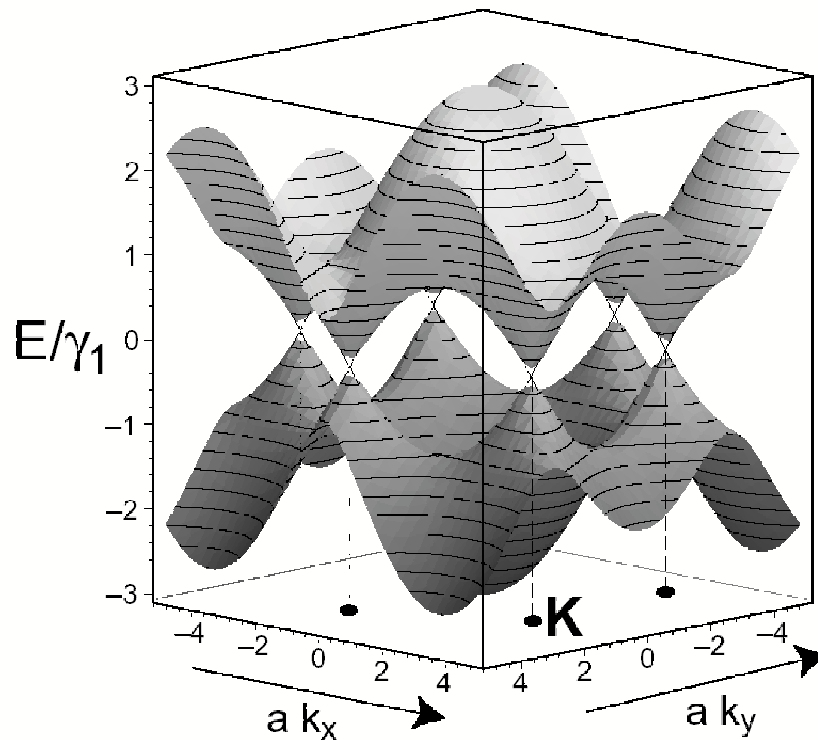


FIG. 1.4.9 – Dispersion d'une feuille de graphite 2D. Au point  $K$  de la zone de Brillouin  $E_{g2D}(K) = 0$ .

Un nanotube est une feuille de graphite 2D enroulée sur elle-même, dans la direction du vecteur chiral  $\vec{C}_h$ . Cet enroulement entraîne l'application de nouvelles conditions aux limites périodiques dans l'espace réel. Dans l'espace réciproque, il entraîne la quantification du vecteur d'onde dans la direction du vecteur  $\vec{C}_h$  et donne "naissance" à  $2N$  bandes d'énergie. La dispersion  $E_\mu(\vec{k})$  du nanotube, où  $k$  est le vecteur d'onde selon l'axe du nanotube, se retrouve à partir de celle de la feuille de graphite 2D (figure 1.4.9).

Le graphite est un semi-métal, ou semi-conducteur à gap nul. En effet, au niveau du point  $K$  de la zone de Brillouin, les bandes de conduction et de valence se touchent en  $E_{g2D}(K) = 0$  (figure 1.4.9). La dispersion du graphite s'écrit :

$$E_{g2D}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ak_x}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2}$$

Où  $\gamma_0$  est l'énergie d'interaction entre premiers voisins. Ce calcul ne tient compte

que de l'interaction entre premiers voisins, et l'intégrale  $s$  de recouvrement est prise égale à zéro [50, 51].

La dispersion du nanotube s'obtient en effectuant des coupes dans la dispersion de la feuille de graphite [46, 51, 52]. Ces coupes sont dues aux nouvelles conditions aux limites périodiques et se font suivant des plans verticaux dont l'intersection avec le plan  $(\vec{k}_x, \vec{k}_y)$  est une droite parallèle à l'axe du nanotube (figure 1.4.10). Etant dans l'espace réciproque, ces droites ont pour vecteurs directeurs les vecteurs d'onde du nanotube [52] :

$$\vec{k}_\mu = k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1$$

avec :

$$k \in \left[-\frac{\pi}{T}, \frac{\pi}{T}\right] \text{ selon l'axe du nanotube ; } \mu \in [0 \dots N - 1]$$

Avec  $T = |\vec{T}|$ .

En injectant la forme des vecteurs d'onde pour le nanotube dans l'expression de la dispersion du graphite, on trouve l'expression de la dispersion pour le nanotube :

$$E_\mu(k) = E_{g2D} \left( k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1 \right)$$

avec :

$$\left( -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} ; \mu \in [1 \dots N] \right)$$

### Métal ou semi-conducteur ?

Nous avons vu que l'intersection des plans de coupe avec le plan  $(\vec{k}_x, \vec{k}_y)$  était des droites de vecteurs directeurs :

$$\vec{k}_\mu = k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1$$

avec :

$$k \in \left[-\frac{\pi}{T}, \frac{\pi}{T}\right] \text{ selon l'axe du nanotube ; } \mu \in [0 \dots N - 1]$$

D'autre part, nous savons que la feuille de graphite est un semi-métal dont la dispersion s'annule au point K de la zone de Brillouin. On comprend donc que lorsqu'une de ces droites passe par un point K de la dispersion du graphite 2D alors le nanotube de carbone mono-paroi est lui aussi un semi-métal. Dans le

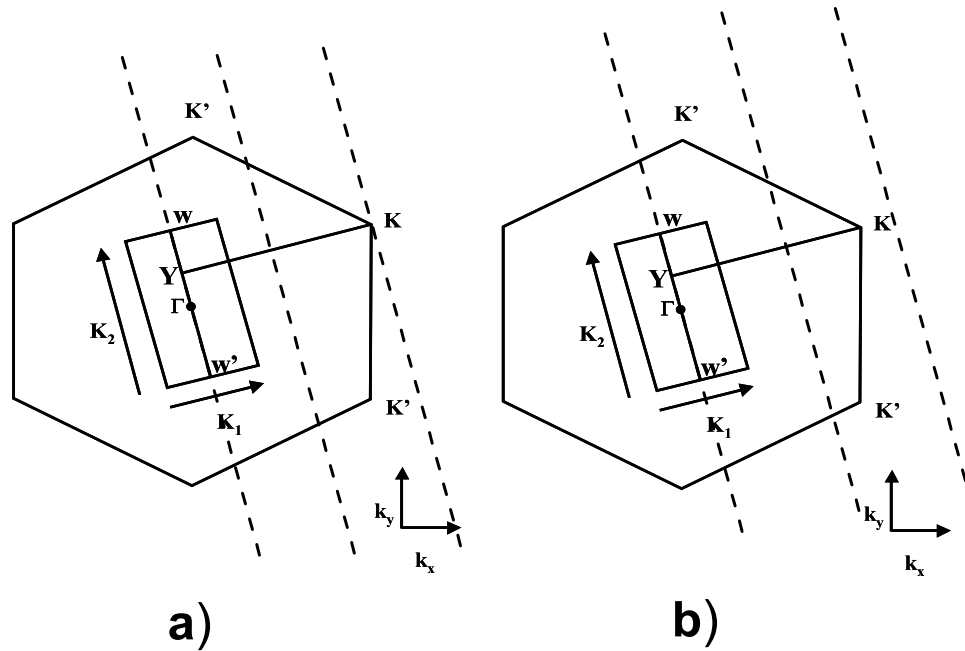


FIG. 1.4.10 – Condition pour qu'un nanotube soit métallique a) le nanotube est métallique, b) le nanotube est semi-conducteur.

cas contraire, il y a ouverture d'un gap dans la dispersion et le nanotube est semi-conducteur.

Afin de pouvoir savoir rapidement si un nanotube est métallique ou semi-conducteur, il est important d'exprimer la condition précédente de manière plus "lisible", par une relation portant directement sur les indices chiraux  $(n, m)$ . Sur la figure 1.4.10, on voit que  $\overrightarrow{YK} = A\overrightarrow{K_1}$ . On comprend donc que si  $A$  est un entier, alors il existe un  $\mu \in [1 \dots N]$  tel que  $k \frac{\overrightarrow{K_2}}{|K_2|} + \mu \overrightarrow{K_1}$  passe par le point  $K$ . Si ce  $\mu$  existe, le nanotube de carbone correspondant est métallique. Dans le cas contraire, le nanotube est semi-conducteur.

Nous cherchons donc maintenant à exprimer  $A$  en fonction des indices chiraux  $(n, m)$ . Ecrivons  $\overrightarrow{\Gamma K}$  dans la base  $(\overrightarrow{k_x}, \overrightarrow{k_y})$  :

$$\overrightarrow{\Gamma K} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \overrightarrow{k_x} + \frac{2\pi}{3a} \overrightarrow{k_y}$$

En effectuant un changement de base, on écrit  $\overrightarrow{\Gamma K}$  dans la base du réseau réciproque du graphite :

$$\overrightarrow{\Gamma K} = \frac{2}{3} \overrightarrow{b_1} + \frac{1}{3} \overrightarrow{b_2}$$

Enfin, on peut aussi écrire  $\vec{\Gamma K}$  dans la base  $(\vec{K}_1, \vec{K}_2)$  :

$$\vec{\Gamma K} = B\vec{K}_2 + A\vec{K}_1$$

En se servant des expressions de  $\vec{K}_1$  et de  $\vec{K}_2$  vues dans la partie 1.3.2, l'équation précédente s'écrit :

$$\vec{\Gamma K} = \frac{1}{N}(mB - At_2)\vec{b}_1 + \frac{1}{N}(At_1 - Bn)\vec{b}_2$$

De même, en se servant des expressions de  $t_1$  et  $t_2$  vues dans la partie 1.3.2, et en se servant de l'expression de  $\vec{\Gamma K}$  dans la base du réseau réciproque, on trouve le système d'équations suivant :

$$mB - At_2 = \frac{2}{3}N$$

$$At_1 - nB = \frac{1}{3}N$$

En tenant du compte du fait que :

$$N = \frac{2L^2}{a^2d_R}$$

et

$$L^2 = a^2(n^2 + m^2 + mn)$$

Et en résolvant le système d'équations, on obtient finalement :

$$A = \frac{2n + m}{3}$$

En conclusion, un nanotube (m,n) est **métallique** si  $2n + m$  est un multiple de 3, ce qui équivaut à **m-n est un multiple de 3**.

### Dispersion des nanotubes "chaise" et "zig-zag"

A titre d'exemples, on peut étudier les deux cas les plus simples : le nanotube "chaise" (n,n) et le nanotube "zig-zag" (n,0).

Nous cherchons l'expression de la dispersion pour le nanotube "chaise" (n, n) ( $N = 2n$ ). Pour cette symétrie particulière, le vecteur  $\vec{K}_2$  est selon  $\vec{k}_y$  et le vecteur  $\vec{K}_1$  est selon  $\vec{k}_x$  (figure 1.3.8). Ils s'écrivent alors de la manière suivante :

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{2n}(\vec{b}_1 + \vec{b}_2)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{2}(\vec{b}_1 - \vec{b}_2)$$

Les vecteurs  $\mu\vec{K}_1$ ,  $\mu \in [1...2n]$  ont pour expression :

$$\mu\vec{K}_1 = \mu \frac{2\pi}{n\sqrt{3}a} \vec{k}_x$$

D'autre part, la norme du vecteur translation définit la première zone de Brillouin dans la direction de l'axe du tube. Dans le cas du nanotube "chaise", elle est égale à :

$$|\vec{T}| = a$$

Les vecteurs d'onde du nanotube "chaise" ont donc pour expression :

$$\vec{k}_\mu = \vec{k}_y + \mu \frac{2\pi}{n\sqrt{3}a} \vec{k}_x$$

$$\mu \in [1...2n] \text{ et } k_y \in \left[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}\right]$$

L'expression de la dispersion du nanotube "chaise" se retrouve à partir de l'expression générale de la dispersion d'un nanotube (voir 1.4.1)

$$E_\mu^{chaise} = \pm\gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\mu\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2}$$

La figure 1.4.11 représente la relation de dispersion du nanotube "chaise" (5, 5) ( $N = 10$ ).

On observe six relations de dispersion différentes pour la bande de conduction et six relations de dispersion pour la bande de valence. Dans les deux cas, quatre bandes sont deux fois dégénérées et deux bandes sont non dégénérées, ce qui fait donc dix "niveaux" pour la bande de conduction et dix "niveaux" pour la bande de valence (on retrouve bien  $2N$  "niveaux"). D'une façon plus générale, les nanotubes "chaise" (n,n) possèdent  $2n$  bandes de conduction et  $2n$  bandes de valence. Pour la bande de conduction comme pour la bande de valence, deux bandes sont non-dégénérées et (n-1) bandes sont doublement dégénérées. De plus, il faut noter que toutes les bandes sont symétriques par rapport à  $k = 0$ . D'autre part, quelle que soit la valeur de n, la bande de valence la plus haute et la bande de conduction la plus basse se croisent en  $k = -\frac{2\pi}{3a}$ . Enfin, le niveau de Fermi étant à  $E = 0$ , **le nanotube (n,n) est un semi-conducteur à gap nul.**

De la même manière, on peut étudier le nanotube "zig-zag" (n,0). Tout d'abord, on effectue un changement de repère dans l'espace réciproque (voir figure 1.3.8), afin de faciliter les calculs. Dans ce nouveau repère, les vecteurs  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  s'écrivent de la manière suivante :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a}\right); \vec{b}_2 = \left(-\frac{4\pi}{\sqrt{3}a}, 0\right)$$

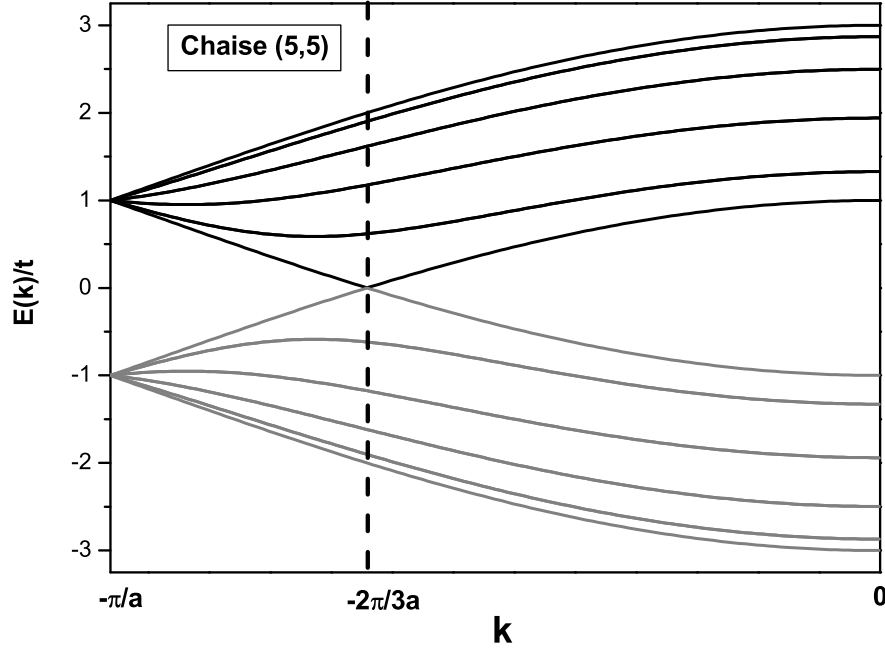


FIG. 1.4.11 – Relation de dispersion  $E(k)$  du nanotube "chaise" (5, 5).

Dans ce nouveau repère,  $\vec{K}_1$  et  $\vec{K}_2$  s'écrivent :

$$\vec{K}_1 = \frac{2\pi}{na} \vec{k}_y ; \vec{K}_2 = -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \vec{k}_x$$

On prendra pour notation  $\mu K_1 = k_{\mu,y}$ . D'autre part, la norme du vecteur translation est égale à :

$$|\vec{T}| = \sqrt{3}a$$

Les vecteurs d'onde à prendre en compte sont donc :

$$k_x \in \left[ -\frac{\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{\pi}{\sqrt{3}a} \right]$$

$$k_{\mu,y} = \mu \frac{2\pi}{na}, \mu \in [1 \dots 2n]$$

En injectant ces résultats dans la relation de dispersion, on obtient :

$$E_{\mu}^{zig-zag}(k) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 \pm 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right) \cos\left(\frac{\mu\pi}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\mu\pi}{n}\right) \right\}^{1/2}$$

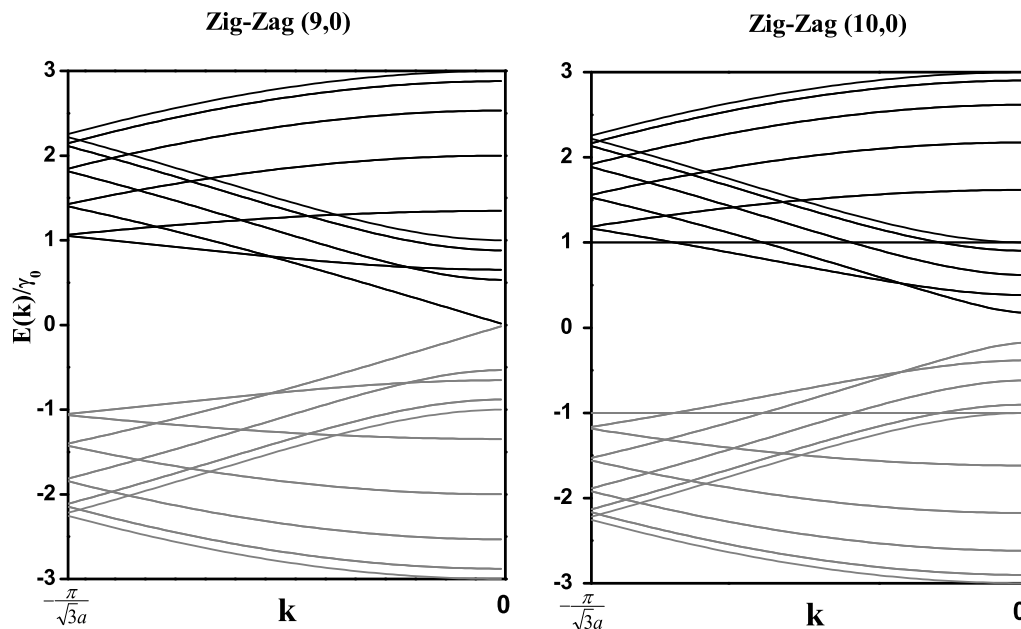


FIG. 1.4.12 – Dispersions des nanotubes "zig-zag" (9,0) et (10,0).

Les dispersions des nanotubes (9,0) ( $N = 18$ ) et (10,0) ( $N = 20$ ) sont représentées sur la figure 1.4.12. On observe que pour le nanotube (9,0), la bande de conduction et la bande de valence se croisent en  $k = 0$  à  $E = 0$ . **Le nanotube (9,0) est donc un nanotube semi-conducteur à gap nul** (comme les nanotubes "chaise"). En revanche, pour le nanotube (10,0), il y a ouverture d'un gap à  $k = 0$ . **Le nanotube (10,0) est donc semi-conducteur**. D'une façon générale, au vu de la condition énoncée précédemment, lorsque  $n$  est un multiple de 3, le nanotube  $(n,0)$  est métallique (semi-conducteur à gap nul). Dans le cas contraire, il est semi-conducteur.

### 1.4.2 Densité d'états, gap des nanotubes

La densité d'états pour un milieu unidimensionnel de longueur  $l$  s'écrit :

$$D(E) = \frac{l}{2\pi} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

Où  $m^*$  la masse effective de l'électron, et où on prend l'origine des énergies en bas de la bande de conduction.

La figure 1.4.13 donne une représentation schématique de la densité d'états pour un nanotube métallique et pour un nanotube semi-conducteur. On observe les singularités en  $1/\sqrt{E}$  caractéristiques d'un milieu unidimensionnel. Ces sin-

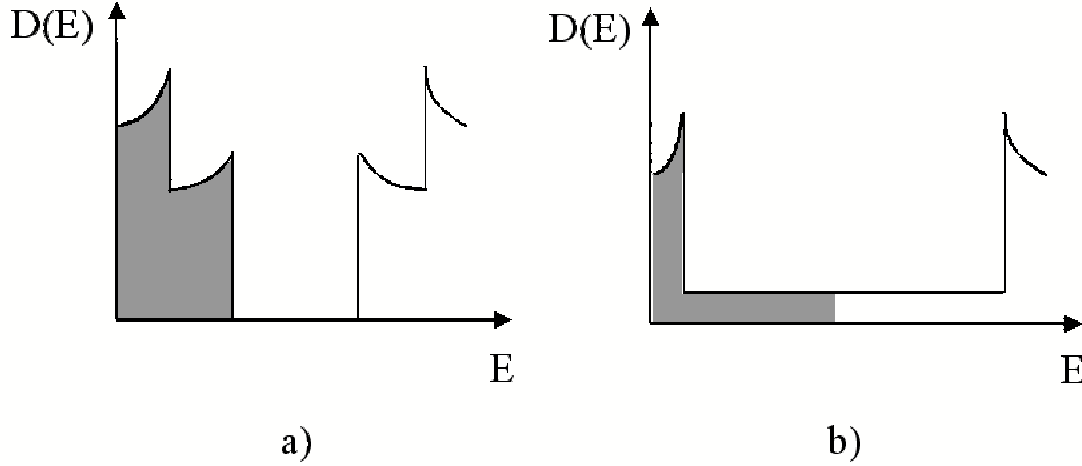


FIG. 1.4.13 – Schéma de la densité d'états d'un nanotube a) semi-conducteur, b) métallique.

gularités sont appelées singularités de Van-Hove. On remarque aussi que pour les nanotubes semi-conducteurs, la densité d'états est nulle au niveau de Fermi, alors que pour le nanotube métallique, la densité d'états ne s'annule pas au niveau de Fermi. L'espacement en énergie au niveau de la première paire de singularités de Van-Hove est de l'ordre de  $0,5 - 0,8$  eV pour un nanotube semi-conducteur et de  $1,5$  eV pour un nanotube métallique, pour des diamètres compris entre  $1$  et  $1,5$  nm environ.

Un autre résultat important est la dépendance des énergies des différentes transitions en fonction du diamètre " $d_t$ " pour un nanotube semi-conducteur [35] [54]. Nous avons donné l'expression de la dispersion du graphite dans la partie 1.4.1. Dans ce calcul, seule l'interaction entre premiers voisins est prise en compte et l'intégrale de recouvrement  $s$  est prise égale à zéro ( $s = 0$ ). Au niveau du point K de la zone de Brillouin, la dispersion du graphite peut être considérée comme linéaire [50, 55] :

$$E_{g2D}(k) \simeq \pm \frac{3}{2} \gamma_0 k a_{c-c}$$

Où  $a_{c-c}$  est la distance entre deux atomes de carbone voisins dans la feuille de graphène.

D'autre part, nous avons vu que d'une façon générale, la dispersion d'un nanotube s'écrit :

$$E_\mu(k) = E_{g2D}(k) \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + \mu \vec{K}_1$$



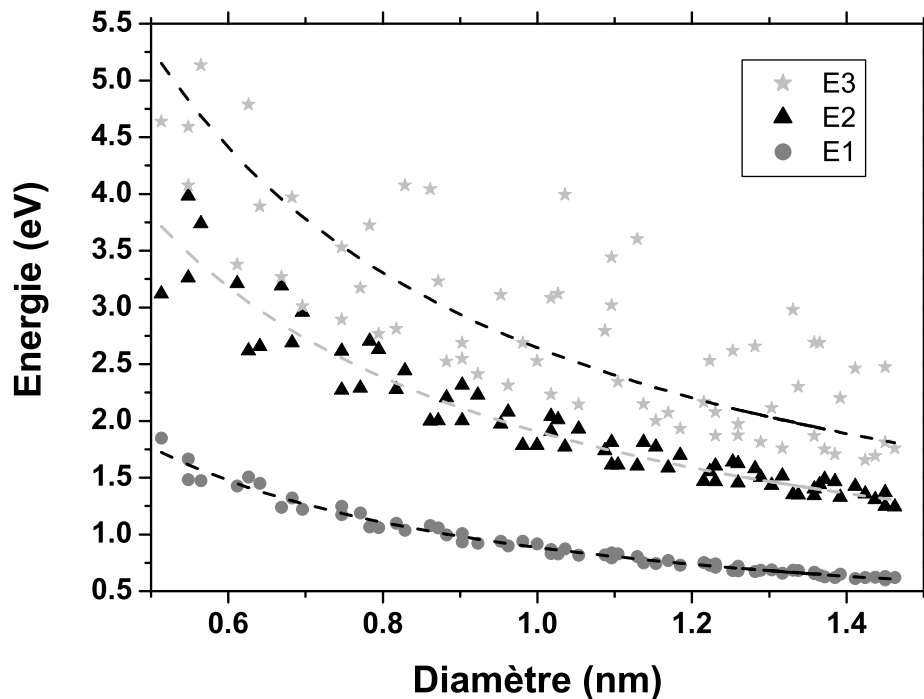


FIG. 1.4.14 – Calcul de type liaisons fortes des énergies des trois premières transitions en fonction du diamètre pour les nanotubes semi-conducteurs. Le calcul tient compte de l'interaction entre les premiers, seconds, et troisièmes voisins ainsi que des intégrales de recouvrement, d'après la référence [53]. Les pointillés représentent les ajustements de  $E_1$ ,  $E_2$  et  $E_3$  par une loi en  $1/d$ .

En tenant compte du fait qu'on se trouve autour du point  $k = 0$ , on trouve pour un nanotube semi-conducteur :

$$E_{gap} = \frac{2\gamma_0 a_{c-c}}{d_t}$$

Où  $a_{c-c}$  est la distance C-C entre premiers voisins (0.142 nm),  $\gamma_0$  est l'énergie d'interaction entre premiers voisins. On peut généraliser le calcul aux autres transitions :

$$E_z = z \frac{2\gamma_0 a_{c-c}}{d_t}$$

Où  $z$  est un entier positif et correspond à la transition entre la " $z^{ieme}$ " paire de singularité de Van-Hove ( $E_{gap}$  correspond à  $z = 1$ ).

Cependant, on observe expérimentalement des déviations de cette loi reliant l'énergie du gap au diamètre du nanotube [56, 57]. Ces écarts sont attribués à

des effets de courbure [53, 56, 58, 59] et à l'approximation faite de ne considérer que les premiers voisins dans ce calcul de type liaisons fortes [60]. Il est possible d'effectuer des calculs plus précis en prenant en compte ces effets [53, 60]. Dans ce calcul, on tient compte de l'interaction entre premiers, seconds et troisièmes voisins ainsi que des intégrales de recouvrement [60]. Les résultats sont tracés sur la figure 1.4.14. Sur cette figure, on observe que la loi en  $1/d$  fonctionne bien pour la première transition des nanotubes semi-conducteurs, tant que le diamètre est supérieur à  $\sim 0,9$  nm. En revanche, on observe qu'elle ne fonctionne pas pour les deuxièmes et troisièmes transitions.

## 1.5 Propriétés optiques

Dans cette partie, nous allons aborder d'une façon générale les propriétés optiques des nanotubes de carbone mono-paroi. Nous nous concentrerons tout d'abord sur l'absorption optique et les règles de sélection. Ensuite, nous donnerons quelques résultats sur les plasmons dans les nanotubes de carbone mono-paroi.

### 1.5.1 Absorption et règles de sélection

Dans cette sous-partie, nous nous intéressons aux propriétés optiques linéaires que nous pouvons déduire de l'étude des propriétés électroniques. Nous présentons quelques résultats sur l'absorption optique des nanotubes de carbone mono-paroi, ainsi que celle de cordes de nanotubes. Nous donnons l'expression de la densité d'états conjointe ainsi que les règles de sélection des transitions inter-bandes et nous examinons le rôle de l'état de polarisation du champ électrique incident.

#### Densité d'états conjointe

D'une façon générale, la densité d'états conjointe est reliée à la dispersion par la relation suivante :

$$D_{Joint}(E_{c-v}) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_k}{|\nabla_k(E_{c-v})|}$$

Où  $E_{c-v} = E_c - E_v$  et  $S_k$  représente la surface  $E_{c-v}(k) = \text{constante}$ . La densité d'états conjointe à une énergie  $E_{c-v}$  représente la somme de toutes les transitions possibles d'énergie  $E_{c-v}$ . Pour un nanotube, la densité d'états conjointe s'écrit de la manière suivante [61] :

$$D_{Joint}(\omega) = \sum_{\mu} \int_{pzb} \frac{dk}{2\pi} \frac{\Gamma}{[\omega - 2E^c(\mu, k)]^2 + \Gamma^2}$$

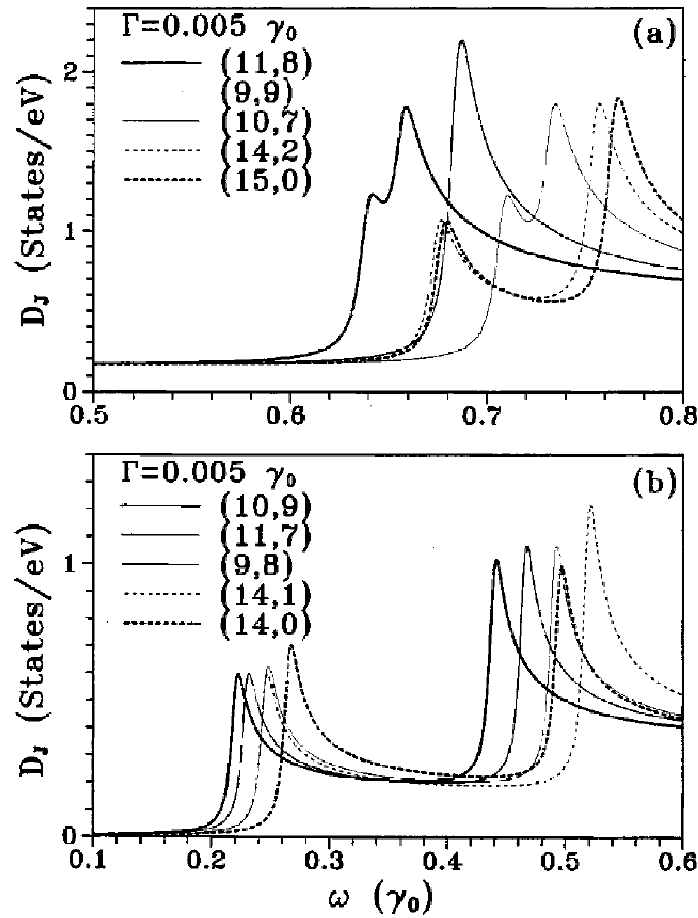


FIG. 1.5.15 – Densité d'états conjointe pour a) des nanotubes métalliques, b) des nanotubes semi-conducteurs, avec  $\Gamma = 0,005\gamma_0$  [61]. L'axe des abscisses représente la fréquence exprimée en multiple de  $\gamma_0$ . ( $\gamma_0$  est l'énergie d'interaction entre premiers voisins et vaut  $\sim 3\text{eV}$ ).

Pour modéliser la durée de vie finie des états électroniques, on introduit pour chaque état un élargissement effectif de largeur  $\Gamma$  et de forme Lorentzienne [61]. Pour obtenir la densité d'états conjointe, on somme sur tous les états électroniques ( $J$ ) et on intègre sur la première zone de Brillouin (pzb). Les densités d'états conjointes sont représentées pour différents nanotubes métalliques et différents nanotubes semi-conducteurs sur la figure 1.5.15.

Tout d'abord, on remarque que pour les nanotubes métalliques, la densité d'états conjointe n'est pas nulle à basse énergie (en dessous de la transition entre la première paire de singularités de Van-Hove) alors qu'elle s'annule pour les semi-conducteurs. D'autre part, on voit sur la figure 1.5.15 que la première transition des nanotubes métalliques est à plus haute énergie que celle des nanotubes

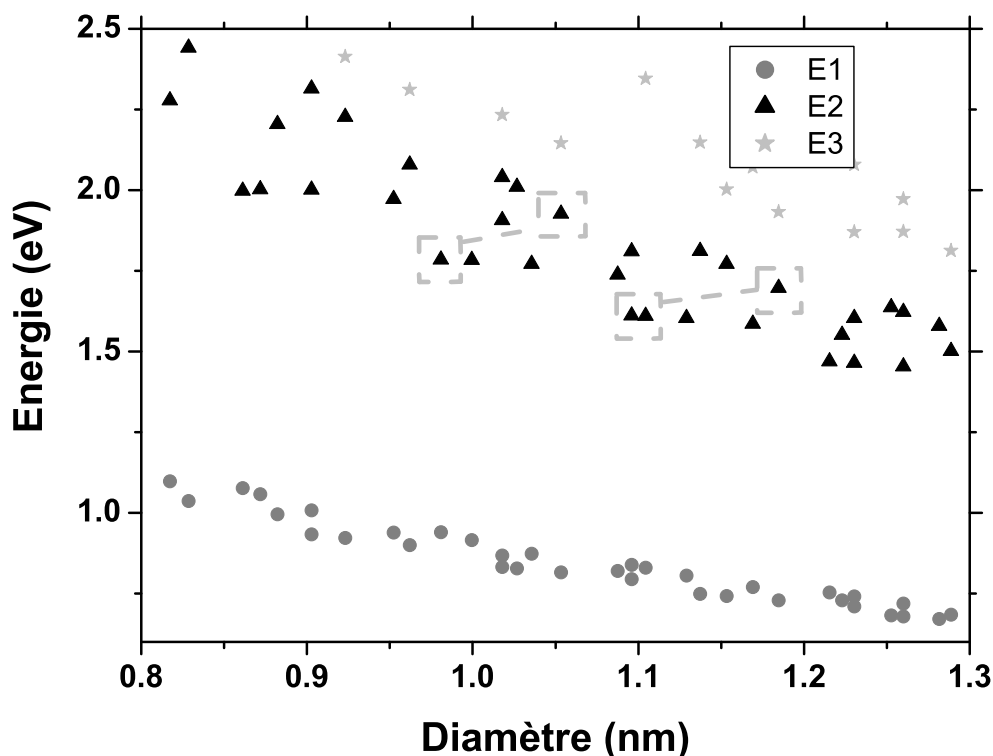


FIG. 1.5.16 – Calcul de type liaisons fortes des énergies des trois premières transitions en fonction du diamètre pour les nanotubes semi-conducteurs. Les rectangles en pointillés montrent des exemples pour lesquels que la loi  $E_2 \propto 1/d$  n'est pas vérifiée. Dans ce calcul, on tient compte de l'interaction entre premiers, seconds et troisième voisins, ainsi que des intégrales de recouvrement [53].

semi-conducteurs. La spectroscopie d'absorption permet donc de distinguer les nanotubes métalliques des nanotubes semi-conducteurs. De plus, comme nous le disions dans la partie 1.4.2, la position de la transition entre la première paire de singularités de Van-Hove (appelée aussi gap) est différente pour des nanotubes ayant un diamètre différent. D'une façon générale, plus un nanotube a un grand diamètre, plus son gap est à basse énergie. En revanche, on voit que cette relation en  $1/d$  des transitions dans les nanotubes semi-conducteurs n'est plus valable pour la deuxième transition. En effet, le nanotube  $(14, 1)$  ( $d = 1, 13$  nm) a un diamètre plus grand que le nanotube  $(14, 0)$  ( $d = 1, 09$  nm). La première transition du nanotube  $(14, 1)$  est bien à plus basse énergie que celle du nanotube  $(14, 0)$ . Mais, la deuxième transition du nanotube  $(14, 1)$  est quant à elle à plus haute énergie que la deuxième transition du nanotube  $(14, 0)$ . La figure 1.5.16

montre que pour la première transition, la loi  $E \propto 1/d$  est bien vérifiée, même si pour des diamètres inférieurs à 0,9 nm, on observe quelques anomalies. En revanche, comme nous le faisons remarquer plus haut, cette loi n'est pas vérifiée pour la deuxième transition et encore moins pour la troisième. En effet, on observe par exemple (rectangles en pointillés sur la figure 1.5.16) qu'un nanotube ayant un diamètre  $d = 1,18$  nm peut avoir sa deuxième transition à plus haute énergie qu'un nanotube de diamètre  $d = 1,09$  nm (1,69 eV pour 1,6 eV). Cette remarque prendra toute son importance lorsqu'il s'agira d'analyser les spectres d'excitation de la photoluminescence afin de pouvoir éventuellement relier une raie de photoluminescence à un nanotube précis.

### Absorption

L'absorption est directement reliée à la densité d'états conjointe. Elle s'écrit de la manière suivante dans l'approximation dipolaire électrique :

$$\begin{aligned}
 A(\omega) &= \sum_{\mu, \mu'} \int_{pzb} \frac{dk}{2\pi} \\
 &\times \frac{|\langle \Psi^c(\mu', k) | \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}}{m_e} | \Psi^v(\mu, k) \rangle|^2}{\omega_{vc}^2(\mu', \mu, k)} \\
 &\times \left( \frac{\Gamma}{[\omega - \omega_{vc}(\mu', \mu, k)]^2 + \Gamma^2} - \frac{\Gamma}{[\omega + \omega_{vc}(\mu', \mu, k)]^2 + \Gamma^2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{61}$$

$\Gamma$  représente la largeur homogène effective des états,  $\Psi^c$  et  $\Psi^v$  sont respectivement les fonctions d'ondes des bandes de conduction et de valence,  $\omega_{vc}(\mu', \mu, k) = E^c(\mu', k) - E^v(\mu, k)$  (voir 1.4.1), et enfin,  $\hbar\omega$  est l'énergie de l'onde incidente. L'élément de matrice :

$$|\langle \Psi^c(\mu', k) | \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{P}}{m_e} | \Psi^v(\mu, k) \rangle|^2$$

représente la force d'oscillateur de la transition entre la bande de valence de nombre quantique  $\mu$  et la bande de conduction de nombre quantique  $\mu'$ .

### Règles de sélection

Les règles de sélection se déduisent du calcul de cet élément de matrice (voir référence [62]). Les différentes transitions possibles sont énumérées sur la figure 1.5.17. La première règle de sélection est  $\Delta k = 0$ , ce qui provient du fait que dans l'approximation des grandes longueurs d'onde, l'impulsion du photon est

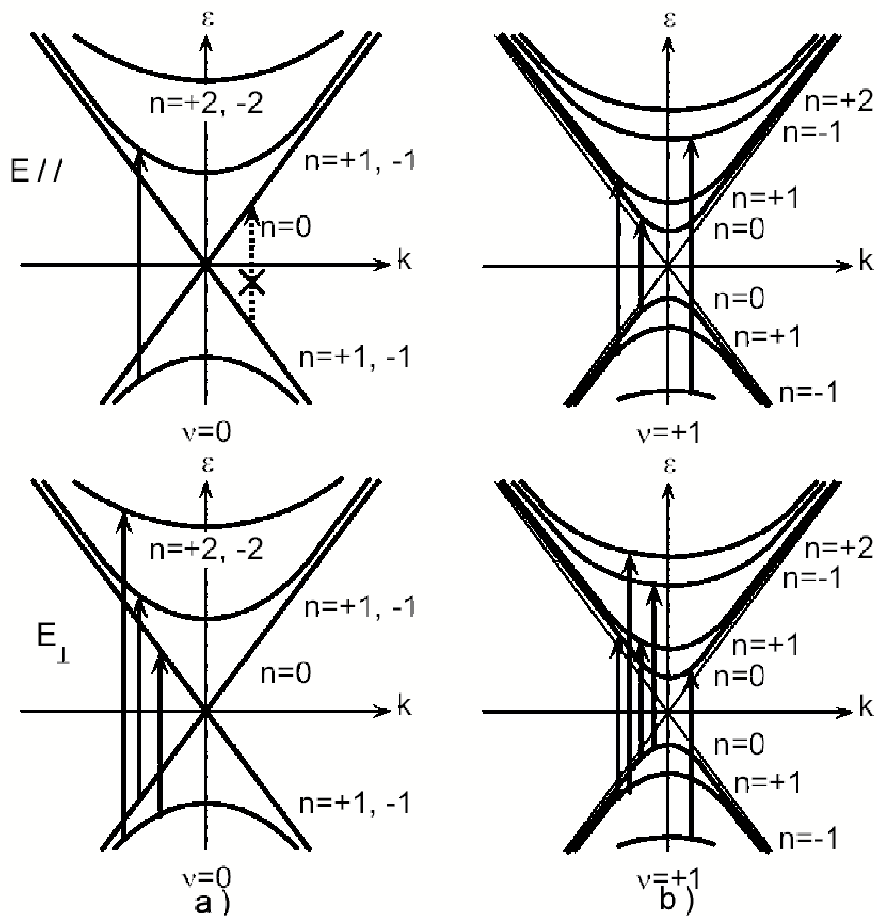


FIG. 1.5.17 – Règles de sélection pour les nanotubes a) métalliques, b) semi-conducteurs. Les transitions autorisées pour un champ  $E_{//}$  sont représentées sur la partie haute de la figure; les transitions autorisées pour un champ  $E_{\perp}$  sont représentées sur la partie basse de la figure [63].  $n$  est le nombre quantique

négligeable devant  $\hbar/a$ . Les autres règles de sélection dépendent de la polarisation du champ électrique. En effet, pour un champ électrique polarisé selon l'axe du nanotube, les transitions ne peuvent s'effectuer qu'entre bandes de même nombre quantique ( $\Delta\mu = 0$ ). Dans l'autre cas, lorsque le champ électrique est polarisé perpendiculairement à l'axe du tube, les transitions s'effectuent entre sous-bandes qui satisfont  $\Delta\mu = \pm 1$ . Cependant, il y a alors un fort effet de dépolarisation [63]. Cet effet de dépolarisation peut être vu comme un effet d'écrantage. Cela revient à dire que la contribution de la composante perpendiculaire du champ électrique à l'absorption s'annule en transférant son intensité au plasmon inter-bandes [63].

## Calculs des spectres d'absorption

Les échantillons de nanotubes n'ont pas un diamètre unique ni une chiralité unique (voir 1.2). Il faut donc tenir compte de la distribution en diamètre et en chiralité de l'échantillon pour pouvoir reproduire les spectres d'absorption expérimentaux. Pour ce faire, les théoriciens calculent le spectre d'absorption d'une corde contenant différents nanotubes [53,61]. Ces calculs se font en prenant

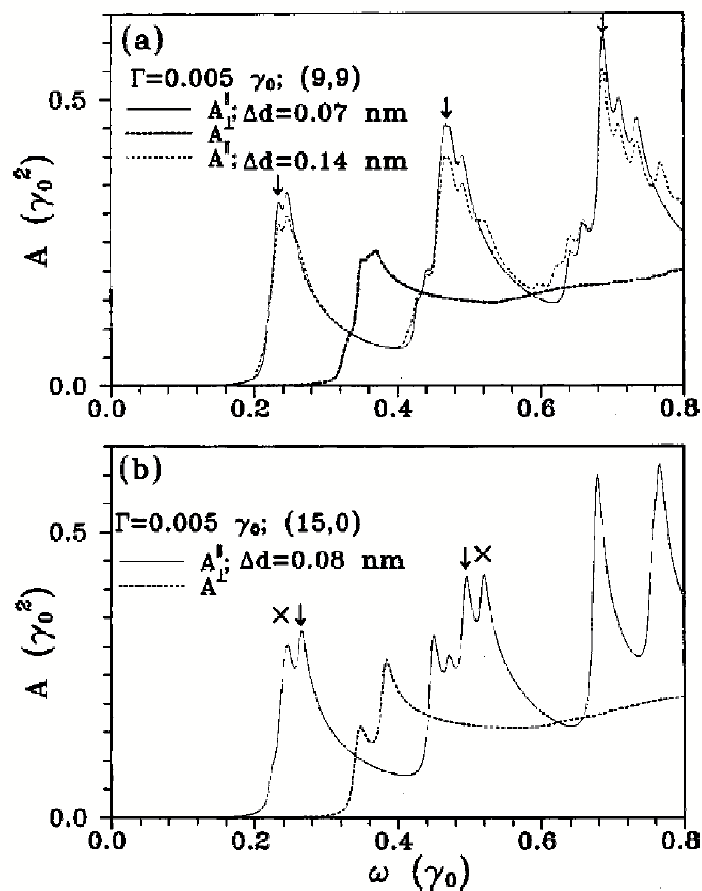


FIG. 1.5.18 – Spectre d'absorption calculé pour une corde a) (9, 9) proche de la chiralité "chaise", b) (15, 0) proche de la chiralité "zig-zag" [61].

en compte une distribution de diamètre Lorentzienne et en négligeant une éventuelle interaction entre les nanotubes au sein d'une même corde. La figure 1.5.18 montre deux spectres d'absorption de cordes de nanotubes pour des chiralités proches de la chiralité "chaise" (9, 9), ou proches de la chiralité "zig-zag" (15, 0). Cela signifie que le nanotube "central" de la corde est soit le nanotube (9, 9), soit le nanotube (15, 0). Cela ne signifie en aucun cas que tous les nanotubes de cette corde sont métalliques (ce qu'on pourrait croire puisque le nanotube (15, 0) est métallique).

Tout d'abord, la contribution de la composante parallèle du champ électrique donne trois raies principales centrées autour de  $0,24\gamma_0$ ,  $0,48\gamma_0$  et  $0,72\gamma_0$ . Les deux raies à basse énergie correspondent aux transitions entre les deux premières paires de singularités de Van-Hove dans les nanotubes semi-conducteurs et la troisième raie correspond à la première transition dans les nanotubes métalliques. De plus, la raie à basse énergie présente deux sous-structures plus ou moins marquées selon les cas. Ces sous-structures sont attribuées à des classes de chiralité (un couple  $(n, m)$ ) différentes. Cependant, ce calcul est fait pour une corde contenant une dizaine de nanotubes. On ne distingue donc pas la contribution de chaque nanotube. Les sous-structures dans le spectre calculé correspondent donc bien à la contribution de plusieurs classes de nanotubes. D'autre part, les nanotubes centraux des cordes étant voisins (1,17 nm pour le  $(15, 0)$ , 1,22 nm pour le  $(9, 9)$ ), les raies principales ont bien des positions voisines. Nous verrons au chapitre 3 que ces observations tirées des calculs se retrouvent bien dans les spectres expérimentaux.

### 1.5.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un outil de caractérisation des nanotubes de carbone [37, 64–69]. Elle permet entre autre de déterminer le diamètre des nanotubes présents dans un échantillon [37].

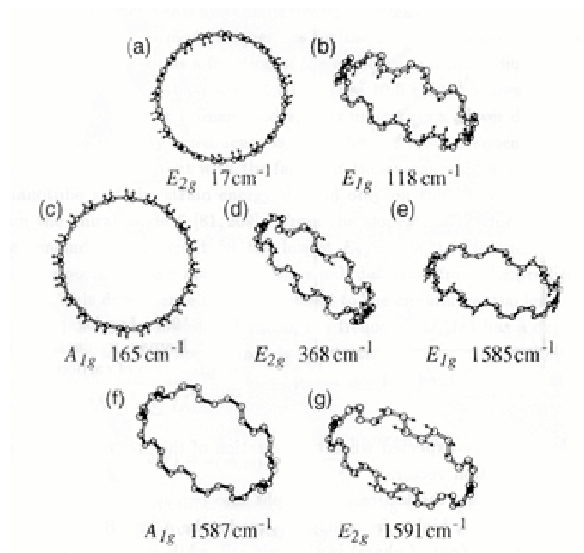


FIG. 1.5.19 – Schéma des différents modes de phonons pour un nanotube  $(10, 10)$ .

Les modes Raman les plus intenses sont les modes "RBM" (Radial Breathing Mode) et "TM" (Tangential Mode). Les modes "RBM" sont des modes dits de "respiration" dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanotube, tandis que les



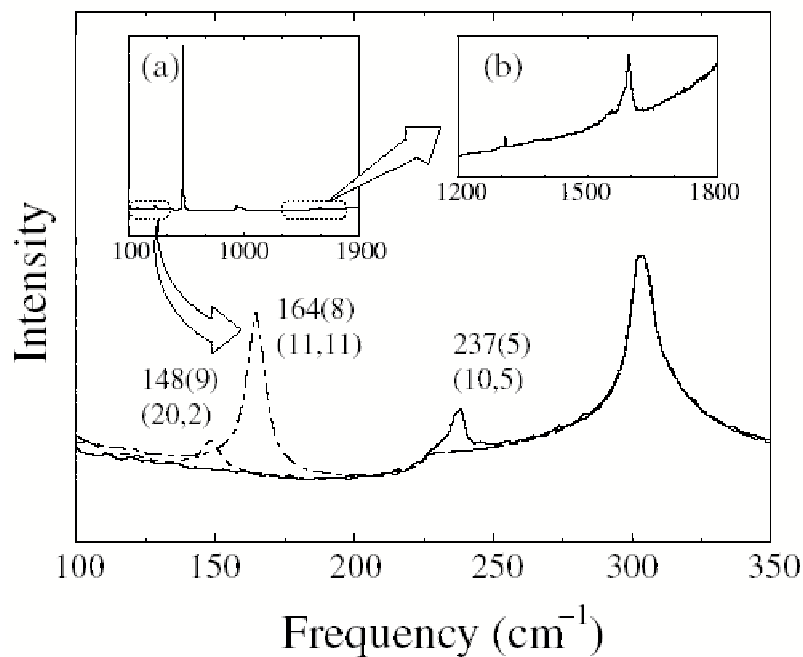


FIG. 1.5.20 – Spectre Raman d'un échantillon de nanotubes dans la région des modes "RBM", tiré de la référence [37]. Insert gauche (a) : spectre Raman de 100  $\text{cm}^{-1}$  à 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Insert droit (b) : agrandissement sur la zone des modes "TM". Les pics à 303  $\text{cm}^{-1}$ , 521  $\text{cm}^{-1}$  et 963  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques du substrat en silicium sur lequel les nanotubes sont déposés.

modes "TM" correspondent à une vibration dont la direction est tangente à la surface du nanotube. La figure 1.5.19 représente les différents modes de phonons actifs en Raman pour un nanotube (10, 10). Les modes autour de 17  $\text{cm}^{-1}$  ne sont pas observés car leur énergie est trop peu différente de l'énergie du laser, et la détection ne peut distinguer la lumière diffusée élastiquement (diffusion Rayleigh) du signal Raman. Les modes "RBM" sont situés autour de 200  $\text{cm}^{-1}$  et les modes "TM" sont situés autour de 1600  $\text{cm}^{-1}$ . L'étude des modes "RBM" permet d'identifier le diamètre d'un nanotube. En effet, la fréquence  $\nu_{RBM}$  suit une loi en  $1/d_t$  :

$$\nu_{RBM} \simeq \frac{\alpha}{d_t}$$

En accordant l'énergie du laser sur une transition de la classe de nanotube considérée, le signal Raman de cette dernière est fortement augmenté (spectroscopie Raman résonante). Cela permet de relier une transition (la transition  $S_2$  ou  $M_1$  dans la plupart des études) à une fréquence  $\nu_{RBM}$ , et ainsi de déterminer les différents nanotubes présents dans l'échantillon [37].

La figure 1.5.20 illustre la dépendance de la fréquence  $\nu_{RBM}$  en fonction du diamètre. Sur cette figure, Joriot *et al* présentent la réponse de leur échantillon

de nanotubes à trois endroits différents de l'échantillon. Pour chaque position, ils n'observent qu'un seul mode "RBM". N'ayant pas la possibilité d'accorder l'énergie du laser, Joriot *et al* analysent leurs données en comparant les intensités des différents modes "RBM". Les auteurs trouvent ainsi un paramètre  $\alpha = 248$  et montrent la présence de 17 classes de nanotubes différentes dans leur échantillon. Il faut cependant noter que le coefficient  $\alpha$  est un paramètre empirique et qu'on trouve différentes valeurs dans la littérature allant de 165 [46] à 223,5 [57].

La spectroscopie Raman ne permet donc pas d'identifier de façon univoque les nanotubes présents dans un échantillon. Cependant, nous verrons dans le chapitre 3 que la combinaison des données de spectroscopie Raman avec celles issues d'autres techniques expérimentales permet cette identification.

### 1.5.3 Plasmons dans les nanotubes de carbone mono-paroi

A la différence des transitions optiques à une particule, un plasmon est une excitation collective des électrons. Dans un milieu massif, c'est une oscillation longitudinale. Il ne peut donc pas y avoir de couplage dipolaire électrique avec la lumière : on les étudie à l'aide de la spectroscopie électronique par perte d'énergie (EELS). Cependant, lorsque la taille de l'objet d'étude est inférieure à la longueur d'onde (nano-objets par exemple), il y a un mouvement en phase de la densité de charge et une accumulation de charges au niveau de la surface qui crée un dipôle électrique  $\vec{p}$ . Le plasmon est alors appelé plasmon de surface et peut se coupler à la lumière. La répartition de charge au niveau de la surface de l'objet étudié n'est pas en équilibre mécanique. Elle oscille autour de la position  $\langle \vec{p} \rangle = 0$ . Si l'excitation électromagnétique se fait à la fréquence propre  $\omega_p$  des oscillations, on observe alors une résonance plasmon qui correspond à une forte augmentation de l'absorption à cette fréquence.

Pour un objet nanométrique de forme sphérique, la position de la résonance plasmon de surface est donnée par l'équation :

$$\epsilon_1(\omega_p) + 2\epsilon_m = 0$$

Où  $\epsilon_1(\omega_p)$  est la partie réelle de la constante diélectrique de l'objet et où  $\epsilon_m$  est la constante diélectrique de son environnement.

Les nanotubes de carbone possèdent différents types de plasmons. Les expériences de spectroscopie électronique par perte d'énergie montrent l'existence de plasmons  $-\pi$  le long de l'axe du nanotube [34] et de plasmons  $-\pi$  de surface [70] (la dénomination plasmons  $-\pi$  venant du fait que ce sont les électrons des orbitales  $\pi$  qui entrent en jeu dans ces phénomènes). Notons que des plasmons mettant en jeu les électrons des orbitales  $\sigma$  existent à beaucoup plus haute énergie ( $\sim 20$  eV)

### Plasmons selon l'axe du nanotube

On considère un champ électromagnétique polarisé le long de l'axe du nanotube. Les transitions permises se font alors entre bandes de même nombre quantique (figure :1.5.17). Pour un nanotube de carbone mono-paroi, la partie réelle de la constante diélectrique relative est donnée par [71] :

$$\epsilon_1 = 1 - \text{Re} \left[ \frac{8\pi e^2}{\epsilon_0 d_t^2} \sum_{\mu} \int_{pzb} \frac{dk}{2\pi} \frac{|\langle \Psi^c(\mu, k) | \frac{P}{m_e} | \Psi^v(\mu, k) \rangle|^2}{\omega_{vc}(\mu, k)} \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{1}{\omega - \omega_{vc}(\mu, k) + i\Gamma} - \frac{1}{\omega + \omega_{vc}(\mu, k) + i\Gamma} \right\} \right]$$

Avec  $e$  la charge de l'électron,  $m_e$  sa masse,  $d_t$  le diamètre du nanotube,  $\Gamma$  l'élargissement des niveaux, et  $\omega_{vc}(\mu, k) = 2E^c(\mu, k)$ .

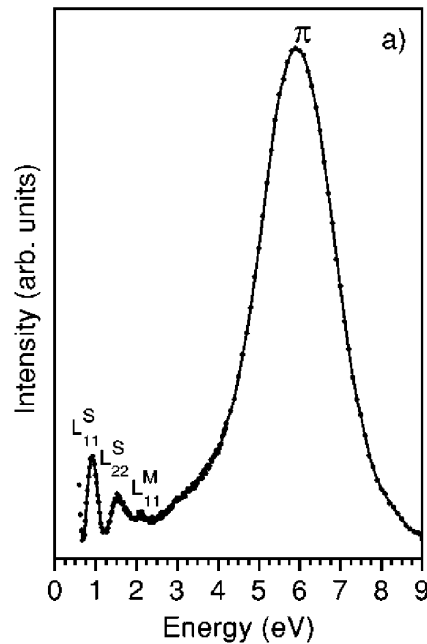


FIG. 1.5.21 – Spectre *EELS* d'un ensemble de nanotubes de carbone [72].

Le nanotube possède plusieurs plasmons, mais on peut montrer que **celui à  $2\gamma_0$  est le plasmon prépondérant et ce quel que soit le nanotube** [71]. En effet, la "force" du plasmon est donnée par :

$$\left| \frac{\partial^2 \epsilon_1(\omega)}{\partial \omega^2} \right| = \frac{m^*}{\omega_p^3}$$

avec  $m^*$  la masse effective de la bande correspondante [71].

Le plasmon à  $2\gamma_0$  correspond au changement de signe de courbure de bande, et donc correspond à la masse effective la plus grande [71]. Tous les nanotubes de carbone mono-paroi possèdent ce plasmon à  $2\gamma_0$ . Lorsqu'on étudie les plasmons d'un ensemble de nanotubes de carbone mono-paroi par spectroscopie de perte d'énergie, on observe une résonance très large centrée autour de  $2\gamma_0$  (figure 1.5.21) [72].

### Plasmon de surface

Les nanotubes de carbone étant de taille nanométrique, les électrons des orbitales  $\pi$  participent également à des plasmons de surface qui correspondent à des oscillations perpendiculaires à l'axe du nanotube [73].

Un nanotube de carbone peut être représenté par un cylindre. Dans un modèle simple, l'échantillon peut être représenté par un ensemble de nanotubes multiparois alignés, dont on étudie la constante diélectrique [74, 75]. Le nanotube est décrit comme un cylindre de rayon extérieur  $R$  et de rayon intérieur  $r$ . On pose  $\rho = r/R$ . La condition de la résonance plasmon est comprise entre les deux situations extrêmes où  $\rho = 0$  (tube plein) et  $\rho = 1$  (tube "creux", paroi infiniment mince) [74, 75] :

$$\begin{aligned}\epsilon_1(\Omega_p) + \epsilon_m &= 0 \text{ pour } \rho = 0 \\ \epsilon_1(\Omega_p) &= 0 \text{ pour } \rho = 1\end{aligned}$$

La situation  $\rho = 1$  pourrait être la plus proche de la nôtre (nanotube mono-paroi), mais elle n'a pas de sens car à l'échelle de  $d_t \sim 1$  nm, l'extension des fonctions d'onde  $\pi$  (de l'ordre de quelques Angström) n'est pas négligeable. La réalité est certainement à mi-chemin entre les deux situations extrêmes décrites plus haut et fait intervenir  $\epsilon_m$  la constante diélectrique de l'environnement (voir chapitre 2). De plus, les spectres calculés dans la référence [75] montrent que la résonance plasmon la plus proche de celle que nous mesurons (voir chapitre 2) correspond à la situation  $\rho = 0,8$ .

Nous utiliserons donc une condition  $\epsilon_1(\Omega_p) = f(\epsilon_m)$  ne dépendant que de l'environnement. Nous ne pourrions donc faire qu'une description semi-quantitative de la résonance plasmon de surface (voir chapitre 3 et 4).

## 1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé quelques exemples de méthodes de synthèse des nanotubes de carbone en nous attachant à faire ressortir les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. Nous avons aussi étudié la structure des nanotubes de carbone mono-paroi, dans l'espace réel ainsi que dans l'espace

réciproque. Ceci nous a permis de donner les principaux résultats concernant leur structure électronique. Par exemple, nous avons pu expliciter la condition selon laquelle un nanotube est soit métallique, soit semi-conducteur. Enfin, nous avons donné quelques éléments théoriques sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone. Nous avons notamment énoncé les règles de sélection pour les transitions optiques et expliqué la présence d'un plasmon de surface.



# Chapitre 2

## Préparation des échantillons et protocoles expérimentaux

### 2.1 Introduction

Afin d'étudier les propriétés optiques des nanotubes de carbone, nous avons utilisé différentes techniques. Nous avons réalisé des expériences de spectroscopie d'absorption, de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence, et enfin des expériences résolues en temps de type pompe-sonde. Nous détaillerons dans ce chapitre les différents montages expérimentaux employés. D'autre part, nous examinerons la méthode de purification que nous avons utilisée pour obtenir uniquement des nanotubes de carbone mono-paroi à partir du matériau brut. Nous verrons aussi dans ce chapitre comment il est possible d'isoler les nanotubes les uns des autres en effectuant des mises en suspension élaborées ou en les incluant dans une matrice polymère, ces protocoles expérimentaux ouvrant la voie à la synthèse d'échantillons sur lesquels il est possible d'observer un signal de photoluminescence.

### 2.2 Dispositifs expérimentaux

#### 2.2.1 Introduction

Pour étudier les propriétés optiques des nanotubes de carbone, nous avons été amenés à utiliser plusieurs techniques expérimentales. Tout d'abord, la technique de spectroscopie d'absorption a été utilisée dans un but de caractérisation des échantillons de nanotubes. Puis, nous avons mis en oeuvre un montage de spectroscopie de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence afin d'étudier les propriétés d'émission de lumière des nanotubes. La dynamique ultra-rapide des porteurs de charge dans les nanotubes de carbone a été étudiée à

l'aide d'un montage de type pompe-sonde. Enfin, la plupart de ces expériences ont été réalisées aussi bien à température ambiante qu'à basse température (4K) en utilisant les techniques de cryogénie à l'hélium liquide.

### 2.2.2 Cryogénie

Pour étudier les propriétés optiques des nanotubes de carbone à basse température, nous avons utilisé deux types de cryostats. Un cryostat à température variable, fabriqué dans les ateliers du laboratoire, dans lequel l'échantillon est plongé dans un bain d'hélium gazeux. La température est ajustée en réglant d'une part le flux d'hélium gazeux et d'autre part l'intensité du courant électrique circulant dans une résistance chauffante placée sur le porte-échantillon. Le bain d'hélium est isolé de l'extérieur par le vide réalisé entre deux queues cylindriques en verre, ce qui permet un accès optique à  $180^\circ$  sur l'échantillon. Le deuxième type de cryostat est un cryostat à bain d'hélium, pour lequel l'échantillon baigne dans l'hélium super-fluide (2K). La super-fluidité de l'hélium est atteinte en pompant l'enceinte dans laquelle se trouve l'échantillon. Le bain d'hélium super-fluide est là aussi isolé de l'extérieur par le vide réalisé entre deux queues cylindriques en verre.

### 2.2.3 Spectroscopie d'absorption

Afin de caractériser les échantillons de nanotubes que nous avons préparés, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption, en ayant le plus souvent recours à un spectrophotomètre commercial (figure 2.2.1). Celui-ci possède deux sources ainsi que deux détecteurs afin de pouvoir travailler sur une grande gamme d'énergie (de 6,5 eV à 0,5 eV). Il s'agit d'un spectrophotomètre double-voie de marque Perkin-Elmer (model UV/VIS/NIR lambda 900). Sur une des voies, on place l'échantillon à étudier et l'autre voie sert de référence, on y place par exemple un substrat identique à celui de l'échantillon, une cuve contenant le même solvant etc... Ce système permet d'obtenir des spectres corrigés des variations extrinsèques de transmission : réponse spectrale des sources, des détecteurs, fluctuations temporelles de l'intensité des sources etc... Le tout est contrôlé à l'aide d'un ordinateur.

D'autre part, pour effectuer des spectres d'absorption à basse température, nous avons réalisé un montage de spectroscopie d'absorption en reprenant le principe du spectrophotomètre double-voie, mais permettant d'insérer un cryostat sur la voie où est placé l'échantillon, ce qui est impossible dans le spectrophotomètre commercial.



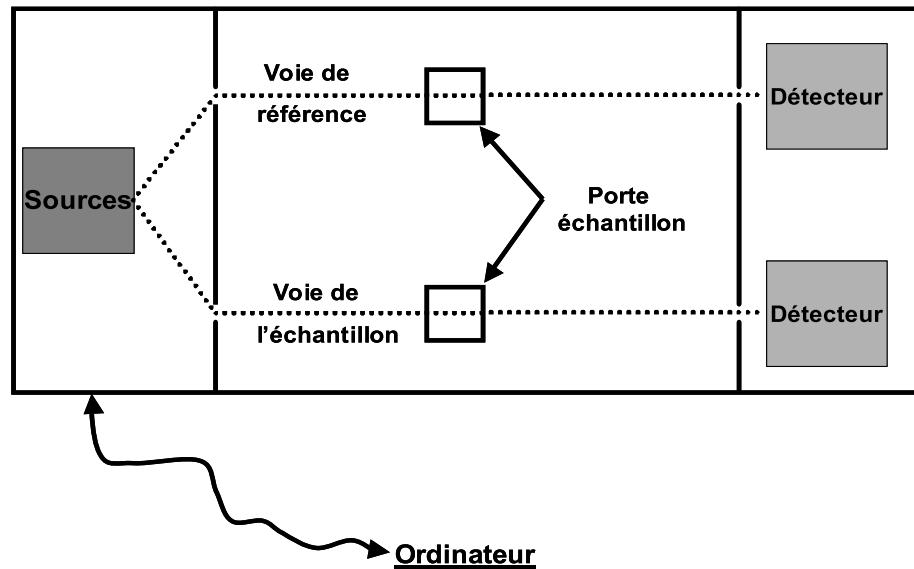


FIG. 2.2.1 – Schéma de principe d'un spectrophotomètre double faisceau.

#### 2.2.4 Photoluminescence et excitation de la photoluminescence

Dans cette partie, nous allons rappeler rapidement le principe du phénomène de photoluminescence. Ensuite, nous décrirons le montage expérimental que nous avons utilisé pour réaliser nos expériences.

##### Principe du phénomène de photoluminescence

Considérons un schéma de principe à trois niveaux  $|0\rangle$ ,  $|1\rangle$ ,  $|2\rangle$  (figure 2.2.2). Un faisceau de lumière intense, accordé avec la transition  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ , excite le système. Des électrons sont alors promus sur le niveau  $|2\rangle$ . Ces électrons relaxent jusqu'au niveau  $|1\rangle$ . Enfin, ces électrons retournent vers le niveau  $|0\rangle$  en émettant un photon d'énergie égale à la différence d'énergie entre les niveaux  $|1\rangle$  et  $|0\rangle$ . On observe alors une émission de lumière, appelée photoluminescence, à une énergie plus basse que l'énergie de l'onde excitatrice. Il est possible que les électrons retournent directement du niveau  $|2\rangle$  vers le niveau  $|0\rangle$  en émettant des photons d'énergie égale à celle de la transition  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$ . Cependant, il est impossible d'observer ce phénomène dans notre configuration car le détecteur ne peut pas distinguer la contribution de la luminescence de celle de la diffusion de pompe.

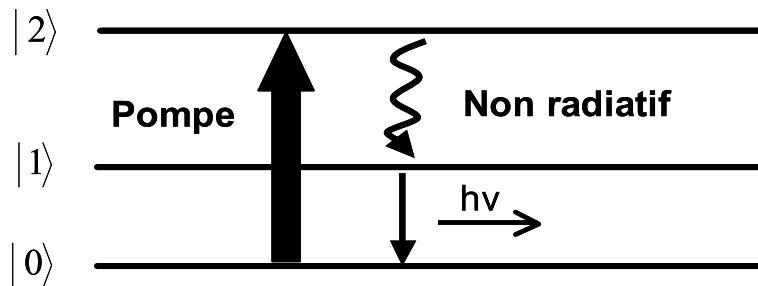


FIG. 2.2.2 – Schéma de principe du phénomène de photoluminescence.

### Montage expérimental

Le montage expérimental de photoluminescence est représenté sur la figure 2.2.3.

**L'excitation** optique de l'échantillon est assurée par un laser Titane :saphir continu pompé à l'aide d'un laser à argon ionisé ( $P = 12$  W). Le laser Titane :saphir fonctionne dans une gamme d'énergie allant de 1,24 eV jusqu'à 1,77 eV. L'énergie de l'excitation laser est sélectionnée en faisant tourner un filtre de Lyot placé à l'intérieur de la cavité laser. Le filtre de Lyot est une lame biréfringente dont l'orientation ne permet qu'à un nombre limité de modes longitudinaux d'avoir la polarisation imposée par la cavité. La rotation du filtre de Lyot est automatisée grâce à un moteur pas-à-pas contrôlé par ordinateur. Après avoir étalonné l'énergie d'émission du laser en fonction de la position du filtre de Lyot, il nous est possible d'exciter l'échantillon à une énergie laser donnée  $E_L$ . A la sortie du laser Titane :saphir, la puissance moyenne disponible est  $P_L \sim 1,5$  W. Suivant les besoins, on atténue le faisceau à l'aide de densités optiques (filtres neutres NG). Enfin, il nous est aussi possible d'utiliser directement le faisceau du laser à argon ionisé pour exciter l'échantillon à plus haute énergie. Ce dernier possède plusieurs raies d'émissions. La plus intense est située à 2,41 eV.

**La luminescence** est recueillie selon la normale à l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est collectée à l'aide d'un système afocal composé de deux lentilles, permettant d'optimiser le flux recueilli. La lumière collectée est ensuite analysée à l'aide d'un double spectromètre de 60 cm de focale (HRD2 Jobin Yvon) qui disperse la lumière à l'aide de réseaux de  $1200$  traits. $\text{mm}^{-1}$  blazés à 1,24 eV dans le deuxième ordre. L'ouverture des fentes d'entrée et

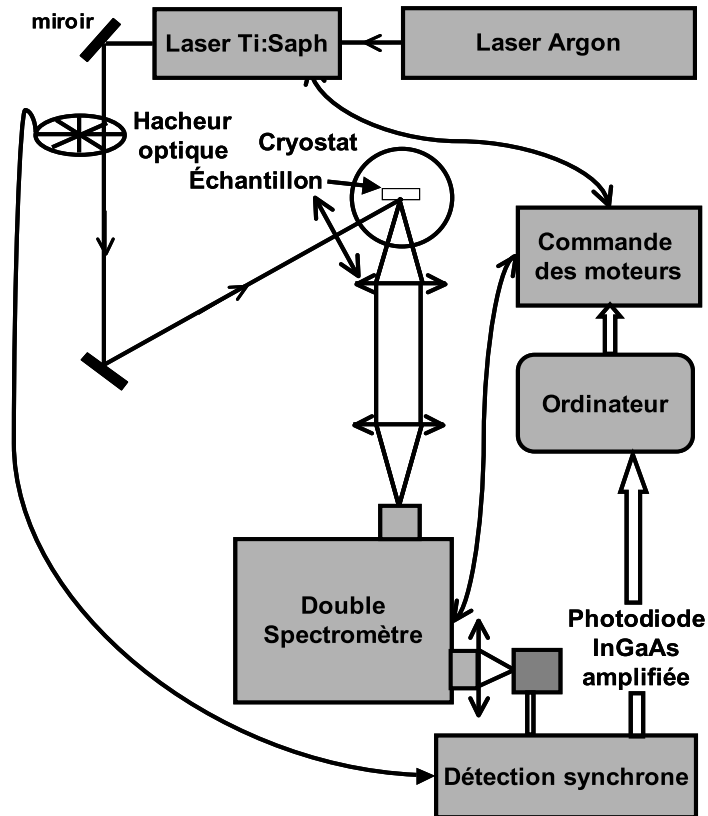


FIG. 2.2.3 – Schéma de principe d'un montage de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence.

de sortie du spectromètre est réglée en fonction de la résolution désirée et du flux disponible. Un moteur pas-à-pas contrôlé par ordinateur permet de déplacer les réseaux. Après étalonnage du spectromètre à l'aide d'une lampe spectrale, l'énergie de détection est sélectionnée automatiquement. La plupart du temps, nous avons travaillé avec les fentes du spectromètre ouvertes au maximum du fait de la faible intensité des signaux mesurés. La résolution du montage dans cette configuration est d'environ 2 meV. Le détecteur que nous utilisons est une photodiode InGaAs Hamamatsu étendue en longueur d'onde et refroidie à  $-15^{\circ}\text{C}$  par effet Peltier. Le maximum d'efficacité de détection de la photodiode est situé autour de 0,65 eV. Enfin, le courant issu de la photodiode est envoyé, après pré-amplification, vers un amplificateur à détection synchrone. Le hacheur optique module le faisceau d'excitation à une fréquence de référence  $\nu_{ref}$  de quelques

centaines de Hertz. L'amplificateur à détection synchrone permet alors d'extraire de la tension mesurée la composante à la fréquence  $\nu_{ref}$ . Ceci permet d'éliminer une partie des signaux parasites et le rapport signal sur bruit est amélioré. La sortie numérique de l'amplificateur à détection synchrone est reliée à l'ordinateur pour l'acquisition des données.

### Photoluminescence et excitation de la photoluminescence

Pour réaliser une expérience de **photoluminescence** à partir du montage décrit sur la figure 2.2.3, l'énergie d'excitation est fixée et nous faisons varier l'énergie de détection. La photoluminescence donne des informations sur la transition fondamentale.

Pour effectuer une expérience d'**excitation de la photoluminescence** (PLE), l'énergie de détection est fixée et nous faisons varier l'énergie d'excitation. La PLE s'apparente à l'absorption (si on considère qu'il n'y a pas de pertes entre les niveaux  $|2\rangle$  et  $|1\rangle$  de la figure 2.2.2). Elle donne donc des informations sur les transitions vers les niveaux excités. Elle permet de faire des études sélectives, dans le sens où elle permet d'étudier spécifiquement la façon dont sont reliés le niveau excité de la transition détectée et les niveaux de plus haute énergie, contrairement à l'absorption où l'on observe simultanément toutes les transitions possibles pour une énergie de photon donnée.

### 2.2.5 Dispositif pompe-sonde

La dynamique de relaxation des porteurs de charge dans les nanotubes se déroule sur des échelles de temps allant de la centaine de femtosecondes à quelques dizaines de picosecondes. Ces échelles de temps sont totalement inaccessibles avec les meilleurs composants électroniques. Pour atteindre une telle résolution temporelle, on peut utiliser des impulsions lumineuses ayant une durée courte devant les temps caractéristiques des phénomènes étudiés. Ces impulsions sont créées par des sources laser femtosecondes. La résolution temporelle de l'expérience (c'est à dire la durée des processus physiques les plus rapides que nous pouvons mesurer) est alors donnée par la largeur de la corrélation croisée des impulsions de pompe et de sonde.

#### Principe d'une expérience pompe-sonde

Dans une expérience pompe-sonde (figure 2.2.4), une première impulsion très intense, appelée la pompe, arrive sur l'échantillon et modifie certaines de ses propriétés de façon transitoire. Dans un deuxième temps, une impulsion de faible intensité, appelée la sonde, arrive sur l'échantillon avec un retard variable par rapport à la pompe et sonde la modification des propriétés de l'échantillon. Pour

contrôler des retards de l'ordre de la femtoseconde, on utilise la vitesse de la lumière ( $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ) afin de convertir le temps en espace. En effet, il est possible techniquement de contrôler des déplacements mécaniques de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$ . Le temps de parcours d'une impulsion lumineuse sur une telle distance correspond à une fraction de femtoseconde. Cette idée est l'idée sous-jacente à tous

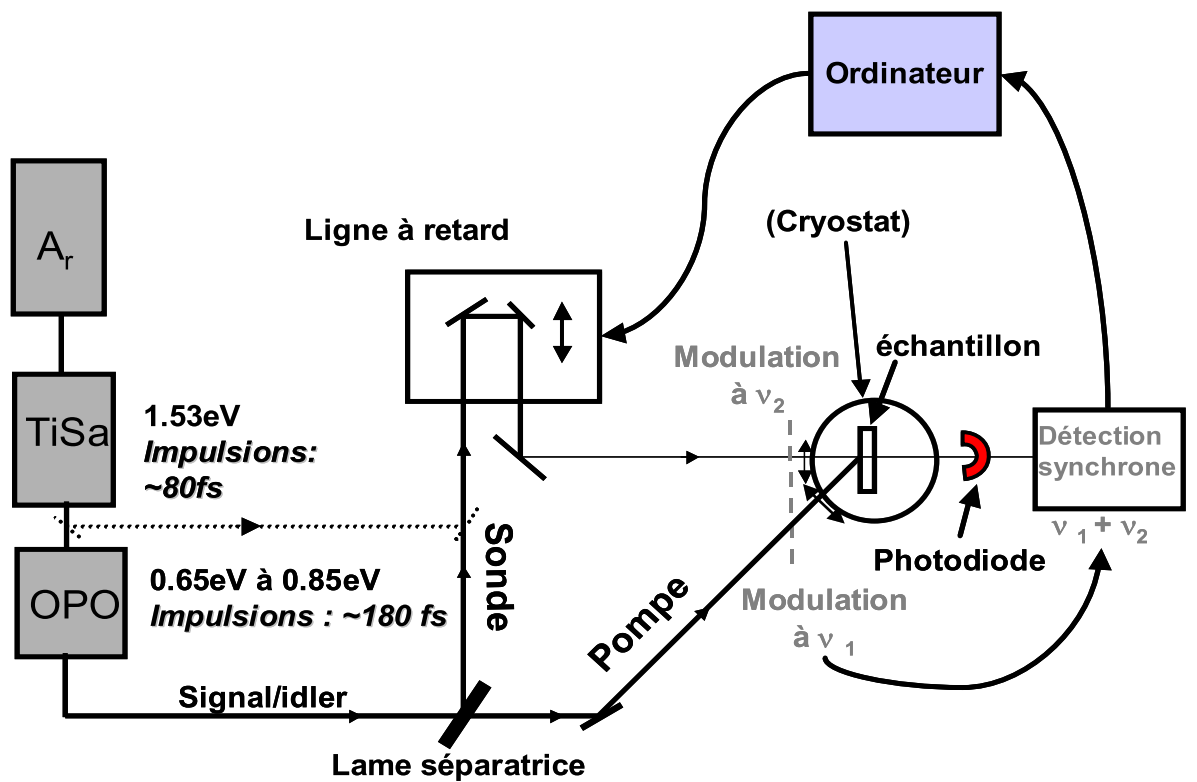


FIG. 2.2.4 – Schéma de principe du dispositif pompe-sonde.

les dispositifs optiques résolus en temps à l'échelle subpicoseconde [76]. Ce retard est contrôlé en faisant varier le chemin optique de la sonde (ou de la pompe) à l'aide d'une platine de translation sur laquelle est disposé un coin de cube.

La modification transitoire des propriétés de l'échantillon est proportionnelle à l'intensité de la pompe. Il s'agit donc d'un phénomène non-linéaire d'ordre 3. Nous verrons dans le chapitre 4 comment nous pouvons relier les résultats de nos mesures à la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 des nanotubes.

L'impulsion de sonde est partiellement réfléchie, absorbée et transmise. Un détecteur mesure l'intensité transmise (ou réfléchie) pour chaque retard temporel. Pour chaque position de la platine de translation, le retard entre la pompe et la sonde est fixé et le détecteur mesure une intensité moyenne. Le détecteur n'a absolument pas besoin d'avoir une rapidité comparable à la durée de l'impulsion. En faisant varier ce retard, on obtient la réponse temporelle des nanotubes. La précision de l'échantillonnage est limitée par la précision du déplacement de la ligne à retard que nous utilisons. Dans notre cas, le pas du déplacement est de  $0,1 \mu\text{m}$ . Ceci nous donne un pas temporel de  $2\Delta x/c = 0,66 \text{ fs}$  (la lumière fait un aller-retour sur la platine).

L'intensité de la sonde est environ 100 fois inférieure à celle de la pompe. Les modifications des propriétés de l'échantillon induites par la pompe se traduisent par un changement transitoire de la transmission de l'échantillon à l'énergie de la sonde. Dans le régime de faible perturbation dans lequel nous nous sommes placés (voir chapitre 4), ces changements de transmission sont très faibles, de l'ordre de  $10^{-3} - 10^{-5}$  en valeur relative. Il est donc difficile de les distinguer des autres signaux détectés par la photodiode, dus par exemple aux fluctuations d'intensité du laser ou à la diffusion du faisceau de pompe. Pour s'affranchir de ces problèmes, on utilise plusieurs techniques. D'une part, on sépare spatialement les faisceaux de pompe et de sonde en introduisant un angle d'environ  $30^\circ$  entre les deux voies, ce qui permet de bloquer efficacement la pompe sans diaphragmer la sonde. Lorsque la sonde et la pompe sont à des énergies différentes (configuration à deux couleurs), une simple sélection spectrale à l'aide de filtres colorés suffit pour s'affranchir de la diffusion de pompe. Si nous nous plaçons dans une configuration dégénérée, où la pompe et la sonde sont à la même énergie, il est possible de jouer sur la polarisation des faisceaux pour éliminer la contribution de la diffusion de pompe. Concrètement, un compensateur de Babinet-Soleil, utilisé comme ligne à retard réglable, permet de croiser les polarisations de pompe et de sonde, aux différentes énergies utilisées au cours de ces expériences. Un polariseur de Glan-Taylor convenablement disposé devant le détecteur permet alors de sélectionner efficacement le faisceau de sonde. Les niveaux de signaux  $(\Delta T/T, \Delta R/R)$  que nous devons mesurer sont de l'ordre de  $10^{-3} - 10^{-5}$ . Les fluctuations d'intensité de nos sources sont souvent plus élevées que ces valeurs. De façon générale en physique, beaucoup de phénomènes présentent une densité spectrale de bruit qui suit une loi en  $1/f$  [77]. L'intensité de nos sources ne suit pas exactement cette loi, mais le niveau de bruit diminue efficacement avec la fréquence. Une modulation mécanique du faisceau de pompe, couplée à un amplificateur à détection synchrone, permet donc de diminuer sensiblement le

bruit. Enfin, on utilise aussi une technique de double modulation mécanique et détection à la fréquence somme qui est doublement efficace puisqu'elle réduit aussi les problèmes liés à la diffusion de pompe. Mais son inconvénient majeur est qu'elle ne permet pas d'avoir accès facilement à la valeur absolue du changement de transmission. Pour cette raison, cette technique est employée le moins souvent possible.

### Détails du montage expérimental

**La chaîne laser** est composée d'un laser argon "beamlock" qui pompe un laser Titane :saphir femtoseconde TSUNAMI (Spectra Physics); ce dernier sert lui-même de pompe à un oscillateur paramétrique optique commercial OPAL (Spectra Physics). Pour certaines expériences (voir chapitre 4), nous utiliserons directement les impulsions issues du titane :saphir.

Le laser Titane :saphir donne accès à une gamme d'énergie allant de 1,24 eV à 1,77 eV (tableau 2.2.8). Dans le laser Titane :saphir, le phénomène de blocage de modes donne naissance à des impulsions ultra courtes de durée  $\simeq 60$  fs avec un taux de répétition de 82 MHz. Grâce à une vis micrométrique extérieure, il nous est possible de régler la position des prismes intra-cavités qui servent à compenser la dispersion de vitesse de groupe et ainsi à régler la durée des impulsions. Le spectre de l'émission laser est visualisé à l'aide d'une barrette de diodes placée à la sortie d'un spectrographe à réseau de diffraction. Les impulsions étant quasiment limitées par la transformée de Fourier ( $\Delta E \Delta \tau \simeq \hbar$ ), l'allure du spectre nous permet de connaître la durée approximative des impulsions et nous indique également si le laser délivre ou non des impulsions. Enfin, comme pour le fonctionnement en mode continu, l'énergie centrale de l'émission est ajustée par rotation d'un filtre de Lyot [78].

L'oscillateur paramétrique optique donne accès à des énergies allant de 0,65 eV à 0,85 eV (tableau 2.2.8). L'OPO consiste en une cavité laser dans laquelle est placé un cristal non-linéaire de BBO ( $\beta$  Borate de Barium). L'amplification paramétrique est un phénomène non-linéaire d'ordre 2 :

Une onde de faible puissance de fréquence  $\omega_1$  est amplifiée par une onde intense de fréquence  $\omega_3$  et donne naissance à une onde complémentaire ("idler") de fréquence  $\omega_2$  vérifiant [79] :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$$

Pour réaliser l'oscillation paramétrique, le milieu amplificateur est placé dans une cavité dont les miroirs dichroïques sont transparents aux fréquences  $\omega_3$  et  $\omega_2$  et réfléchissants à la fréquence  $\omega_1$ . A partir de l'onde de fréquence  $\omega_3$  seule (l'oscillation démarre sur du bruit), on obtient une source accordable aux fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  vérifiant les relations suivantes [79] :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2, \text{ conservation de l' energie}$$

$$n_3\omega_3 = n_1\omega_1 + n_2\omega_2, \text{ conservation de l'impulsion}$$

Où  $n_i$  représente l'indice du cristal à la fréquence  $\omega_i$ . Le principe de fonctionnement de l'OPO assure que les impulsions du "signal" et de l'"idler" sont synchronisées. Dans l'OPO que nous utilisons, l'accordabilité en fréquence se fait en utilisant la variation de la biréfringence du cristal de BBO avec la température. Le laser Titane :saphir qui pompe l'OPO a une énergie fixée à  $\hbar\omega_3 = 1,53$  eV. Le "signal" et l'"idler" sont extraits de la cavité à deux endroits différents. Au niveau de ces sorties, nous disposons d'environ 200 mW de "signal" et d'environ 100 mW d'"idler". D'autre part, au niveau de la sortie de l'"idler", sort également la partie résiduelle de l'injection du Titane :saphir. Nous disposons donc au niveau de cette sortie d'impulsions d'énergie 1,53 eV synchronisées avec le "signal" et l'"idler". Cette fuite de la pompe correspond tout de même à environ 400 mW.

Pour avoir accès à des énergies différentes de celles délivrées par le laser Titane :saphir ou par l'OPO, nous avons réalisé le doublage de fréquence du Titane :saphir (3,06 eV). Le doublage de fréquence est réalisé à l'aide d'un cristal non-linéaire de BBO. L'accord de phase est réalisé en orientant correctement le cristal.

**La détection** se fait à l'aide de différentes photodiodes suivant la configuration dans laquelle se trouve le dispositif. Lorsque la sonde est dans l'infrarouge, nous utilisons une photodiode InGaAs étendue refroidie par effet Peltier. Lorsque la sonde a une énergie supérieure à 1,3 eV, nous utilisons une photodiode au silicium.

### Caractérisation des impulsions

La résolution temporelle de l'expérience est donnée par la corrélation croisée des impulsions de pompe et de sonde (figures 2.2.5, 2.2.6 et 2.2.7). Dans une configuration dégénérée, où la pompe et la sonde sont à la même longueur d'onde, la résolution temporelle de l'expérience est d'environ 235 fs lorsqu'on utilise le "signal" et d'environ 260 fs lorsqu'on utilise l'"idler". Dans une configuration à deux couleurs, où une des impulsions provient du Ti : saphir, la résolution temporelle est meilleure (190 fs) car les impulsions du Ti : saphir sont plus courtes que celles de l'OPO.

Dans la suite de ce manuscrit, nous désignerons les différentes configurations par la donnée des deux énergies des faisceaux de pompe et de sonde, dans cet ordre.



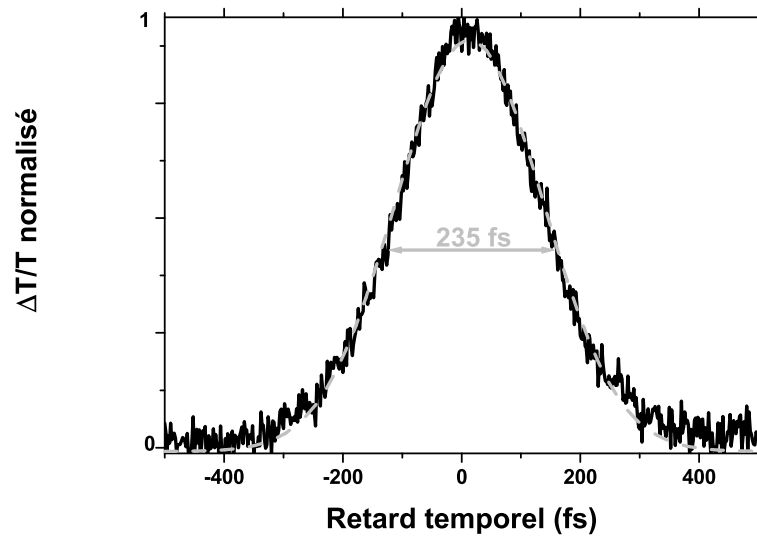


FIG. 2.2.5 – *Corrélation croisée du "signal" de l'OPO à 0,8 eV (courbe noire). Ajustement gaussien de largeur 235 fs (courbe en pointillés gris).*

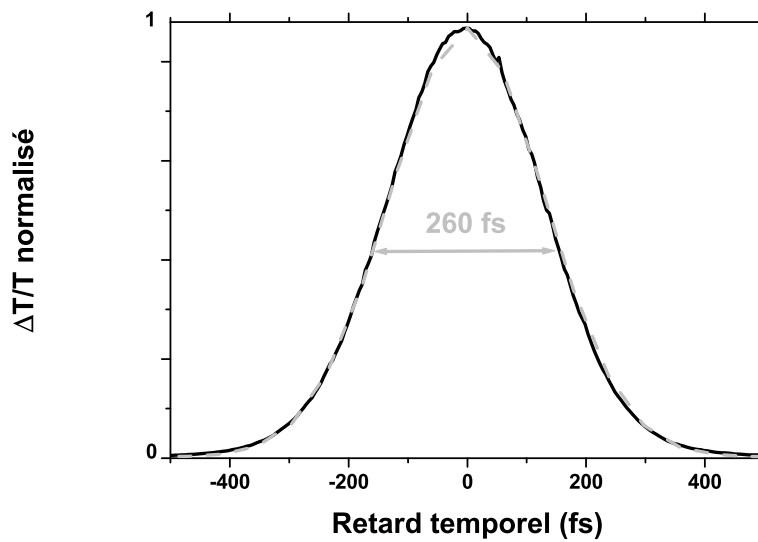


FIG. 2.2.6 – *Corrélation croisée de "l'idler" de l'OPO à 0,7 eV (courbe noire). Ajustement gaussien de largeur 260 fs (courbe en pointillés gris).*

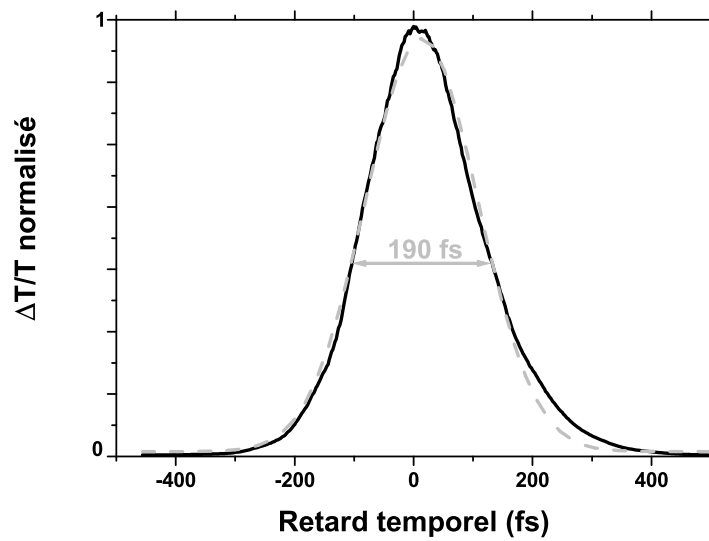


FIG. 2.2.7 – Corrélation croisée du "signal" de l'OPO à 0,8 eV et du "signal" du Ti :saphir à 1,53 eV (courbe noire). Ajustement gaussien de largeur 190 fs (courbe en pointillés gris).

Configuration	Laser	Gamme d'énergie (eV)
Dégénérée	Ti:Saphir	1.77 - 1.24
	OPO	signal: 0.77 - 0.85 idler: 0.65 - 0.7
Deux couleurs	pompe: Ti:Saphir	1.53 (fixe)
	sonde: OPO	signal: 0.77 - 0.85 idler: 0.65 - 0.7
Deux couleurs "inversée"	pompe: OPO	signal: 0.77 - 0.85 idler: 0.65 - 0.7
	sonde: Ti:Saphir	1.53
		3.06 (doublé)

FIG. 2.2.8 – Résumé des gammes d'énergies accessibles dans les différentes configurations.

### 2.2.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons détaillé les différents montages expérimentaux utilisés lors de cette thèse. Nous verrons dans les chapitres 3 et 4 quelles informations sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone ces techniques expérimentales nous ont apportées.

## 2.3 Préparation des échantillons

### 2.3.1 Introduction

Pour cette thèse, différentes sortes de nanotubes ont été utilisées : d'une part des nanotubes issus de la méthode de synthèse HiPCO achetés à Tubes@rice qui n'ont a priori subi aucune purification et qui ne nécessitent aucun traitement, et d'autre part des nanotubes issus de la méthode de synthèse par ablation laser fournis par O. Jost de l'Université Technique de Dresde (Allemagne) dans le cadre du projet européen SATURN.

### 2.3.2 Purification des nanotubes fabriqués par ablation laser

Les échantillons que nous recevons de Dresde sont constitués du produit brut de synthèse, qui contient des nanotubes de carbone mono-paroi, des fullerènes, du carbone amorphe et des restes de catalyseurs. Nous procédons donc à une étape de purification afin d'extraire les nanotubes du matériau brut. Cette étape de purification est effectuée au CEA Saclay dans le Laboratoire d'Electronique Moléculaire par l'équipe MERL (Molecular Electronic Research Lab.) du centre de recherche Motorola [80]. N'ayant pas réalisé nous-mêmes la purification du matériau brut, nous ne décrivons que qualitativement les différentes étapes du processus.

La problématique de l'étape de purification est la suivante : il faut pouvoir extraire les nanotubes de carbone du matériau brut, sans les endommager. La meilleure technique est la chromatographie par exclusion de taille [81]. En effet, cette technique, qui trie par capillarité les éléments d'une solution en fonction de leur taille, n'induit a priori aucun défaut dans les nanotubes. Cependant, cette technique ne permet de travailler qu'avec de faibles quantités de nanotubes (de l'ordre du mg/jour). Or, pour les travaux du consortium SATURN, un des objectifs était de travailler sur des quantités de l'ordre de 10 g/jour. L'équipe MERL de Motorola a donc choisi une autre méthode de purification permettant d'atteindre cet objectif.

Le processus de purification que nous avons utilisé comporte deux étapes. La

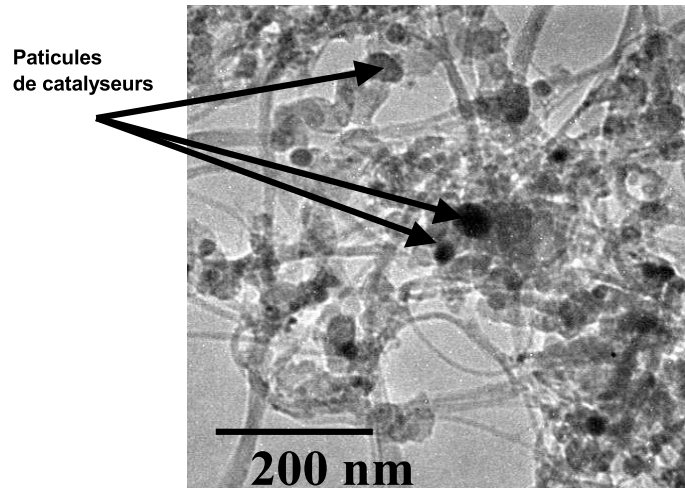


FIG. 2.3.9 – Image TEM prise au CEA-Saclay des nanotubes V90 avant purification. Les nanotubes sont agrégés en corde. Présence de particules de catalyseurs.

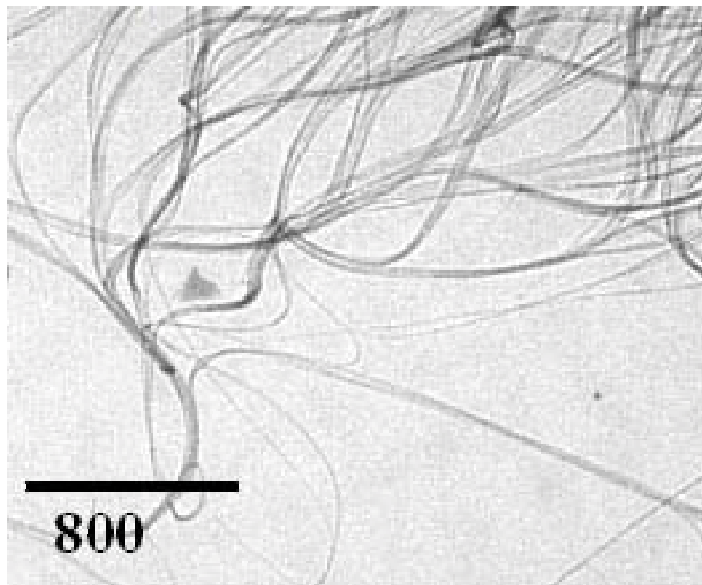


FIG. 2.3.10 – Image TEM prise au CEA-Saclay des nanotubes V90 après les deux étapes de purification.

première étape est un traitement à base d'acide nitrique ( $HNO_3$ ). Le produit brut est laissé quelques heures dans un bain de  $HNO_3$  dilué. Cette étape

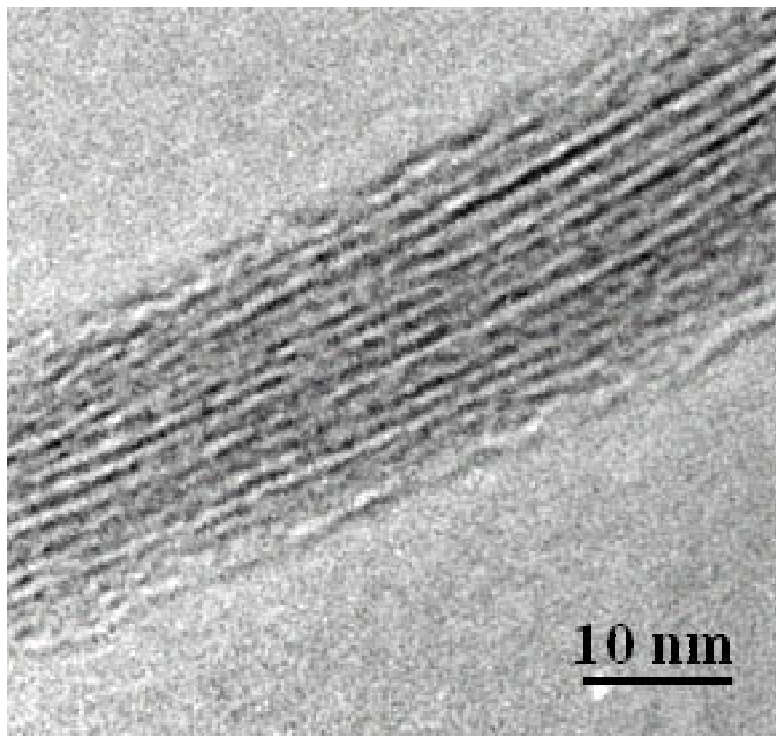


FIG. 2.3.11 – Image TEM prise au CEA-Saclay des nanotubes V90 après les deux étapes de purification. Agrandissement sur la surface d'une corde de nanotubes.

permet d'éliminer la majeure partie des restes de catalyseurs métalliques [29–33]. Cependant, lors de cette étape une réaction chimique a lieu au niveau de la paroi extérieure du nanotube. Des liaisons  $C - C$  sont cassées et il y a formation de groupement carboxyliques [82]. Lors de la deuxième étape les nanotubes traités par  $HNO_3$  sont soumis à un reflux de  $H_2O_2$  [83, 84], afin d'éliminer les débris formés pendant le traitement acide ainsi que les autres espèces carbonées.

La figure 2.3.9 est une image prise au CEA-Saclay par microscopie électronique par transmission (TEM) du produit brut de la synthèse des nanotubes V90. On observe bien la présence des nanotubes (agrégés en cordes), mais aussi la présence de petites particules de catalyseurs enrobées de carbone amorphe.

Nous observons sur l'image 2.3.10, qu'après les deux étapes de purification, il ne reste pratiquement plus que des nanotubes de carbone. Cependant, on voit que les nanotubes sont encore partiellement agrégés en cordes.

D'autre part, comme nous le disions au début de cette partie, un des enjeux de l'étape de purification est de réussir à ne pas endommager les nanotubes. L'image 2.3.11 représente un agrandissement de la surface d'une corde de nanotubes V90 ayant subi les deux étapes de purification. Du point de vue de la géométrie externe, cette image prouve que les nanotubes n'ont pas été fortement endommagés par

l'étape de purification. Cependant, les nanotubes présentent tout de même des défauts. Ces défauts sont des groupements carboxyles qui se sont formés lors de la rupture de liaisons C-C. Ils ont été estimés à environ 3% en masse [82].

### 2.3.3 Dépôt des nanotubes de carbone sur un substrat

Afin d'effectuer des mesures optiques, nous avons déposé les nanotubes de carbone sur différents substrats tels qu'une lame de microscope, une lamelle de saphir ou une lame de quartz suprasil. Ce type d'échantillon permet d'effectuer des études en transmission (spectres d'absorption, expériences pompe-sonde etc...). Il permet aussi de pouvoir effectuer des expériences à très basse température (jusqu'à 4K).

Nous avons utilisé le quartz suprasil et le saphir pour leur grande transparence optique de l'ultraviolet à l'infrarouge. Cette propriété nous permet d'effectuer des spectres d'absorption de (0,5 eV à 6,2 eV). Ceci est nécessaire pour avoir accès au plasmon des nanotubes (autour de 5 eV) et aux transitions inter bandes des nanotubes semi-conducteurs (autour de 0,8 eV) (voir chapitre 3).

#### Méthode de dépôt

Pour effectuer le dépôt, nous opérons avec des nanotubes en suspension dans un solvant relativement volatil, le méthanol, l'éthanol, ou le N-Méthyl-Pyrrolidone (NMP). L'éthanol et le méthanol sont les solvants dans lesquels nous recevions les nanotubes achetés à Tubes@rice. Suivant les échantillons que nous recevions, le solvant changeait, mais aucune explication n'était donnée pour justifier ce changement. Le NMP est le solvant utilisé par l'équipe MERL de Motorola pour la mise en suspension des nanotubes. La suspension de nanotubes est soumise à un traitement aux ultrasons afin de l'homogénéiser ( $\sim 10$  minutes à faible puissance). Ensuite, la suspension est injectée dans un pulvérisateur de contenance 2 mL (figure : 2.3.12). Le substrat est disposé sur une résistance chauffante afin de le porter à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant utilisé ( $65^{\circ}\text{C}$  pour le méthanol,  $78^{\circ}\text{C}$  pour l'éthanol et  $202^{\circ}\text{C}$  pour le NMP). La suspension de nanotubes est alors pulvérisée sur le substrat. Au contact du substrat, le solvant s'évapore, les nanotubes se déposent et restent accrochés au substrat. Lorsqu'on observe l'échantillon par transparence, on voit un dépôt grisâtre. Une caractérisation à l'aide d'un AFM (Atomic Force Microscope), montre que ce type de dépôts donne des films de nanotubes d'une épaisseur d'environ 50 nm et que les nanotubes y sont agrégés en cordes. Ce type de film de nanotubes est constitué d'îlots de nanotubes concentrés et d'espaces vides.

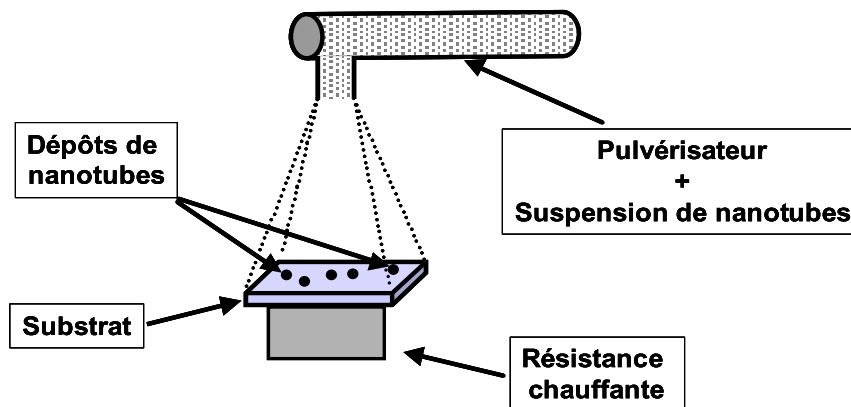


FIG. 2.3.12 – Schéma de principe de la méthode de dépôt des nanotubes.

### 2.3.4 Mise en suspension

L'éthanol et le méthanol ne permettent pas une bonne mise en suspension des nanotubes, dans le sens où les nanotubes restent agrégés en cordes, ce qui fait qu'il est impossible d'observer un signal de photoluminescence sur ces échantillons (voir ref. [41], et chapitres 3 et 4). Afin d'effectuer des expériences de photoluminescence, nous avons effectué des mises en suspension plus élaborées qui nous permettent d'avoir des nanotubes isolés les uns des autres. Pour ce faire, nous avons utilisé deux types de solvants :  $D_2O$  + SDS (eau lourde plus un surfactant très commun (SDS)) et le N-Méthyl-Pyrrolidone (NMP). On utilise l'eau lourde plutôt que l'eau pour des raisons de transparence dans l'infrarouge.

#### Mise en micelles

Afin d'isoler les nanotubes les uns des autres, nous les avons placés dans des micelles (agrégat colloïdal de molécules amphiphiles (surfactant)). L'objectif de l'expérience est d'obtenir une suspension de nanotubes où chaque nanotube est isolé dans une micelle et où il ne reste pas de cordes de nanotubes. Pour ce faire, nous nous sommes largement inspirés de la méthode décrite dans la référence [41]. Le solvant utilisé est l'eau lourde ( $D_2O$ ). Pour former des micelles, on ajoute 1% en masse de sodium dodécyl sulfate (SDS). On ajoute les nanotubes de carbone afin d'obtenir une concentration de l'ordre de  $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ . La suspension est placée dans un bain à ultrasons durant 3h30. Le traitement aux ultrasons permet

de séparer les nanotubes les uns des autres et permet la formation des micelles. La

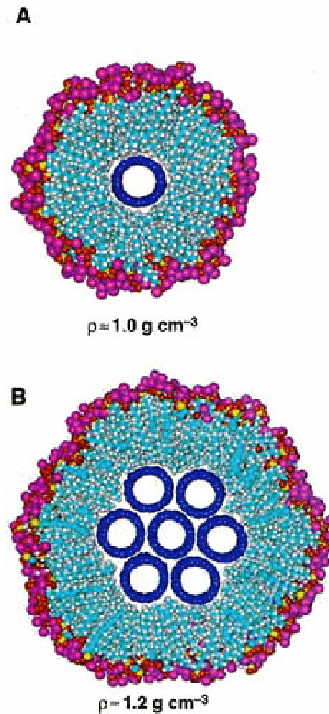


FIG. 2.3.13 – *Nanotubes inclus dans des micelles. A) Nanotube unique dans une micelle B) Corde de nanotubes dans une micelle. La masse volumique d'un nanotube unique dans une micelle est de  $\sim 1 \text{ g.cm}^{-3}$ . Celle d'une corde de nanotubes dans une micelle est de  $\sim 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$  [41].*

suspension contient alors des nanotubes uniques isolés dans une micelle, ainsi que des cordes de nanotubes isolées dans une micelle (figure 2.3.13). D'autre part, si nous travaillons avec le matériau brut, la suspension contient aussi des particules de catalyseurs et du carbone amorphe. Un nanotube unique dans une micelle a une masse volumique de  $\sim 1 \text{ g.cm}^{-3}$  alors qu'une corde de nanotubes dans une micelle a une masse volumique de  $\sim 1,2 \text{ g.cm}^{-3}$ . Les particules de catalyseurs ont des masses volumiques comprises entre  $2 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ces masses volumiques ont été obtenues à l'aide de simulations de dynamique moléculaire [41, 85–87]. La suspension est alors soumise à une étape de centrifugation, afin de séparer les micelles contenant un nanotube unique des autres constituants. Les micelles contenant un nanotube unique se trouvent dans la partie haute du tube de centrifugation. L'étape de centrifugation se fait à  $122000 \text{ g}$  et pendant  $4\text{h}00$  comme décrit dans la référence [41]. A la fin de l'étape de centrifugation, les  $200$  premiers microlitres sont prélevés (sur un volume de  $1 \text{ mL}$ ). On doit obtenir alors une suspension ne contenant que des nanotubes uniques inclus dans une micelle (figure 2.3.13 A). Les suspensions ainsi obtenues sont très stables.



Nous n'observons pas de floculation avant plusieurs semaines voire plusieurs mois. Cependant, il est difficile, avec les moyens dont nous disposons, de caractériser précisément les échantillons. En particulier, il est impossible d'affirmer qu'il ne reste plus aucune corde de nanotubes dans la suspension, ou même d'autres constituants. Nous verrons cependant au chapitre 3 que l'existence d'un signal de photoluminescence est un moyen efficace de caractérisation.

### Mise en suspension dans le NMP

Une autre possibilité consiste à remplacer le mélange  $D_2O + SDS$  par le N-Méthyl-Pyrrolidone (NMP). Nous utilisons le NMP car ce solvant organique est connu comme étant un bon solvant pour les nanotubes [80], même si à l'heure actuelle, aucune étude n'explique pourquoi les nanotubes se mettent facilement en suspension dans le NMP et pas dans d'autres solvants organiques. En effet, d'autres solvants organiques ayant a priori les mêmes caractéristiques que le NMP sont nettement moins efficaces pour réaliser des suspensions de nanotubes.

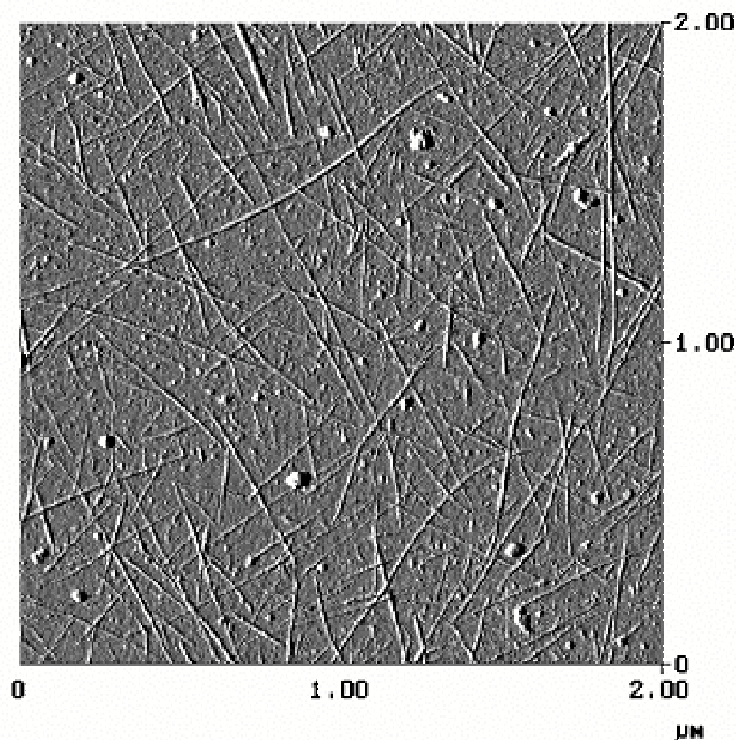


FIG. 2.3.14 – Image AFM de nanotubes V90 déposés sur un substrat en silicium après mise en suspension dans le NMP.

L'objectif est le même que pour la mise en suspension dans  $D_2O + SDS$  ; il

s'agit d'obtenir une suspension de nanotubes de carbone uniques isolés les uns des autres. On ajoute une quantité de nanotubes telle que la concentration finale soit de l'ordre de  $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ . La suspension est ensuite placée durant 9h dans un bain à ultrasons à faible puissance. Nous pouvons caractériser la suspension en effectuant un dépôt sur un substrat de silicium et faire une image AFM du dépôt. Cela nous permet de contrôler que la mise en suspension dans le NMP donne naissance à des échantillons essentiellement constitués de nanotubes isolés les uns des autres (image 2.3.14).

Afin de supprimer les éventuelles cordes de nanotubes restantes, nous effectuons une étape de centrifugation à 30000 g durant 4h00. La mise en suspension des nanotubes dans le NMP est relativement stable, mais moins que dans  $D_2O - SDS$ , puisqu'on voit apparaître une floculation au bout de quelques jours ou de quelques semaines.

### 2.3.5 Film de nanotubes en matrice polymère

Nous avons vu précédemment que lorsque les nanotubes de carbone sont déposés en grande quantité sur un substrat, ils s'agrègent en cordes lorsque (pour des dépôts de quelques centaines de nanotubes sur un substrat en silicium, la faible densité de nanotubes fait qu'ils peuvent rester séparés les uns des autres, voir image 2.3.14). La mise en suspension permet d'obtenir des nanotubes isolés mais présente un inconvénient notable : il est impossible de faire des études à basse température. C'est pourquoi nous avons travaillé à la conception de films de nanotubes en matrice polymère. L'objectif était d'obtenir un film solide dans lequel les nanotubes seraient isolés les uns des autres. Pour ce faire, nous avons travaillé à partir des suspensions de nanotubes dans  $D_2O - SDS$  et nous les avons polymérisées à l'aide du Poly-Vinyl-Pyrrolidone (PVP). Nous plaçons la suspension de nanotubes dans un bain à ultrasons à faible puissance et nous ajoutons le PVP au fur et à mesure jusqu'à obtenir un gel. Ce gel est ensuite déposé sur un substrat de quartz suprasil. Lorsque le solvant s'est évaporé, nous obtenons un film de nanotubes dans une matrice polymère. Cependant, les films réalisés sont très fragiles. Il serait donc intéressant de faire une étude de ce type de films en fonction du pourcentage en masse de PVP ajouté à la suspension.

### 2.3.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons décrit la fabrication des différents types d'échantillons que nous avons étudiés durant cette thèse. Nous avons d'abord décrit l'étape de purification des nanotubes issus de la méthode de synthèse par ablation laser et ses conséquences en terme de création de défauts. Nous avons décrit la mise en suspension des nanotubes dans différents solvants afin d'obtenir des suspensions contenant essentiellement des nanotubes isolés. Enfin, nous avons vu

qu'il était possible d'inclure ces nanotubes dans une matrice polymère. Les propriétés optiques de ces différents échantillons sont présentées dans les chapitres 3 et 4.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons détaillé les différentes techniques expérimentales utilisées durant cette thèse pour étudier les propriétés optiques des nanotubes de carbone. Nous avons également décrit les différents types d'échantillons dont les propriétés optiques sont étudiées dans les chapitres 3 et 4. Des études plus poussées sur la fabrication d'échantillons spécialement conçus pour l'étude des propriétés optiques semblent néanmoins nécessaires. Notamment, il serait intéressant de fabriquer des échantillons spécifiques pour les études sur nanotubes uniques, comme par exemple des échantillons de nanotubes suspendus entre deux plots [88], ou des échantillons de nanotubes inclus dans une matrice polymère avec une densité de nanotubes suffisamment petite pour étudier un nanotube unique.



# Chapitre 3

## Spectroscopie d'absorption et de photoluminescence

### 3.1 Introduction

De nombreuses études expérimentales ont permis de confirmer les principales prévisions théoriques concernant les propriétés électroniques des nanotubes de carbone. Ces études ont utilisé des techniques très différentes telles que le STM [18], le transport [89], les spectroscopies Raman [40, 47, 90], EELS [34], ou d'absorption [35]. La comparaison de ces différentes méthodes a montré que la spectroscopie d'absorption est un outil de caractérisation des nanotubes de carbone puissant et facile à mettre en oeuvre, malgré le fort caractère inhomogène des transitions optiques observées. Cet outil est d'autant plus important qu'à l'heure actuelle, il est difficile de contrôler les différents paramètres structuraux des nanotubes lors de la synthèse. Nous nous servons donc de la spectroscopie d'absorption comme d'un moyen de caractérisation de nos échantillons, cette technique permettant notamment d'obtenir la distribution en diamètre des échantillons étudiés. En revanche, les premières observations d'un signal de photoluminescence au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs sont très récentes [41, 88]. Ces observations ouvrent de nouveaux horizons pour l'étude des nanotubes de carbone et de leur environnement. Nous verrons ici que nous avons réussi à observer ce signal de photoluminescence sur différents types de nanotubes. Une étude des différentes conditions dans lesquelles il est possible d'observer ce signal nous a permis de mettre à jour les paramètres environnementaux qui déterminent la capacité d'un nanotube à émettre de la lumière.

## 3.2 Spectroscopie d'absorption

### 3.2.1 Introduction

La spectroscopie d'absorption est un outil puissant de caractérisation des échantillons de nanotubes de carbone. Les chercheurs qui travaillent sur la synthèse des nanotubes de carbone utilisent souvent cette technique de spectroscopie pour évaluer rapidement le diamètre moyen des échantillons, la largeur de la distribution en diamètre, ainsi que l'abondance des différents types de nanotubes [35]. Dans cette partie, nous exposerons tout d'abord les caractéristiques générales d'un spectre d'absorption de nanotubes de carbone. Nous détaillerons ensuite les caractéristiques des spectres d'absorption de nos différents échantillons (nanotubes déposés, nanotubes en suspension etc...).

### 3.2.2 Caractéristiques générales

Le spectre d'absorption des nanotubes de carbone V90 (fabriqués par ablation laser, voir chapitre 2 partie 2.2.2) est représenté sur la figure 3.2.1. Ce spectre d'absorption a été effectué sur un échantillon de nanotubes pulvérisés sur un substrat de saphir, qui présente une grande transparence du proche UV (6,5 eV) au proche IR (0,5 eV). Ces spectres d'absorption sont effectués à l'aide d'un spectrophotomètre à deux voies (voir chapitre 2 partie 2.3.3) entre 0,5 et 6,5 eV à température ambiante.

Concentrons-nous tout d'abord sur la partie basse énergie (0,5 eV - 2 eV). Dans cette région nous observons trois raies superposées à un fond d'absorption important (80% de la densité optique à 1,4 eV). D'après les règles de sélection définies dans le chapitre 1, la raie centrée à 0,77 eV ( $S_1$ ) est attribuée à la transition entre la première paire de singularités de Van Hove des nanotubes semi-conducteurs. De même, la seconde raie centrée à 1,37 eV ( $S_2$ ) correspond à la transition entre la seconde paire de singularités de Van-Hove dans les nanotubes semi-conducteurs. Enfin, la raie centrée à 2 eV ( $M_1$ ) est attribuée en majorité à la transition entre la première paire de singularités de Van-Hove dans les nanotubes métalliques, ainsi qu'à la transition entre la troisième paire de singularités de Van-Hove dans les nanotubes semi-conducteurs (voir figure 3.2.2) [34].

Dans certains travaux, le fond d'absorption sur lequel sont superposées ces raies est attribué à des impuretés résiduelles (catalyseurs, fullerènes, carbone amorphe etc...) et est souvent soustrait arbitrairement afin d'étudier les transitions inter-bandes des nanotubes [35]. Cependant, la comparaison des spectres d'absorption faits sur des échantillons de nanotubes bruts et de nanotubes purifiés montrent que le fond d'absorption est toujours présent et dans des proportions comparables [91]. De même, ce fond d'absorption est observé sur des

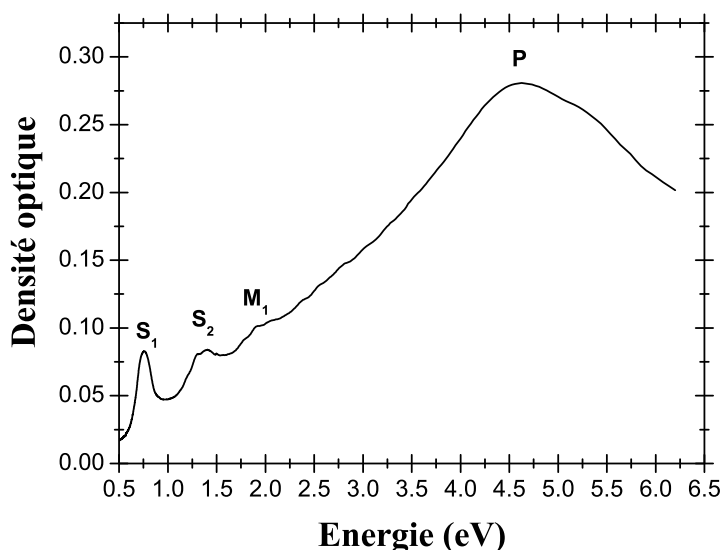


FIG. 3.2.1 – Densité optique des nanotubes V90 purifiés déposés sur un substrat en saphir. Les raies  $S_1$  et  $S_2$  correspondent aux transitions entre les deux premières paires de singularités de Van-Hove dans les nanotubes semi-conducteurs. La raie  $M_1$  correspond majoritairement à la transition entre la première paire de singularités de Van-Hove dans les nanotubes métalliques, et minoritairement à la transition entre la troisième paire de singularités de Van-Hove dans les nanotubes semi-conducteurs.

nanotubes issus de différentes méthodes de synthèse (arc électrique, ablation laser et HiPCO) [91], dans lesquelles les "impuretés" ont des proportions différentes (voir chapitre 1). L'interprétation selon laquelle ce fond d'absorption serait dû à des impuretés n'est donc pas satisfaisante.

D'autre part, ce fond d'absorption est aussi interprété comme résultant de la contribution des transitions inter-bandes aux hautes énergies [72]. Lorsqu'on effectue des spectres d'absorption en plaçant les nanotubes sous haute pression (0,2 – 4,1 GPa), on observe que les transitions  $S_1$  et  $S_2$  disparaissent [92], mais le fond d'absorption est toujours présent et ne subit quasiment aucune modification [92]. De même, il est aussi possible de voir disparaître les transitions  $S_1$  et  $S_2$  par voie chimique [93]. Là encore, le fond d'absorption est présent. Lorsque les transitions inter-bandes sont saturées, le fond d'absorption reste inchangé. Ceci permet d'affirmer que le fond d'absorption n'est pas dû à une superposition des pieds des différentes transitions inter-bandes.

Ce fond d'absorption peut également être interprété comme la queue basse énergie de la raie plasmon des nanotubes [34, 91, 92]. Nous privilégions cette

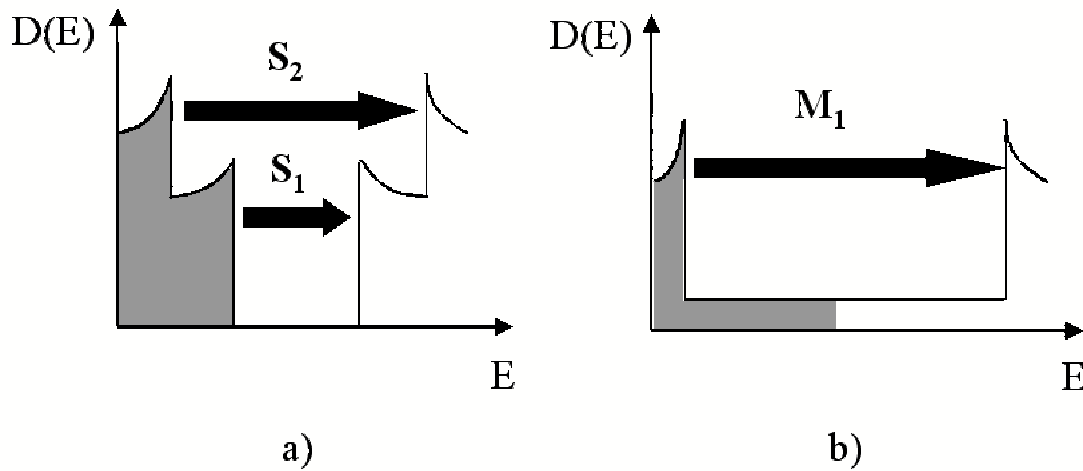


FIG. 3.2.2 – Schéma de la densité d'états des nanotubes de carbone mono-paroi a) semi-conducteur b) métallique. Les flèches indiquent les transitions optiques.

interprétation, en effet, si on se concentre maintenant sur la partie haute énergie du spectre d'absorption, on observe une raie très large centrée autour de 4,7 eV ( $P$ ) qui est attribuée à une résonance plasmon- $\pi$  des nanotubes [34, 91, 92]. Nous verrons dans le chapitre suivant comment les expériences pompe-sonde que nous avons menées ont permis de préciser le rôle de la queue de ce plasmon- $\pi$  dans la réponse non-linéaire des nanotubes.

### Analyse des spectres d'absorption

Les mesures d'absorption à basse température (10 K) ne montrent aucune différence avec les spectres réalisés à température ambiante. Les raies d'absorption que nous observons sont donc majoritairement de nature inhomogène. Leur largeur est donc essentiellement due à la distribution en diamètre des nanotubes, et la variation en température de la largeur homogène des raies, si elle existe, est petite devant cette largeur inhomogène (de l'ordre de 170 meV pour la raie  $S_1$ ).

Le spectre de la figure 3.2.1 nous indique que les nanotubes V90 ont un gap centré autour de 0,77 eV. Ceci nous permet d'évaluer le diamètre moyen de l'échantillon à l'aide de l'équation suivante reliant le gap des nanotubes à leur diamètre (voir chapitre 1) :

$$E_g = \frac{2a_{c-c}\gamma_0}{d_m}$$

(NB : cette formule n'est plus valable pour des nanotubes de petits diamètres, c'est-à-dire ayant un gap au-delà de 0,9 eV [60]). En prenant l'énergie d'interaction entre premiers voisins  $\gamma_0$  égale à 3 eV [35, 54, 60] nous estimons le diamètre



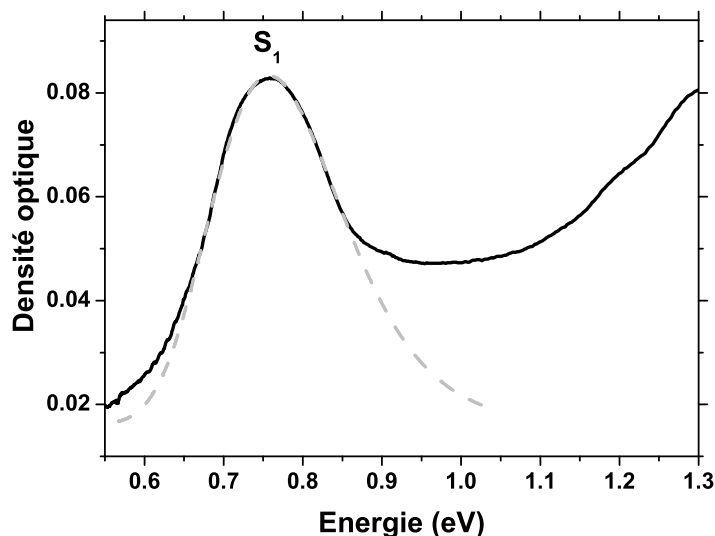


FIG. 3.2.3 – Raie  $S_1$  des nanotubes V90 (courbe noire), et ajustement de la raie  $S_1$  par une gaussienne en diamètre centrée sur le diamètre moyen (1,1 nm) et de largeur  $\Delta d = 0,245$  nm.

moyen des nanotubes V90 à  $d_m = 1,1$  nm. La raie d'absorption étant de nature inhomogène, nous l'ajustons en prenant une distribution gaussienne de diamètres [35]. Nous réalisons un ajustement de la raie  $S_1$  du spectre d'absorption par la fonction :

$$y = y_0 + A \cdot \exp\left(-2 \frac{\left(\frac{2a_c - c\gamma_0}{E} - d_m\right)^2}{\Delta d^2}\right)$$

Où  $E$  est l'énergie,  $d_m$  est le diamètre moyen,  $\Delta d$  la largeur de la distribution en diamètre de l'échantillon,  $y_0$  le fond d'absorption et  $A$  l'amplitude de la gaussienne. La raie  $S_1$  des nanotubes V90 est correctement reproduite par la formule précédente (figure 3.2.3). L'ajustement donne une largeur de  $\Delta d = 0,245$  nm. Cette largeur correspond à une variation de  $\frac{\Delta d}{d_m} = 20\%$  autour du diamètre moyen. C'est aussi une valeur maximale car dans cette estimation, nous ne tenons pas compte de l'élargissement homogène des raies de chaque classe de nanotubes. La largeur homogène des raies est estimée à environ 20 meV [41], et est donc bien négligeable devant la largeur de la raie  $S_1$ .

D'autre part, nous avons aussi travaillé avec un autre échantillon fabriqué par ablation laser dénommé D155 (voir chapitre 2). Son spectre d'absorption est présenté sur la figure 3.2.4. Nous remarquons sur ce spectre que la raie  $S_1$  est centrée autour de 0,8 eV. Nous déduisons de ce spectre que le diamètre des nanotubes D155 est centré autour de  $d_m = 1,07$  nm, avec un écart-type

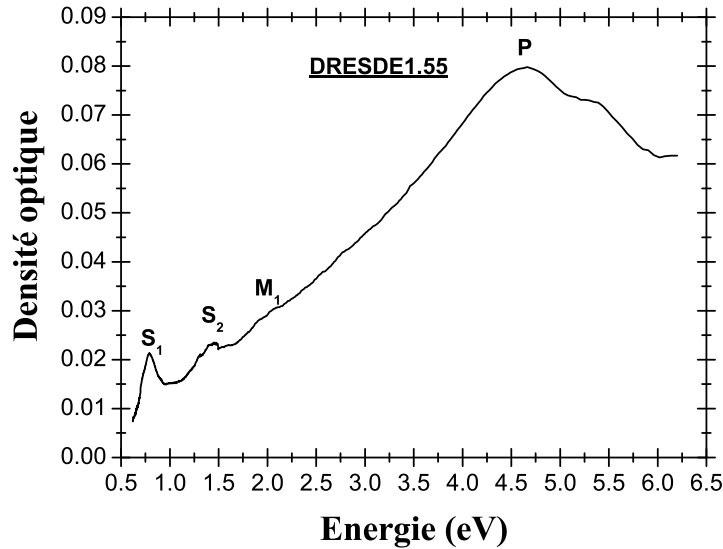


FIG. 3.2.4 – Densité optique des nanotubes D155 déposés sur un substrat en saphir. Les raies  $S_1$  et  $S_2$  correspondent aux transitions entre les deux premières paires de singularités de Van-Hove dans les nanotubes semi-conducteurs. La raie  $M_1$  correspond majoritairement à la transition entre la première paire de singularités de Van-Hove dans les nanotubes métalliques, et minoritairement à la transition entre la troisième paire de singularités de Van-Hove dans les nanotubes semi-conducteurs.

$\Delta d = 0,26$  nm, ce qui correspond à une variation de  $\frac{\Delta d}{d_m} = 25\%$  autour du diamètre moyen.

### 3.2.3 Caractérisation des échantillons de nanotubes HiPCO en micelles

La photoluminescence intrinsèque des nanotubes de carbone a été observée pour la première fois sur des nanotubes de types HiPCO dans une suspension micellaire aqueuse [41, 94]. Afin de valider nos protocoles de fabrication des suspensions micellaires et pouvoir comparer nos résultats aux travaux précédents [41], nous avons travaillé sur des nanotubes HiPCO. Comme nous l'avons décrite dans le chapitre 2, la mise en micelles des nanotubes permet d'obtenir des échantillons où **les nanotubes sont isolés les uns des autres**. Nous présentons sur la figure 3.2.5 le spectre d'absorption de l'échantillon HP32 (nanotubes HiPCO en suspension dans  $D_2O - SDS$ ). L'eau lourde  $D_2O$  est utilisée ici car sa raie d'absorption liée à la vibration  $O - D$  est située à 0,63 eV (en dehors de la zone

d'intérêt pour les nanotubes), tandis que celle de  $H_2O$  est à 0,75 eV, exactement au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs.

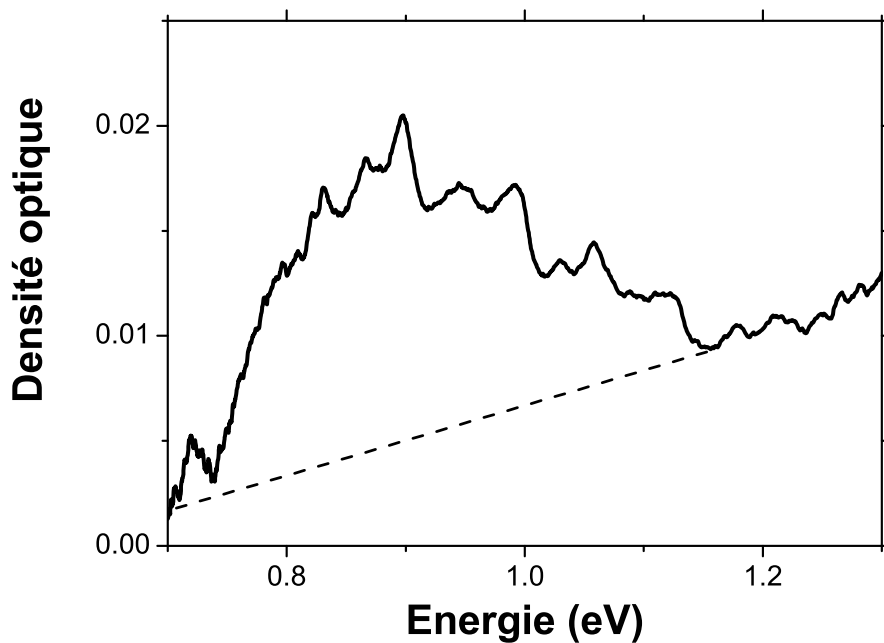


FIG. 3.2.5 – Spectre d'absorption de l'échantillon HP32 de nanotubes HiPCO dans  $D_2O-SDS$ . Les pointillés représentent le fond d'absorption que nous soustrayons pour évaluer la largeur spectrale de la raie  $S_1$ .

En premier lieu, nous observons que la raie  $S_1$  de l'échantillon HP32 est centrée à 0,9 eV et sa largeur spectrale est estimée à 380 meV (NB : Pour évaluer la largeur spectrale à mi-hauteur de la raie  $S_1$ , nous soustrayons la contribution du fond d'absorption, figure 3.2.5). Le diamètre moyen de l'échantillon HP32 se situe autour de 0,9 nm et la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne de diamètre est d'environ  $\Delta d = 0,36$  nm . Il est difficile d'évaluer avec plus de précision le diamètre moyen ainsi que la largeur de la distribution en diamètre. En effet, les nanotubes HiPCO ont un diamètre moyen qui se situe dans un domaine où la loi  $E_g \propto 1/d$  ne se vérifie plus. La différence majeure entre le spectre de nanotubes V90 déposés (figure : 3.2.1) et celui de l'échantillon HP32 est que ce dernier présente de nombreuses sous-structures. O'Connel *et al* montrent l'apparition de sous-structures dans les spectres d'absorption des nanotubes HiPCO, en comparant les spectres avant et après l'étape de centrifugation [41]. Cependant, si nous comparons les spectres de nos échantillons avant et après l'étape de centrifugation (figure. 3.2.6), nous observons des structures dans

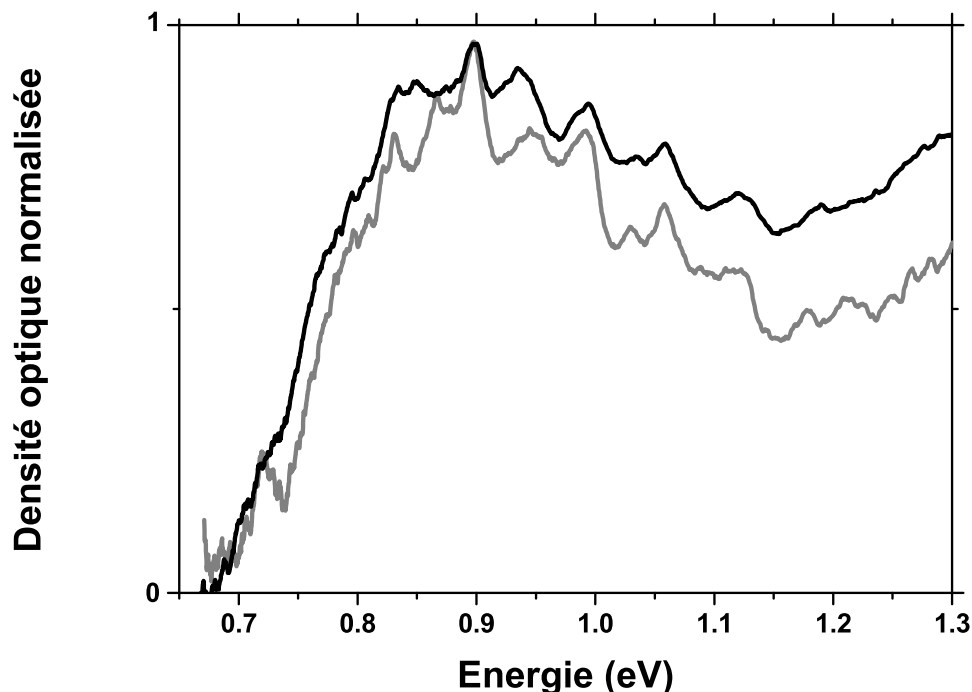


FIG. 3.2.6 – Spectre d'absorption de l'échantillon de nanotubes HiPCO dans  $D_2O-SDS$  avant (courbe noire) et après (courbe grise) l'étape de centrifugation. Les courbes sont normalisées à  $E = 0,9$  eV.

les deux cas. L'étape de centrifugation ne semble donc pas être indispensable à l'observation de ces structures dans les spectres d'absorption, même si la structuration semble plus accentuée après cette étape. Ces sous-structures sont attribuées aux différentes classes de chiralité (un couple  $(n, m)$ ) des nanotubes présents dans l'échantillon [41].

Selon la référence [53], l'agrégation des nanotubes en cordes entraînerait donc un élargissement des raies propres à chaque nanotube. On pourrait donc supposer que les échantillons de nanotubes V90 déposés ne présentent pas de sous-structures car ils sont essentiellement constitués de cordes de nanotubes. Cette interprétation est certainement incomplète, comme nous le verrons dans le paragraphe 3.3.2 .

En comparant le spectre de l'échantillon HP32 avec celui de la ref [41] (figure 3.2.7), nous observons deux différences majeures. Tout d'abord, les nanotubes semi-conducteurs étudiés dans [41] ont un gap à plus haute énergie que ceux de notre échantillon (1,2 eV pour [41] et 0,9 eV pour notre échantillon). D'autre

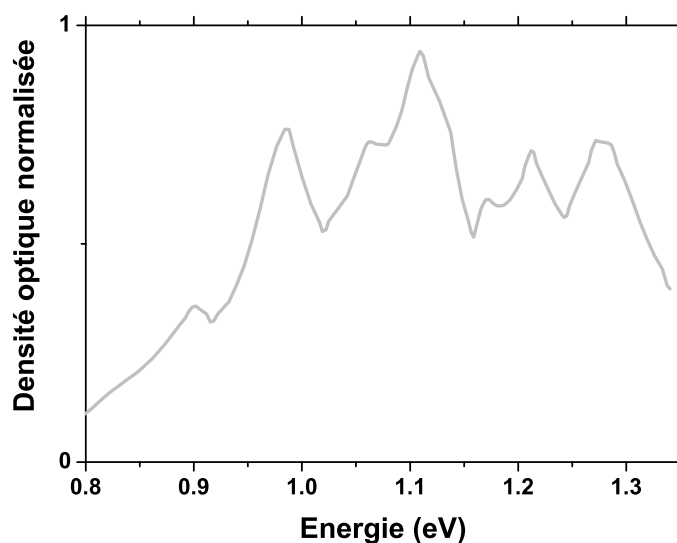


FIG. 3.2.7 – Spectre d'absorption de nanotubes HiPCO dans  $D_2O - SDS$  [41]. Spectre numérisé et retracé d'après la référence [41].

part, les sous-structures que nous observons sont moins marquées que dans les spectres présentés dans la référence [41]. Il est donc possible qu'il subsiste des cordes de nanotubes dans l'échantillon HP32. Cependant, nous verrons dans la partie 3.3.4 que la valeur du diamètre moyen de l'échantillon entre aussi en jeu dans l'allure des spectres.

### 3.2.4 Caractérisation des échantillons de nanotubes V90 en suspension dans NMP

Nous nous intéressons maintenant aux nanotubes V90 mis en suspension dans NMP. La procédure de fabrication des échantillons comprend deux étapes, la mise en suspension à l'aide du traitement aux ultrasons et l'étape de centrifugation. Nous présentons ici les spectres d'absorption après chaque étape de la fabrication, afin d'étudier l'influence de chacune de ces étapes sur les propriétés optiques.

#### Le traitement aux ultrasons

Sur la figure 3.2.8, nous comparons l'absorption des nanotubes V90 déposés avec l'absorption de ces mêmes nanotubes en suspension dans NMP, après normalisation des densités optiques au niveau de la raie  $S_1$ . La position de la raie  $S_1$  reste inchangée pour les nanotubes déposés et les nanotubes en suspension

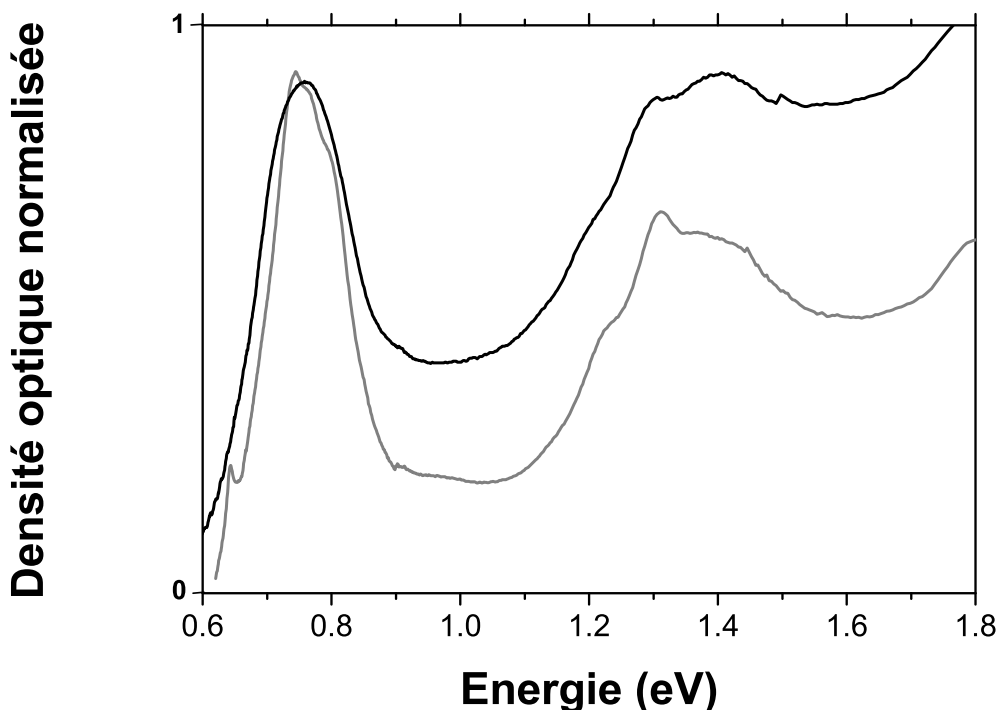


FIG. 3.2.8 – Comparaison des spectres de nanotubes V90 déposés (courbe noire) et en suspension dans NMP (courbe grise). Les courbes sont normalisées à  $E = 0,77$  eV.

(0,77 eV). Le diamètre moyen est donc le même dans les deux échantillons. En effet, le traitement aux ultrasons peut éventuellement modifier la longueur des nanotubes, mais pas leur diamètre. D'autre part, nous observons que la largeur de la raie  $S_1$  passe de 170 meV pour les nanotubes déposés à 120 meV pour les nanotubes en suspension dans NMP. Deux interprétations sont possibles : soit les nanotubes qui appartenaient aux ailes de la gaussienne de distribution en diamètre de l'échantillon de départ se mettent moins bien en suspension, mais il serait surprenant que cet effet concerne à la fois les "petits" et les "gros" nanotubes ; soit cette diminution de la largeur de la raie  $S_1$  est due à la désagrégation des cordes de nanotubes durant la mise en suspension. En d'autres termes, ce rétrécissement pourrait mettre en évidence l'effet d'élargissement des raies lié à l'agrégation des nanotubes en cordes [41, 53].

D'autre part, on observe que le fond d'absorption est différent dans les deux échantillons (figure 3.2.8). Dans l'interprétation où ce fond d'absorption provient de la queue de la résonance plasmon (centrée autour de 4,7 eV) [92],

on peut penser que cet effet est dû à une modification de la position et/ou de la largeur de cette résonance lors de la mise en suspension. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la position de la résonance plasmon de surface dépend de l'environnement, et est donc vraisemblablement différente lorsque les nanotubes sont déposés sur un substrat ou lorsqu'ils sont en suspension dans le NMP. Cependant, le NMP absorbant dans l'ultraviolet, il nous est impossible de vérifier cette hypothèse en effectuant des spectres à l'énergie de la résonance plasmon ( $\sim 4,7$  eV).

Enfin, on observe que la mise en suspension entraîne l'apparition de quelques sous-structures dans la raie  $S_1$ , mais rien de comparable avec ce qui est observé pour les nanotubes HiPCO (figure 3.2.7).

### La centrifugation

On peut remarquer tout d'abord que l'étape de centrifugation semble ne pas (ou peu) modifier le spectre d'absorption des échantillons (figure 3.2.9). Il faut cependant noter que ces spectres sont normalisés à l'intensité de la raie  $S_1$ . En

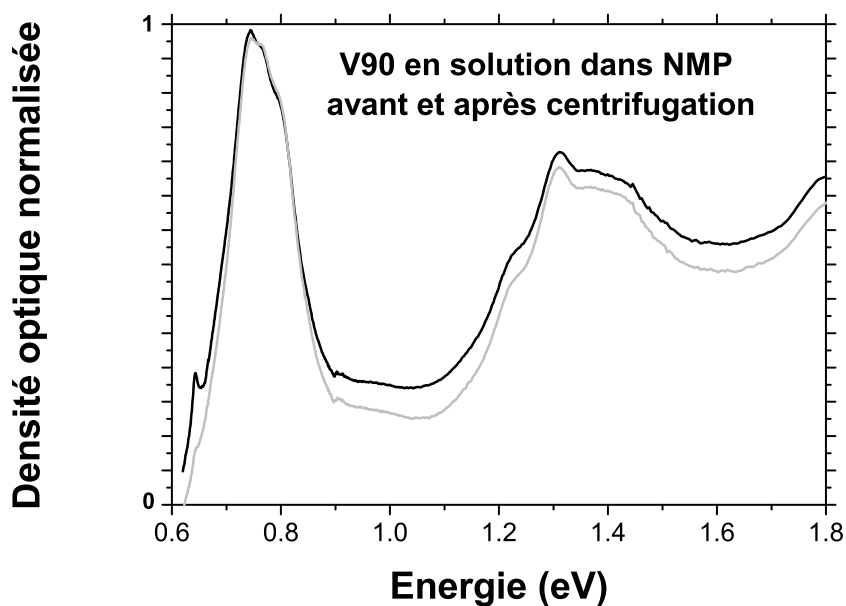


FIG. 3.2.9 – Comparaison des spectres des nanotubes V90 en suspension dans NMP avant (courbe noire) et après (courbe grise) l'étape de centrifugation. Les courbes sont normalisées à  $E = 0,77$  eV.

effet, après la centrifugation, on observe une diminution de 10% à 20% de la

densité optique au niveau de la raie  $S_1$ , qui correspond à une perte de matière (baisse de la concentration en nanotubes).

### Reproductibilité du protocole expérimental

La comparaison des spectres d'absorption (figure 3.2.10), faits sur des échantillons différents mais issus du même matériau de départ (V90 purifiés) et préparés avec la même technique, illustre le degré de reproductibilité du protocole expérimental. Notamment, nous voyons que la largeur de la raie  $S_1$  est quasiment constante (on trouve une variation de 7% de cette largeur entre ces différents échantillons). (NB : sur la figure 3.2.10, on observe des modulations de la densité

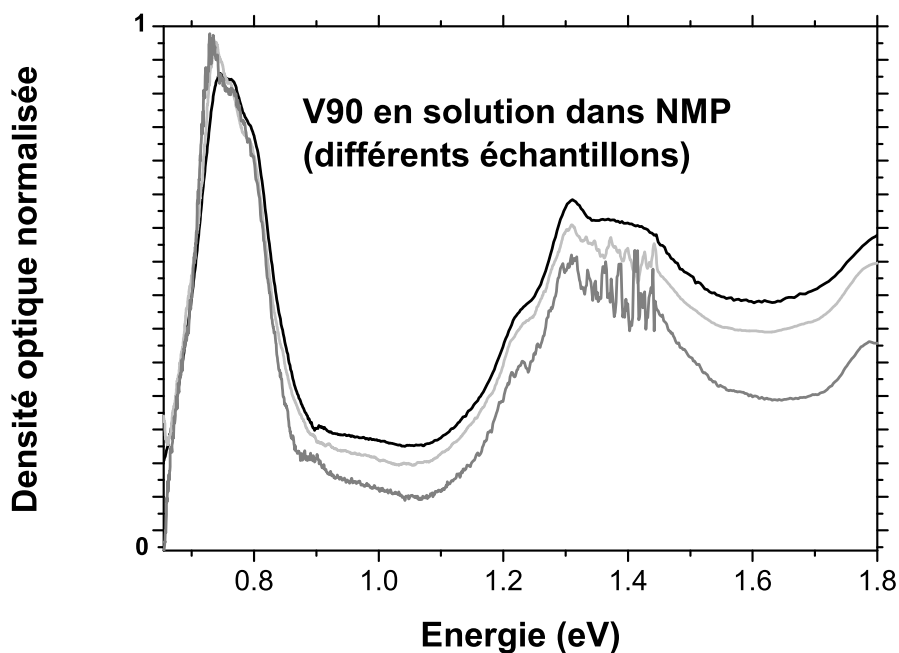


FIG. 3.2.10 – Comparaison des spectres de nanotubes V90 en suspension dans NMP pour différentes synthèses. Les courbes sont normalisées à  $E = 0,77$  eV.

optique au niveau de la raie  $S_2$ . Ces modulations sont dues au changement de détecteur dans le spectrophotomètre.)



### 3.2.5 Caractérisation des échantillons de nanotubes V90 en micelles

Examinons maintenant le cas des nanotubes V90 mis en suspension dans  $D_2O - SDS$ , dont la fabrication s'effectue également en deux étapes : une étape de traitement aux ultrasons et une étape de centrifugation.

#### Le traitement aux ultrasons

Nous comparons le spectre d'absorption des nanotubes déposés à celui des nanotubes dans  $D_2O - SDS$  après le traitement aux ultrasons mais avant l'étape de centrifugation (figure 3.2.11). On notera tout d'abord que la mise en suspension

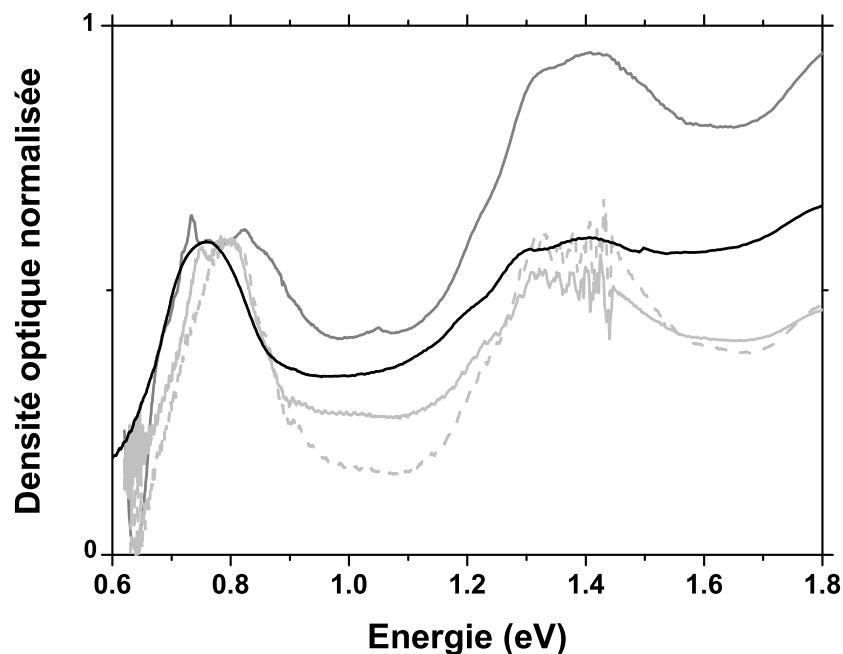


FIG. 3.2.11 – Comparaison des spectres des nanotubes V90 déposés (courbe noire) et en suspension dans  $D_2O - SDS$  pour différents échantillons (courbes grises). Les courbes sont normalisées à  $E = 0,77$  eV.

des nanotubes dans  $D_2O - SDS$  est peu reproductible. En effet, on observe que la position de la raie  $S_1$  ainsi que sa largeur sont différentes d'un échantillon à l'autre. La distribution en diamètre doit être différente selon les échantillons. Pour certains échantillons la raie  $S_1$  des nanotubes en suspension est inférieure à celle des nanotubes déposés (120 meV vs 170 meV). On observe alors un

déplacement de la raie  $S_1$  vers le bleu (40 meV typiquement). Pour d'autres échantillons, on peut observer des largeurs de raie  $S_1$  supérieures à celle des nanotubes déposés (220 meV vs 170 meV). Dans ce dernier cas, on remarque là encore que c'est du côté haute énergie que la raie  $S_1$  s'élargit. Il est donc vraisemblable que les nanotubes de plus petit diamètre se mettent plus facilement en micelles que les autres. Enfin, nous observons l'apparition de quelques sous-structures dans le spectre d'absorption des nanotubes en suspension. Mais cette structuration n'est toujours pas équivalente à celle observée sur les nanotubes HiPCO [41]. Enfin, comme la procédure de mise en micelles des nanotubes V90 dans  $D_2O - SDS$  ne donne pas des résultats reproductibles, il sera nécessaire d'améliorer le protocole expérimental. Notamment, une étude en fonction des temps et des puissances utilisées pour le traitement ultrasonique permettrait sûrement de mieux comprendre le processus de mise en micelles.

### La centrifugation

Sur la figure 3.2.12, nous présentons les spectres d'absorption des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  avant et après l'étape de centrifugation. Comme pour la mise en suspension des nanotubes dans le NMP, la centrifugation ne semble pas (ou peu) influencer sur la forme du spectre d'absorption. De plus, on retrouve une diminution de 10% à 20% de la densité optique de la raie  $S_1$  après l'étape de centrifugation qui reflète la perte de matière inhérente à l'opération.

Ainsi, il semble là encore (voir paragraphe 3.2.3), que l'interprétation de O'Connell *et al* selon laquelle l'étape de centrifugation est fondamentale pour éliminer les cordes de nanotubes, n'est pas généralisable à tous les échantillons. La forte différence de diamètre moyen entre nos échantillons et les nanotubes HiPCO utilisés dans la ref [41] peut en être l'explication. Ici, seule l'étape de dispersion à l'aide des ultrasons semble modifier de façon significative les propriétés optiques des échantillons.

### Polymérisation du solvant

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, nous pouvons "geler" les suspensions micellaires dans un polymère (Poly-Vinyl-Pyrrolidone (PVP)). Nous présentons sur la figure 3.2.13 les spectres de la suspension et du film de nanotubes issu de la polymérisation de cette même suspension. Ni la position de la raie  $S_1$ , ni sa largeur ne sont modifiées par la polymérisation. Cette information nous permet de penser que les nanotubes sont restés isolés les uns des autres dans la matrice polymère et que la matrice polymère elle-même n'affecte pas de façon importante les propriétés électroniques des nanotubes. Nous pourrions donc étudier les propriétés des nanotubes sur ce type d'échantillons, de la même façon que nous le ferions à partir de la suspension.

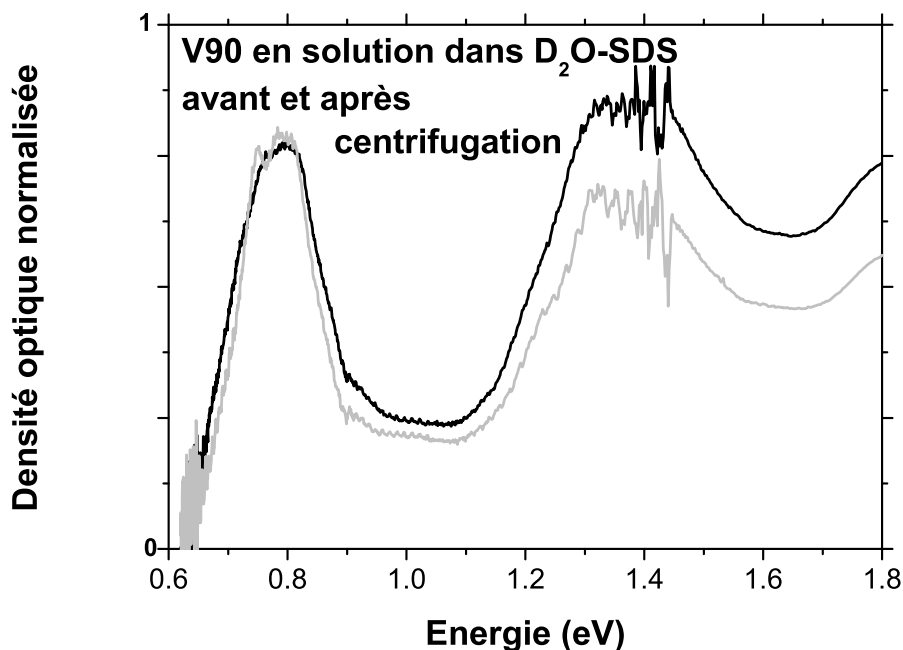


FIG. 3.2.12 – Comparaison des spectres des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O-SDS$  avant (courbe noire) et après (courbe grise) l'étape de centrifugation. Les courbes sont normalisées à  $E = 0,77$  eV.

### 3.2.6 Effets de la purification

Comme nous l'avons noté dans le chapitre 2, nous avons travaillé avec des nanotubes purifiés et des nanotubes non purifiés (matériau brut de la synthèse par ablation laser et nanotubes HiPCO). Il ressort tout d'abord de cette étude qu'il est beaucoup plus difficile de mettre les nanotubes non purifiés en suspension. Ceci semble en accord avec les études montrant que la purification crée des défauts de type groupements carboxyliques (hydrophiles) [95].

Cela se traduit sur l'absorption par une chute brutale de la densité optique, si bien qu'après centrifugation, il nous est impossible d'effectuer un spectre d'absorption des échantillons de nanotubes non-purifiés, la densité optique étant trop faible (de l'ordre de celle du solvant). **La purification, en créant des défauts, semble donc favoriser la mise en suspension des nanotubes.**

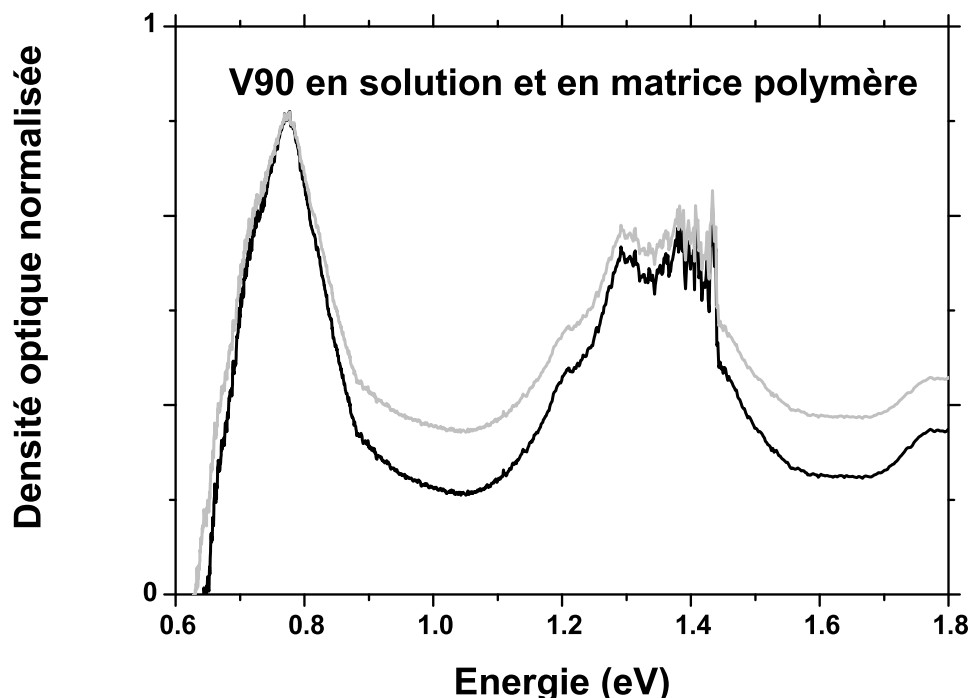


FIG. 3.2.13 – Comparaison des spectres des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  (courbe noire) et inclus dans une matrice polymère (PVP) (courbe grise). Les courbes sont normalisées à  $E = 0,77$  eV.

### 3.2.7 Résumé

Le tableau 3.2.14 résume la caractérisation des différents échantillons par spectroscopie d'absorption.

### 3.2.8 Conclusion

Dans cette partie, la spectroscopie d'absorption a été utilisée comme outil de caractérisation de nos échantillons. Elle nous a permis de déterminer le diamètre moyen ainsi que la largeur de la distribution en diamètre pour les échantillons utilisés lors de cette thèse. La reproductibilité des protocoles de synthèse a aussi été testée et il a été mis en évidence que des études complémentaires sur la mise en suspension des nanotubes en micelles (dans  $D_2O - SDS$ ) est nécessaire. La réalisation de spectres d'absorption entre chaque étape des protocoles de synthèse a montré que l'influence de l'étape de centrifugation sur la structuration des

Type	Echantillon	S1 (eV)	S2 (eV)	dmoyen (nm)	Delta d (nm)
V90 (ablation laser)	déposé	0,77	1,37	1,1	0,245
	suspension dans NMP avant centrifugation	0,77	1,37	1,1	0,172
	suspension dans NMP après centrifugation	0,77	1,37	1,1	0,172
	suspension dans D2O-SDS	0,77	1,37	1,1	pas reproductible
D155 (ablation laser)	déposé	0,8	1,47	1,07	0,260
HiPCO	suspension dans D2O-SDS avant centrifugation	0,9	impossible à déterminer	~ 0,9	0,360
	suspension dans D2O-SDS après centrifugation	0,9	impossible à déterminer	~ 0,9	0,360

FIG. 3.2.14 – Tableau récapitulatif de la caractérisation des échantillons par spectroscopie d'absorption.

spectres est moins importante sur nos échantillons que sur ceux des travaux précédents [41]. Enfin, en comparant les densités optiques des suspensions de matériau brut et de nanotubes purifiés, nous avons montré que les défauts induits par l'étape de purification favorisent la mise en suspension des nanotubes.

### 3.3 Photoluminescence des nanotubes de carbone

#### 3.3.1 Introduction

La spectroscopie de photoluminescence permet d'approcher les mécanismes électroniques fondamentaux ayant lieu dans les nanotubes et pourrait s'avérer être un outil puissant et facile d'utilisation pour la caractérisation des échantillons de nanotubes. La photoluminescence intrinsèque de nanotubes a été observée pour la première fois en juillet 2002 sur des nanotubes de type HiPCO mis en suspension dans  $D_2O - SDS$  [41]. Avant cette date, tous les essais avaient été infructueux, car effectués sur des nanotubes déposés sur des substrats et agrégés en cordes. Nous verrons dans le chapitre 4 que des études résolues en temps sur de tels échantillons permettent de mieux comprendre pourquoi il est impossible d'observer le signal de photoluminescence des nanotubes lorsqu'ils sont agrégés en cordes, et ce même à basse température. Dans cette partie, nous

études tout d'abord les différentes conditions dans lesquelles il est possible d'observer le signal de photoluminescence intrinsèque des nanotubes de carbone. Nous montrons ensuite l'influence du diamètre moyen sur la forme des spectres de photoluminescence. Enfin, nous étudions la signature des défauts induits par l'étape de purification (voir chapitre 2) sur les propriétés optiques des nanotubes.

### 3.3.2 Photoluminescence des nanotubes de carbone HiPCO

Afin de comparer notre protocole expérimental et nos résultats à ceux des autres groupes ayant observé cette luminescence, nous avons tout d'abord travaillé avec des nanotubes HiPCO. Sur la figure 3.3.15, nous présentons le spectre de

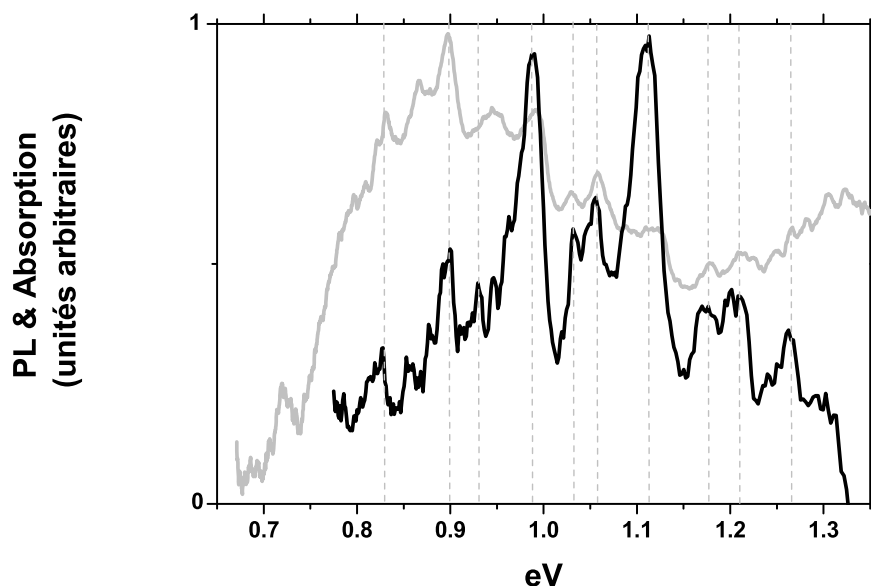


FIG. 3.3.15 – Photoluminescence des nanotubes HiPCO dans  $D_2O - SDS$  (courbe noire) excitée à 2,41 eV, comparée au spectre d'absorption de l'échantillon (courbe grise). Les pointillés montrent la correspondance entre les structures du spectre de photoluminescence et celles du spectre d'absorption.

photoluminescence de l'échantillon HP32 (nanotubes HiPCO dans  $D_2O - SDS$ ) ainsi que son spectre d'absorption.

Tout d'abord, cette expérience confirme l'existence d'un signal de photoluminescence des nanotubes de carbone HiPCO au niveau du gap. Nous observons que le spectre de photoluminescence consiste en une raie large ( $\sim 360$  meV) qui semble formée de structures beaucoup plus fines ( $\sim 20$  meV). De plus chacune de

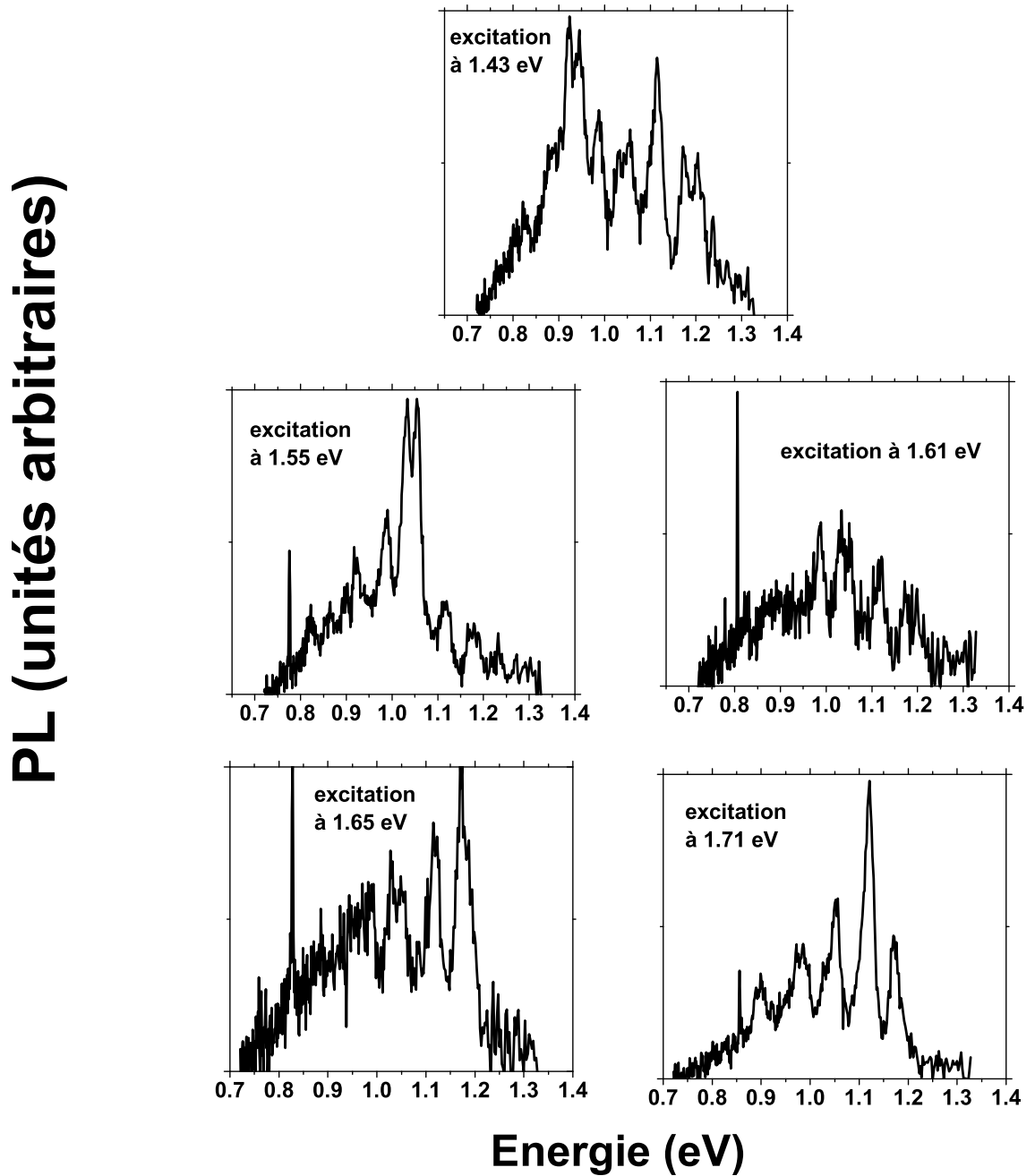


FIG. 3.3.16 – Photoluminescence des nanotubes HiPCO dans  $D_2O - SDS$  excitée à 1,43 eV, 1,55 eV, 1,61 eV, 1,65 eV et 1,71 eV.

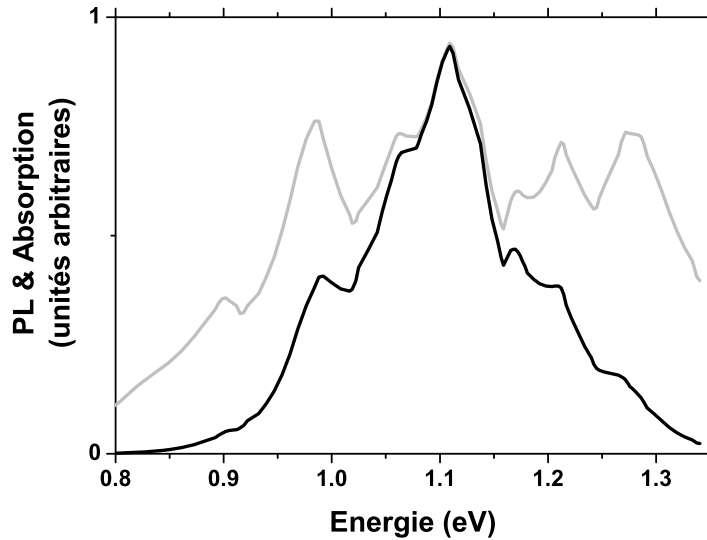


FIG. 3.3.17 – Absorption (courbe grise) et Photoluminescence (courbe noire) des nanotubes HiPCO dans  $D_2O-SDS$  excitée à 2,41 eV. Spectre numérisé et retracé d'après la référence [41].

ces structures correspond à une structure dans le spectre d'absorption. A l'instar de la ref [41], on peut supposer que ces structures sont les signatures des différentes classes de chiralité de nanotubes présentes dans l'échantillon. Ceci est confirmé par les expériences de photoluminescence sélective en longueur d'onde présentées sur la figure 3.3.16. En effet, lorsqu'on fait varier l'énergie d'excitation, certains de ces pics disparaissent alors que d'autres apparaissent, c'est-à-dire que les intensités relatives des raies varient en fonction de l'énergie d'excitation. Nous discuterons ces observations plus en détail dans la partie suivante, lorsque nous analyserons les spectres d'excitation de la photoluminescence.

Comparées aux travaux de O'Connel *et al* [41] présentés sur la figure 3.3.17, nos expériences confirment l'existence de luminescence intrinsèque au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs et ce pour une excitation non résonante (figure 3.3.15). Nos expériences confirment également l'allure structurée des spectres et leur forte variabilité en fonction de l'énergie d'excitation (figure 3.3.16), qui peut être interprétée par le fait que chaque pic correspond à l'émission d'une classe de chiralité des nanotubes, excitée préférentiellement à certaines énergies. La différence principale entre nos spectres et celui de la figure 3.3.17 réside dans l'énergie moyenne d'émission, ce qui s'explique facilement par la différence des diamètres moyens entre les deux échantillons. L'ensemble de ces observations nous permet de valider notre protocole expérimental de mise en



suspension de nanotubes isolés en micelles.

### 3.3.3 Photoluminescence des nanotubes de carbone V90

Nous venons de voir que notre protocole expérimental nous permettait d'observer le signal de photoluminescence des nanotubes HiPCO et que nos résultats sont similaires à ceux obtenus par d'autres laboratoires [41]. Cependant, les nanotubes HiPCO ne sont pas les nanotubes les plus utilisés. Nous avons donc tenté de reproduire les expériences de photoluminescence sur les nanotubes les plus courants, à savoir ceux produits par ablation laser.

Nous présentons ici une étude générale des conditions pour lesquelles il est possible d'observer un signal de photoluminescence au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs. Nous examinerons aussi les caractéristiques de ces spectres ainsi que la signature des défauts engendrés par l'étape de purification subie par certains de nos échantillons.

#### Comportement général du signal de photoluminescence des nanotubes V90

Le signal de photoluminescence observé au niveau du gap pour des nanotubes semi-conducteurs fabriqués par ablation laser est présenté sur la figure 3.3.18. La raie de photoluminescence des nanotubes est centrée à 0,84 eV et a une largeur de 115 meV. En comparaison, la raie d'absorption est centrée à 0,77 eV et sa largeur est d'environ 180 meV. Nous observons un déplacement vers le bleu de la raie de photoluminescence par rapport à la raie d'absorption  $S_1$  ( $\sim 70$  meV) (notons que la réponse du détecteur est maximale à 0,65 eV). Une explication possible serait que les nanotubes de "petit" diamètre "luminescent" plus efficacement que les nanotubes ayant un "gros" diamètre [94]. Cependant, aucune explication n'est avancée à l'heure actuelle pour confirmer cette interprétation. Enfin, comme pour les spectres d'absorption, on note que les spectres de photoluminescence des nanotubes fabriqués par ablation laser sont nettement moins structurés que ceux des nanotubes HiPCO. Cet effet sera interprété dans la partie 3.3.4.

#### Etude des conditions de photoluminescence des nanotubes V90

Les échantillons de type V90 constitués de nanotubes purifiés et filtrés nous arrivent sous forme d'une feuille de nanotubes appelée "bucky-paper". Il est impossible de mettre le "bucky-paper" en suspension sans un traitement aux ultrasons. Avant cette étape, aucun signal de photoluminescence ne peut être observé, si l'on irradie directement le "bucky-paper". Nous rappelons d'autre part que des nanotubes dispersés et déposés sur un substrat n'émettent pas de signal de photoluminescence observable. Nous avons étudié l'effet de l'étape de cen-

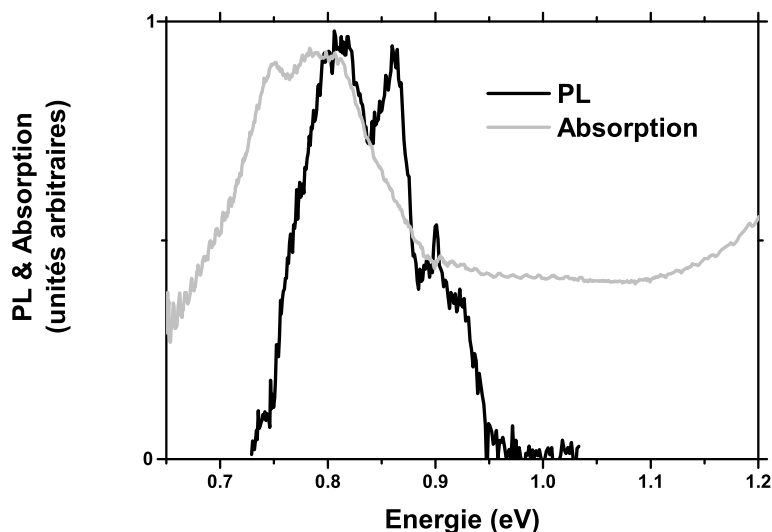


FIG. 3.3.18 – *Photoluminescence des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O$  – SDS excitée à 1,43 eV (courbe noire) et absorption de l'échantillon (courbe grise).*

**trifugation** sur le signal de photoluminescence (figure 3.3.19). Cette étape n'est pas strictement nécessaire puisque nous observons un signal de photoluminescence avant l'étape de centrifugation. De plus, elle n'a que peu d'effet sur la forme des spectres. Son seul effet est d'augmenter le rendement de photoluminescence. En effet, après avoir normalisé les spectres de photoluminescence à la densité optique de l'échantillon, on trouve que la centrifugation a pour effet d'augmenter le rendement de photoluminescence d'un facteur 2 à 5. Cette observation concorde avec l'hypothèse selon laquelle l'étape de centrifugation permet effectivement de sélectionner de façon préférentielle les nanotubes isolés. Mais rien ne permet d'affirmer que l'étape de centrifugation permet d'éliminer complètement les cordes de nanotubes de nos échantillons, dont nous aurons confirmation au chapitre 4 qu'elles sont responsables de l'absence de signal de photoluminescence.

Nous avons aussi étudié le signal de photoluminescence dans un solvant organique très utilisé pour mettre les nanotubes en suspension (voir chapitre 2) : le N-Méthyl-Pyrrolidone (NMP). Comme nous le voyons sur la figure 3.3.20, nous observons là encore un signal de photoluminescence des nanotubes semi-conducteurs au niveau du gap. Sur ce spectre, la raie de photoluminescence est environ deux fois moins large que la raie d'absorption. Il semblerait qu'à la partie basse énergie du spectre d'absorption ne corresponde pas de signal de photoluminescence. Cette observation nous amène encore à dire que les nanotubes de petit diamètre émettent plus efficacement que les "gros" nanotubes.

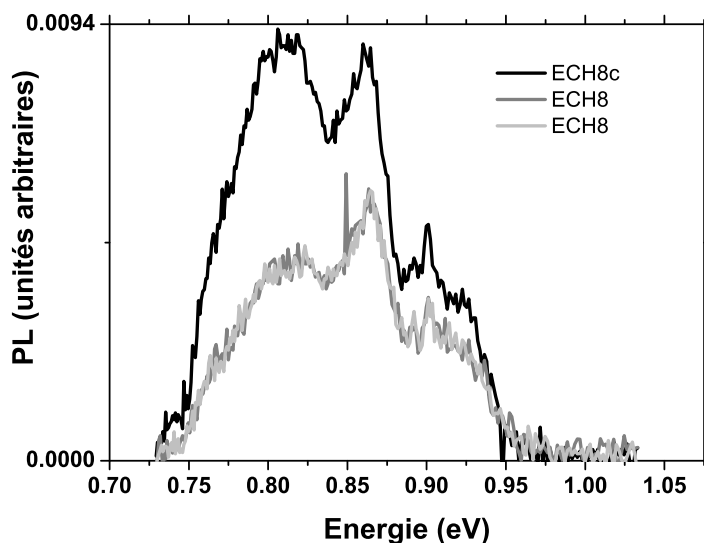


FIG. 3.3.19 – Photoluminescence des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O$  – SDS excitée à  $1,43eV$  avant centrifugation (courbes grises) et après centrifugation (courbe noire).

Il est important de noter ici qu'il n'y a pas de micelles dans cet échantillon contrairement aux échantillons dans  $D_2O$  – SDS. Cependant on observe tout de même le signal de photoluminescence. Le NMP est connu comme un "bon" solvant pour les nanotubes. En effet, il permet le démantèlement des cordes de nanotubes, et la mise en suspension est relativement stable (pas de floculation avant plusieurs jours, voire plusieurs semaines). Apparemment, il "suffit" donc de mettre les nanotubes dans un solvant permettant la désagrégation des cordes pour pouvoir observer le signal de photoluminescence. Cette observation pourrait permettre une caractérisation rapide des échantillons utilisés pour les études sur l'électronique moléculaire.

Enfin, nous avons étudié la photoluminescence des nanotubes inclus dans une matrice polymère. Ce type d'échantillons est intéressant car il permet de faire des études du signal de photoluminescence en fonction de la température. Il permet aussi d'entrevoir la possibilité d'étudier la photoluminescence d'un nanotube unique... Les spectres de photoluminescence des nanotubes inclus dans la matrice polymère à température ambiante et à basse température sont présentés sur la figure 3.3.21. L'observation du signal de photoluminescence, à température ambiante, au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs montre que les nanotubes sont restés isolés les uns des autres pendant la phase de polymérisation de la suspension. Tout d'abord, les largeurs des raies sont identiques à 300 K

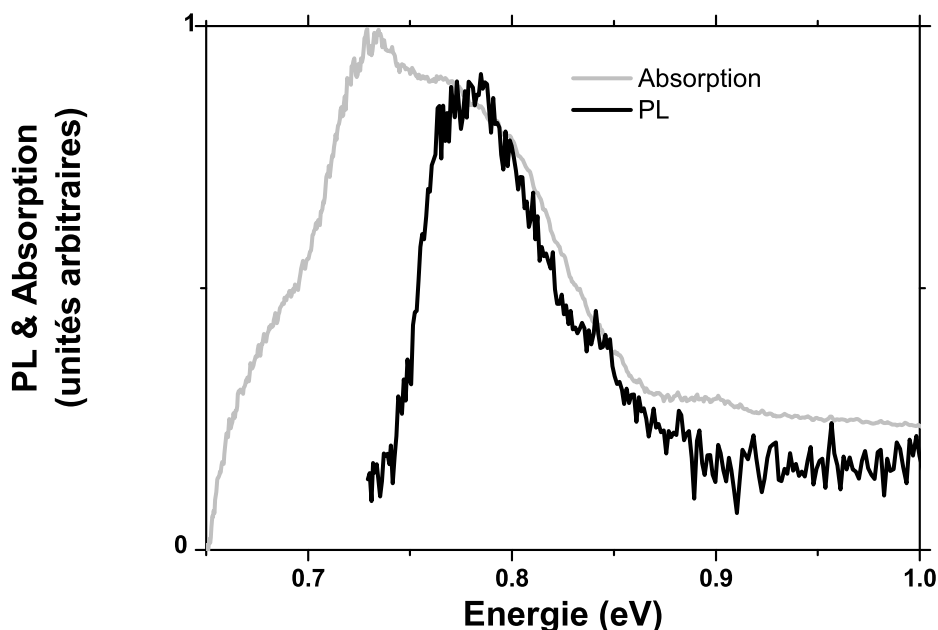


FIG. 3.3.20 – Photoluminescence des nanotubes V90 en suspension dans NMP, excitée à 1,43 eV (courbe noire) et spectre d’absorption (courbe grise).

et à 10 K ( $\sim 175$  meV). De plus, les raies à 300 K et à 10 K ne sont pas centrées à la même énergie. Nous mesurons un décalage vers le bleu d’environ 70 meV du spectre de photoluminescence à basse température comparé à celui à température ambiante. Ceci tend à dire que le gap des nanotubes se déplace vers les hautes énergies lorsque la température diminue. Cependant, les expériences de spectroscopie d’absorption que nous avons menées à basse température sur des nanotubes V90 déposés sur une lame de verre n’ont indiqué aucune dépendance du gap avec la température (voir paragraphe 3.2.2). Il semble nécessaire de pouvoir effectuer des spectres d’absorption à basse température sur des films de nanotubes inclus dans une matrice polymère afin de voir si cet effet en température sur le gap des nanotubes dépend de l’environnement (de la matrice polymère par exemple) ou si cet effet est intrinsèque aux nanotubes. Enfin, des études théoriques pourront permettre de comprendre pourquoi le gap des nanotubes dépend ou ne dépend pas de la température. D’autre part, comme souvent en physique des semi-conducteurs, on observe une augmentation globale du rendement de photoluminescence à basse température due à une diminution de l’efficacité des processus non-radiatifs. Cette augmentation globale du rendement de luminescence est d’environ un facteur 10. Cette observation nous amène

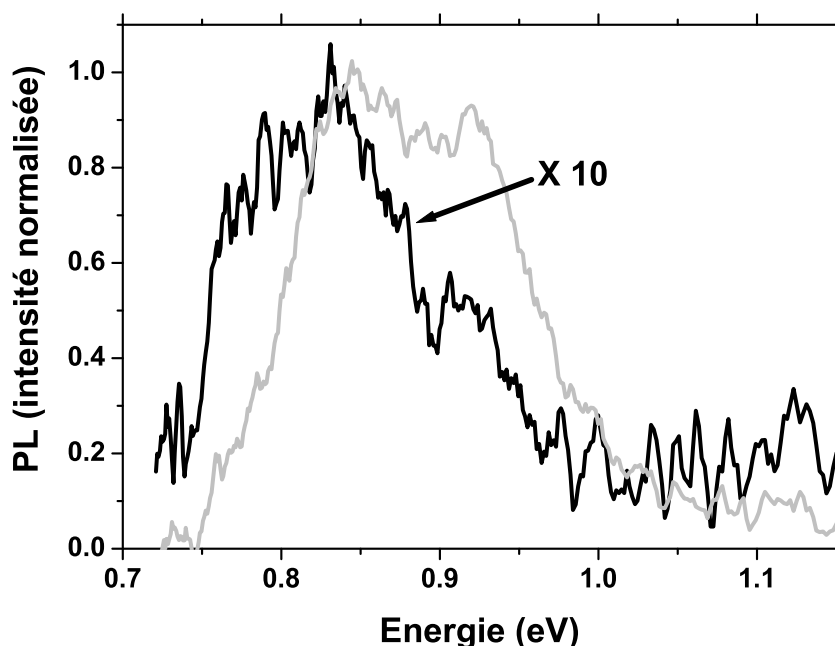


FIG. 3.3.21 – Photoluminescence des nanotubes V90 inclus dans une matrice polymère (PVP) excitée à 1,43 eV, à 300 K (courbe noire), à 10 K (courbe grise).

à faire une autre hypothèse pour expliquer le déplacement vers le bleu de la raie de photoluminescence. En effet, on peut supposer que ce déplacement n'est qu'apparent et qu'il serait dû au fait que le rendement de photoluminescence à basse température des nanotubes de petit diamètre serait plus augmenté que celui des nanotubes de plus grand diamètre. Cet effet entraînerait alors une déformation du spectre de photoluminescence à basse température en comparaison de celui à température ambiante. Afin de déterminer quel est l'effet responsable de ce déplacement, il semble nécessaire d'effectuer une étude en fonction de la température du signal de photoluminescence sur des échantillons possédant des spectres structurés.

En résumé, dès que les nanotubes sont déposés sur un substrat, il est impossible d'observer un signal de photoluminescence. En revanche, dans les nanotubes convenablement mis en suspension, il est possible d'observer ce signal. Ce signal est observé pour différentes sortes de nanotubes et différents solvants. Il est aussi possible d'inclure les nanotubes dans une matrice polymère et d'observer le signal de photoluminescence. Cette dernière configuration permet d'effectuer des mesures en fonction de la température et est une voie à explorer plus avant, en particulier sur des échantillons fortement dilués pour à terme observer

Type	Suspension/film	Solvant	concentration (mg/ML)	Sonication		Centri	Température	Photolum
				puissance (unit. arb)	durée			
V90	suspension	D2O-SDS	0.1	80	3h00	3h45	ambiante	oui
V90	suspension	D2O-SDS	0.1	40	16h00	4h00	ambiante	NON
V90	suspension	D2O-SDS	0.1	100	3h30	16h00	ambiante	oui
V90	suspension	NMP	0.1	20	9h00	4h00	ambiante	oui
V90	suspension	NMP	0.1	20	16h00	4h00	ambiante	oui
V90	suspension	D2O-SDS	0.1	100	3h30	**	ambiante	oui
V90	suspension	NMP	0.01	20	9h00	4h00	ambiante	oui
V90	suspension, produit brut	D2O-SDS	0.1	20	16h00	**	ambiante	oui
V90	suspension, produit brut	D2O-SDS	0.1	20	16h00	16H00	ambiante	oui
V90	film PVP-Nanotubes	D2O-SDS	0.1	60	3h30	16H00	ambiante --> 10K	NON
V90	nanotubes déposés	**	**	**	**	**	ambiante --> 2K	NON
D155	nanotubes déposés	**	**	**	**	**	ambiante-->2K	NON
D155	suspension, produit brut	D2O-SDS	0.1	20	16h00	**	ambiante	oui
D155	suspension, produit brut	D2O-SDS	0.1	20	16h00	16h00	ambiante	oui
HiPCo	suspension	D2O-SDS	0.1	60	2h30	16h00	ambiante	oui
HiPCo	nanotubes déposés	**	**	**	**	**	ambiante --> 2K	NON
HiPCo	film PVP-Nanotubes	D2O-SDS	0.1	60	2h30	**	ambiante	oui
CVD	CVD	**	**	**	**	**	ambiante-->2K	NON
Rice laser	nanotubes déposés	**	**	**	**	**	ambiante --> 2K	NON

FIG. 3.3.22 – Résumé des conditions dans lesquelles il est possible d’observer le signal de photoluminescence au niveau du gap des nanotubes de carbone semi-conducteurs.

la photoluminescence d’un nanotube unique. Nous résumons dans le tableau 3.3.22 les différentes conditions dans lesquelles nous avons observé le signal de photoluminescence pour les différents types de nanotubes que nous avons étudiés.

### 3.3.4 Allure des spectres de photoluminescence en fonction du diamètre moyen de l’échantillon

Dans la partie 3.3.3, nous avons observé que les spectres des nanotubes HiPCO présentent des structures très marquées alors que les spectres des nanotubes V90 ont peu de structures. Les spectres de photoluminescence des nanotubes V90, et HiPCO, en suspension dans  $D_2O - SDS$ , sont représentés sur la figure 3.3.23. Il faut noter que l’allure des spectres est parfaitement reproductible et que les seules différences entre ces différents échantillons sont leur diamètre moyen (1.1 nm pour les nanotubes V90, et autour de 0,9 nm pour les nanotubes HiPCO), et la largeur de la distribution (0,24 nm pour les nanotubes V90 déposés, 0,32 nm

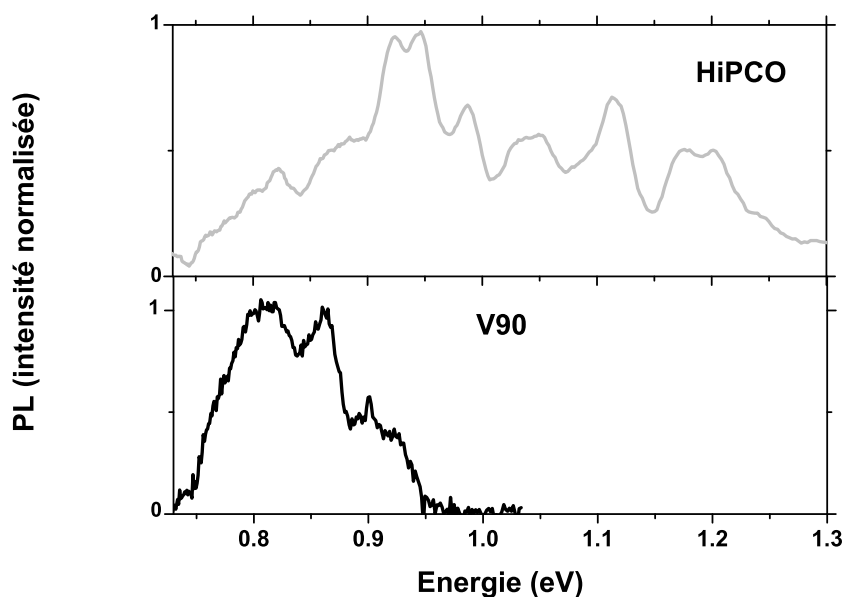


FIG. 3.3.23 – Photoluminescence des nanotubes V90 et HiPCO, en suspension dans  $D_2O - SDS$  excitée à 1,43 eV. PL normalisée à 1 au maximum d'intensité.

pour les nanotubes HiPCO, valeurs tirées des spectres d'absorption). Il apparaît assez nettement sur cette figure que le spectre des nanotubes V90 est moins structuré que celui des nanotubes HiPCO. Nous allons donc essayer d'expliquer pourquoi une faible variation du diamètre moyen peut avoir une répercussion très nette sur l'allure des spectres.

L'énergie du gap des nanotubes semi-conducteurs en fonction du diamètre du nanotube, obtenue par un calcul de type liaisons fortes [60], est représentée sur la figure 3.3.24 (voir chapitre 1). Dans le rectangle gris, nous avons sélectionné toutes les classes de chiralité de nanotubes présentes dans l'échantillon de nanotubes HiPCO. De même, dans le rectangle noir, nous avons sélectionné toutes les classes de chiralité des nanotubes présentes dans l'échantillon de nanotubes V90. C'est dire que nous sélectionnons une gamme d'énergie correspondant aux bornes du signal d'émission ( $[0,77 \text{ eV} - 1,3 \text{ eV}]$  pour les nanotubes HiPCO,  $[0,7 \text{ eV} - 0,95 \text{ eV}]$  pour les nanotubes V90). D'autre part, les régions en pointillés correspondent à la distribution en diamètre des échantillons et leur largeur correspond à la largeur à mi-hauteur de leur distribution en diamètre mesurée en absorption (voir paragraphe 3.2.3 et 3.2.4).

On remarque que plus le diamètre du nanotube devient petit, plus l'écart énergétique entre deux classes de chiralité consécutives est grand. Par exemple, l'écart typique en énergie pour deux classes de chiralité successives est de l'ordre

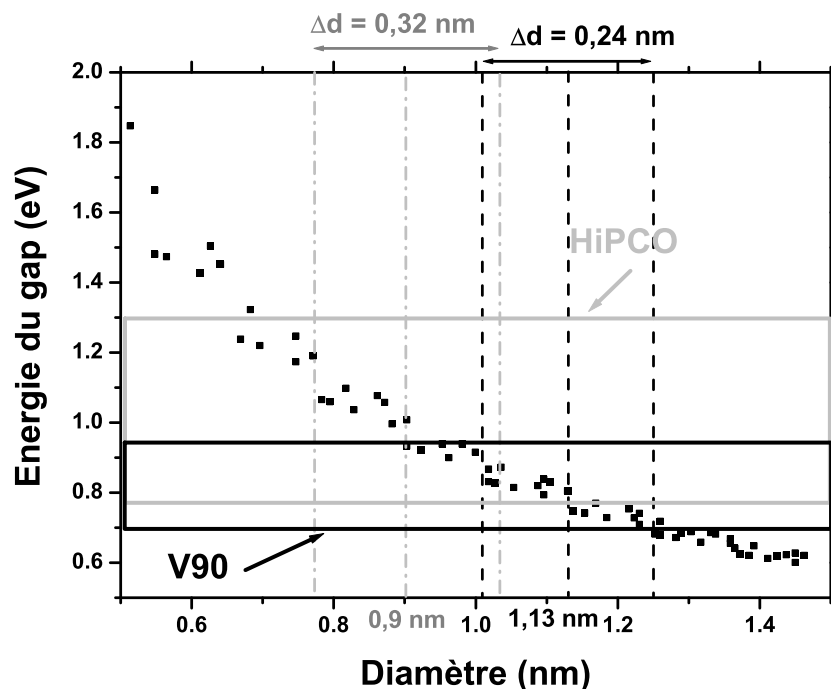


FIG. 3.3.24 – *Energie du gap en fonction du diamètre dans un calcul de type liaisons fortes, pour les nanotubes présents dans les échantillons V90 (rectangle noir), et les nanotubes présents dans les échantillons HiPCO (rectangle gris).*

de 15 meV pour des nanotubes dont le diamètre est supérieur à 1,1 nm, et de l'ordre de 50 meV pour des nanotubes dont le diamètre est inférieur à 0,9 nm. On peut donc penser qu'à partir d'un certain diamètre, cet écart va devenir plus grand que la largeur homogène des raies, si bien qu'il est possible de séparer spectralement les différentes contributions. A l'inverse, lorsque le diamètre est plus grand, on a formation d'un quasi continuum d'énergie qui explique l'allure peu structurée des spectres.

Pour tenter de reproduire les spectres de photoluminescence des nanotubes V90 et des nanotubes HiPCO, nous avons attribué une largeur de raie lorentzienne de 30 meV (moyenne de ce qu'on trouve dans la littérature [61, 88]) à chaque nanotube. N'ayant aucune information sur les forces d'oscillateur des différentes classes de chiralité, nous les prenons toutes égales quel que soit le nanotube. Cette hypothèse peut sembler assez abrupte, certains nanotubes possédant une dizaine de bandes tandis que d'autres en possèdent plusieurs centaines. Cependant, des calculs préliminaires montrent que pour ces derniers, la force d'oscillateur est essentiellement répartie sur les transitions entre les bandes de plus bas nombre



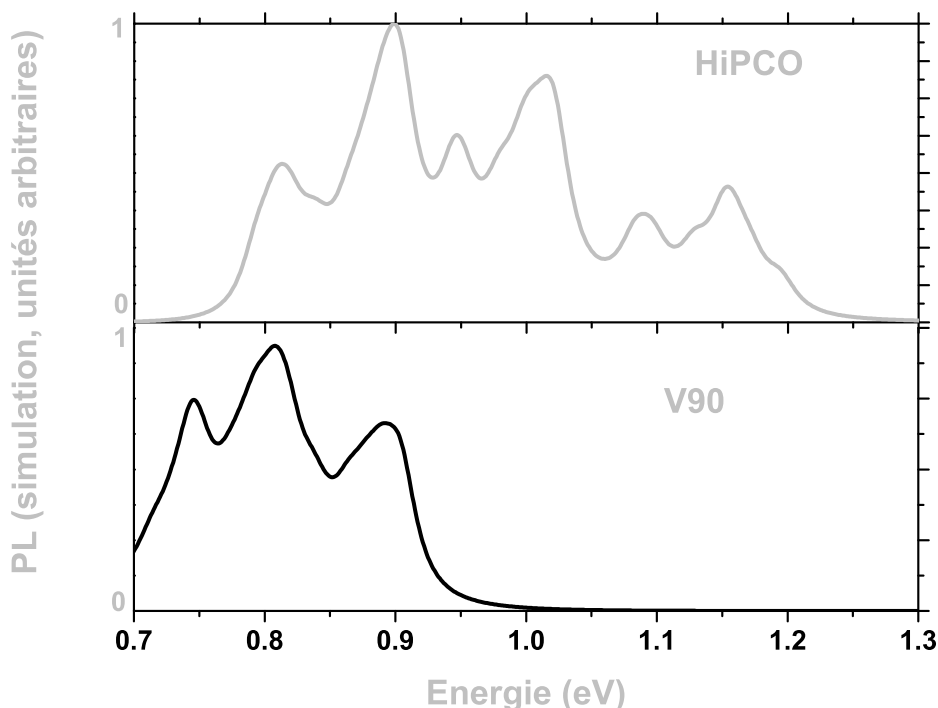


FIG. 3.3.25 – Simulation des spectres de photoluminescence des nanotubes V90 (courbe noire) et des nanotubes HiPCO (courbe grise). A chaque nanotube est attribuée une lorentzienne de largeur 30 meV, et chaque spectre est calculé à partir d'une distribution gaussienne de diamètre centrée autour de 1,1 nm et de largeur  $\Delta d = 0,24$  nm pour les nanotubes V90 et centrée autour de 0,7 nm et de largeur 0,32 nm pour les nanotubes HiPCO.

quantique [96]. Enfin, nous prenons une distribution en diamètre gaussienne tirée de l'ajustement de la raie  $S_1$  (voir partie 3.2.5). Les résultats de cette simulation rapide sont reproduits sur la figure 3.3.25 et sont en accord qualitatif avec les spectres expérimentaux. Ils confirment la modification de l'allure des spectres avec le diamètre moyen.

Il résulte de ce calcul qu'il est possible de **relier directement les structures des spectres de luminescence à une classe de chiralité donnée**. Cependant, il est difficile de dire que telle ou telle raie correspond à un nanotube précis.

### 3.3.5 Signature des défauts dans le spectre de photoluminescence

Nous avons vu dans le chapitre 1 que la méthode de synthèse par ablation laser d'une cible de graphite dopée produit une suie contenant des nanotubes de carbone, mais aussi du carbone amorphe, des restes de catalyseurs, des fullerènes etc... La plupart des scientifiques qui utilisent ce type de nanotubes de carbone procèdent à une étape de purification de cette suie afin d'obtenir un matériau ne contenant plus que des nanotubes. Les techniques les plus utilisées consistent en des traitements acides (voir chapitre 2). Or, cette étape de purification est connue pour introduire beaucoup de défauts ( $\sim 3\%$ ) sous forme de groupements carboxyles [82]. Nous avons donc cherché la signature de ces défauts dans les spectres de photoluminescence, en comparant les spectres obtenus pour le matériau brut et le matériau purifié.

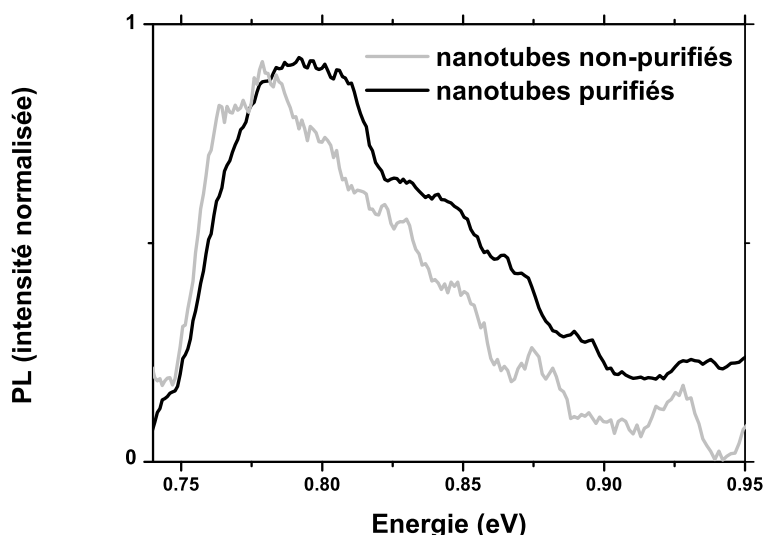


FIG. 3.3.26 – Spectres de photoluminescence des nanotubes V90 purifiés (courbe noire), des V90 bruts (courbe grise) au niveau du gap. Les courbes sont normalisées à  $E = 0,77$  eV.

Notons tout d'abord que nous observons un signal de photoluminescence au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs pour les deux types de matériaux (figure 3.3.26). De plus, la purification n'altère pas de façon significative le signal de photoluminescence au niveau du gap. A l'inverse, la photoluminescence des nanotubes purifiés se distingue très nettement de celle des nanotubes bruts par l'apparition d'une large bande de luminescence dans le visible, très intense

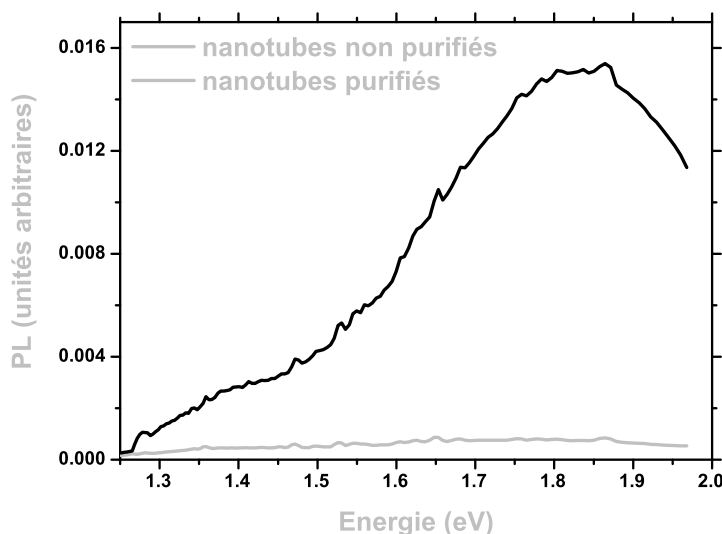


FIG. 3.3.27 – Spectres de photoluminescence des nanotubes V90 purifiés (courbe noire), des nanotubes V90 bruts (courbe grise) dans le visible, excitée à 2,41 eV.

(l'intensité du signal dans le visible est environ 100 fois plus intense qu'au niveau du gap), et dont la position du maximum se déplace avec l'énergie d'excitation. Afin de nous affranchir des différences de concentrations entre les nanotubes purifiés en suspension et les nanotubes bruts en suspension (voir paragraphe 3.2.4), nous normalisons les spectres en prenant comme référence l'intensité de photoluminescence au niveau du gap. Nous mesurons alors que le signal de photoluminescence dans le visible est environ 20 fois plus intense pour les nanotubes purifiés que pour les nanotubes bruts. Nous interprétons donc ce signal de photoluminescence dans le visible comme la signature des défauts induits par la méthode de purification.

### 3.3.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié les conditions d'existence du signal de photoluminescence des nanotubes de carbone. Nous avons vu qu'il "suffit" de mettre les nanotubes en suspension pour pouvoir observer le signal de photoluminescence au niveau du gap et ce à température ambiante. Nous avons vu aussi que plusieurs solvants sont possibles. De plus, nous avons montré que lors de l'étape de polymérisation de la suspension, les nanotubes restent isolés. Ceci nous a permis de commencer à étudier l'évolution du signal de photoluminescence en fonction de la température, marquée par une forte augmentation du

rendement de luminescence ( $\times 10$ ) et un décalage apparent vers le bleu d'environ 70 meV. D'autre part, l'aspect des spectres de photoluminescence est fortement conditionné par le diamètre moyen de l'échantillon. Plus le diamètre moyen est petit plus le spectre de photoluminescence est structuré. Enfin, nous avons vu que les défauts induits par l'étape de purification ont pour principale signature un fort signal de photoluminescence dans le visible.

## 3.4 Excitation de la photoluminescence

### 3.4.1 Introduction

La spectroscopie de photoluminescence donne des informations sur la transition fondamentale ( $S_1$ ). La spectroscopie d'excitation de la photoluminescence quant à elle apporte des informations sur les transitions excitées. Dans les nanotubes de carbone elle permet d'étudier la corrélation entre le signal de photoluminescence au niveau du gap (transition  $S_1$ ) des nanotubes semi-conducteurs et la transition  $S_2$ . Nous avons effectué des mesures sur les nanotubes HiPCO ainsi que sur les nanotubes V90.

### 3.4.2 Résultats expérimentaux

#### Excitation de la photoluminescence des nanotubes HiPCO

Les spectres de photoluminescence des nanotubes HiPCO présentent des structures très marquées (figure 3.4.28). Les spectres de photoluminescence sélective en énergie montrent de fortes variations en fonction de l'énergie d'excitation, ce qui conduit à l'hypothèse que ces structures correspondent à des classes de chiralité différentes [41, 57]. Nous avons réalisé des spectres d'excitation de la photoluminescence en positionnant la détection en résonance avec ces différentes structures (figure 3.4.29). Les spectres d'excitation de la photoluminescence présentent des structures très marquées dont la largeur varie de 40 meV à 90 meV environ.

On observe également des structures dont l'intensité est environ trois fois moins importante que les précédentes et qui se situent toutes à 320 meV de l'énergie de détection. Ces structures correspondent au signal Raman de second ordre de la bande G'. Cette bande Raman G' est le deuxième ordre de la bande Raman D ("Disorder induced Raman band") [64–68]. Les structures des spectres d'excitation de la photoluminescence nous permettent de mettre en relation une raie de photoluminescence (transition  $S_1$ ) avec l'énergie d'une transition  $S_2$ . En partant de l'hypothèse que les structures présentes dans les spectres de photoluminescence correspondent à des classes de chiralité différentes, on doit pouvoir assigner un couple (raie de PL, raie de PLE) à une classe donnée.

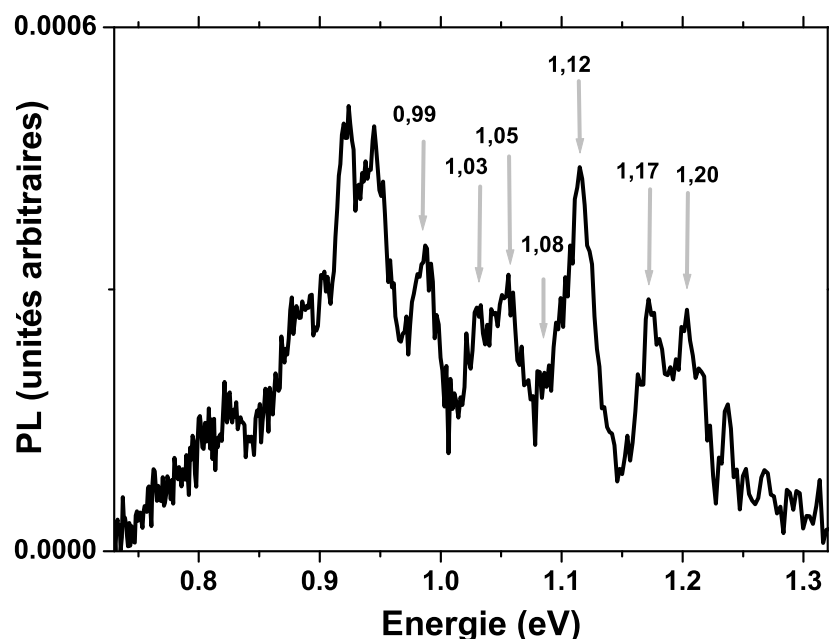


FIG. 3.4.28 – Spectre de photoluminescence des nanotubes HiPCO excité à 1,71 eV. Les flèches pointent les énergies de détection en PLE.

Sur le spectre de la figure 3.4.29 où la détection est placée à 1,05 eV, on remarque que pour une énergie de détection donnée on observe deux structures d'intensités comparables dans le spectre d'excitation. On peut donc supposer que nous observons la réponse de deux classes de chiralité différentes ayant un gap séparé de moins de 2 meV (résolution de l'expérience). Ceci montre l'intérêt de la spectroscopie d'excitation de la photoluminescence pour l'identification des différentes classes de chiralité présentes dans l'échantillon.

#### Excitation de la photoluminescence des nanotubes V90 dans D<sub>2</sub>O-SDS

De la même manière que pour les nanotubes HiPCO, les expériences de photoluminescence sélective en longueur d'onde montrent des variations en fonction de l'énergie d'excitation (figure 3.4.30). Les expériences d'excitation de la photoluminescence sont effectuées en plaçant la détection en résonance avec les structures observées en photoluminescence. Les courbes d'excitation de la photoluminescence (figure 3.4.31) présentent des structures marquées. La raie de photoluminescence centrée à 0,85 eV est reliée à une raie de PLE centrée à 1,33 eV. De même, la raie de photoluminescence centrée à 0,92 eV est reliée à une raie de PLE

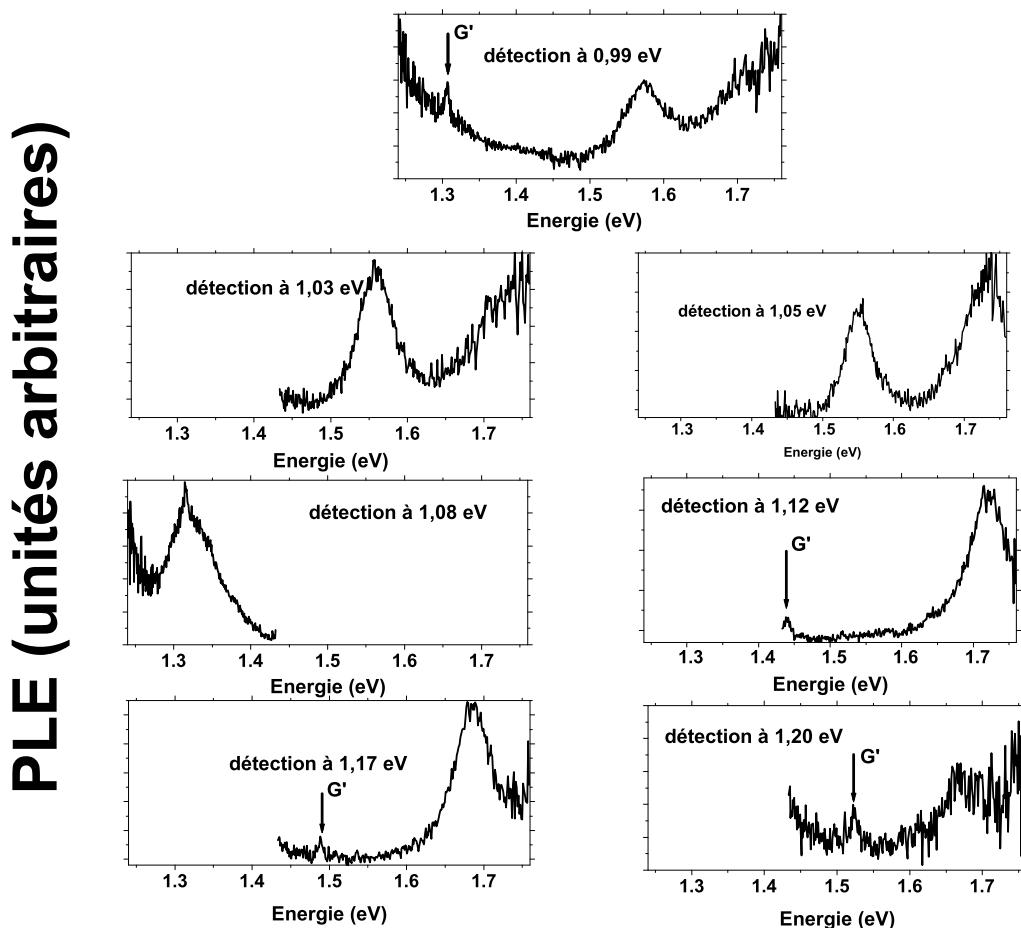


FIG. 3.4.29 – Spectre d'excitation de la photoluminescence des nanotubes HiPCO pour différentes valeurs de l'énergie de détection

centrée à 1,44 eV et celle centrée à 0,93 eV est reliée à une raie de PLE centrée à 1,43 eV. En théorie, il est donc possible d'identifier la classe de nanotube reliée à un couple (raie de PL, raie de PLE), et ainsi connaître les différentes classes de chiralité présentes dans l'échantillon.

### Excitation de la photoluminescence des nanotubes V90 dans NMP

Le spectre d'excitation ainsi que les spectres d'absorption et de photoluminescence des nanotubes V90 dans NMP sont représentés sur la figure 3.4.32. Le

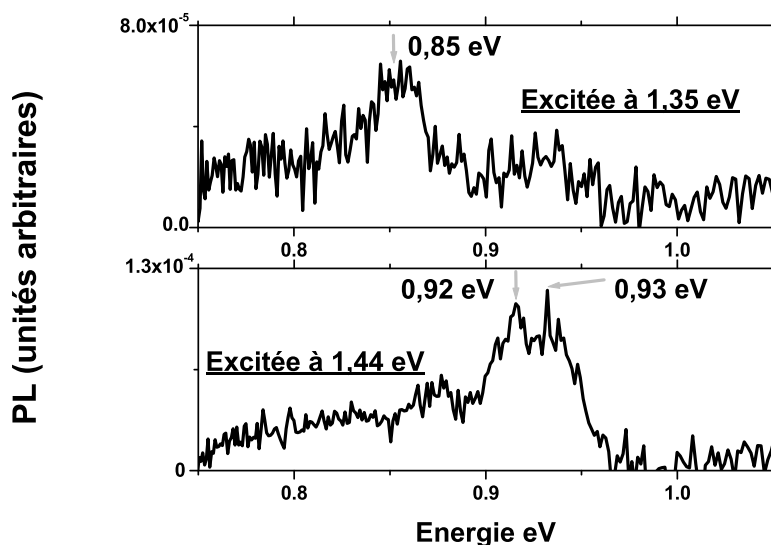


FIG. 3.4.30 – Courbes de photoluminescence sélective en longueur d’onde des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O$  – SDS. Photoluminescence excitée à 1,44 eV (courbe du bas) et à 1,35 eV (courbe du haut).

spectre de photoluminescence des nanotubes V90 dans NMP ne présentant pas de structures marquées, la détection est placée en résonance avec le maximum en intensité de la raie de photoluminescence (0,8 eV).

Le spectre d’excitation de la photoluminescence met en évidence une forte corrélation entre la raie  $S_2$  du spectre d’absorption (attribuée aux transitions entre la deuxième paire de singularités de Van-Hove) et l’intensité du signal de photoluminescence au niveau du gap. En effet, on observe que le spectre d’excitation reproduit l’allure du spectre d’absorption au niveau de la raie  $S_2$ . Le spectre d’excitation de la photoluminescence présente deux structures centrées à 1,31 eV et à 1,40 eV, qui correspondraient à deux classes de chiralité différentes. Lorsque l’énergie de détection est déplacée sur les côtés hautes et basses énergies de la raie de photoluminescence, la forme de la raie de PLE reste la même, seule son intensité diminue jusqu’à disparaître à 0,77 eV et à 0,85 eV.

### 3.4.3 Interprétation

Afin d’identifier les différentes classes de chiralité présentes dans nos échantillons, nous comparons nos données expérimentales aux calculs. Dans un premier temps, nous comparons nos données à un calcul de type liaisons fortes dans lequel

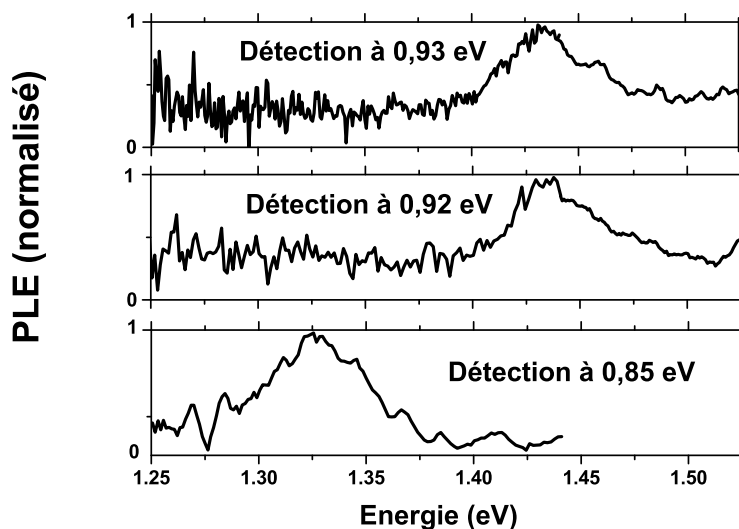


FIG. 3.4.31 – Courbes de PLE des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  pour différentes valeurs de l'énergie de détection. PLE normalisée à 1 au maximum du signal.

sont prises en compte l'interaction jusqu'aux troisièmes voisins ainsi que les intégrales de recouvrements  $s_1, s_2, s_3$  [53]. Sur la figure 3.4.33, nous traçons l'énergie de la transition  $S_2$  en fonction de celle de la transition  $S_1$ . Tout d'abord, nous observons que l'accord entre nos données et les calculs est mauvais, que ce soit pour les nanotubes HiPCO ou pour les nanotubes V90. Cependant, l'allure des points expérimentaux reproduit celle des calculs (pointillés de la figure 3.4.33). Certains effets comme l'interaction Coulombienne, la courbure du nanotube ou le "Trigonal Warping effect" (effet de chiralité sur la position des singularités de Van-Hove) ne sont pas inclus dans ce calcul. Or ces effets modifient de façon significative les énergies des transitions. Par exemple, l'effet de la courbure du nanotube sur l'énergie d'interaction  $\gamma_0$  entraîne un déplacement du gap vers le rouge de l'ordre de 30 meV [51] par rapport aux calculs de type liaisons fortes. De même, le "trigonal warping effect" entraîne des déplacements vers le bleu de l'ordre de 180 meV [51]. Enfin, l'effet Coulombien entraîne lui aussi un déplacement du gap vers le bleu de l'ordre de 100 meV [73, 97, 98]. Ces effets modifient de façon différente les transitions  $S_1$  et  $S_2$ , ce qui explique qu'il n'est pas possible de superposer les points expérimentaux et les calculs.

A la suite de O'Connel *et al* [41], Bachilo *et al* [57] ont publié les premières données d'excitation de la photoluminescence de nanotubes HiPCO en suspension dans  $D_2O - SDS$ . Les auteurs ont mis au point des formules semi-empiriques donnant les énergies des deux premières transitions des nanotubes semi-conducteurs



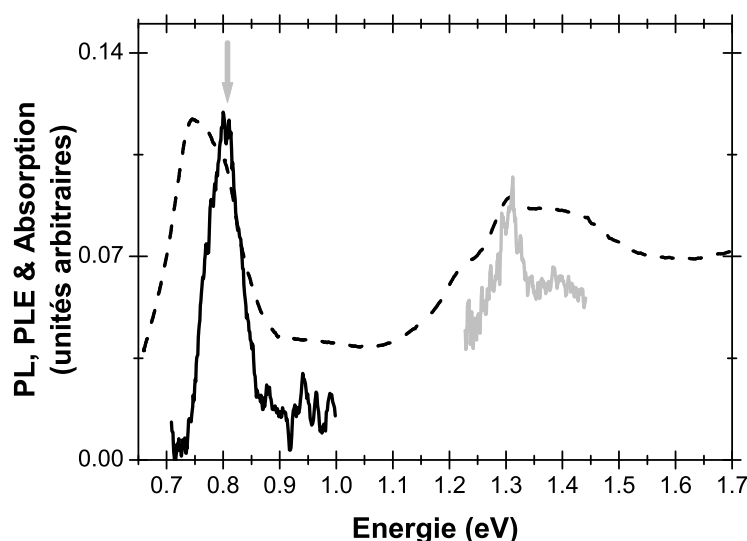


FIG. 3.4.32 – Spectre d'excitation de la photoluminescence des nanotubes V90 en suspension dans NMP détectée à 0.8 eV (courbe grise), spectre d'absorption de l'échantillon (courbe noire en pointillés). La flèche pointe l'énergie de détection placée sur le maximum en intensité du signal de photoluminescence (courbe noire).

en fonction du diamètre [57] :

$$\nu_{11} = \frac{10^7}{157,5 + 1066,9d_t} + \frac{A_1 \cos(3\theta)}{d_t^2}$$

$$\nu_{22} = \frac{10^7}{145,6 + 575,7d_t} + \frac{A_2 \cos(3\theta)}{d_t^2}$$

Où  $\nu_{ii}$  représente la fréquence (en  $\text{cm}^{-1}$ ) de la transition  $S_i$ , et  $\theta$  l'angle de chiralité (voir chapitre 1). De plus,  $A_1 = -710 \text{ cm}^{-1}$  pour  $n - m = 1 \text{ mod}(3)$ ,  $A_1 = 369 \text{ cm}^{-1}$  pour  $n - m = 2 \text{ mod}(3)$ ,  $A_2 = 1375 \text{ cm}^{-1}$  pour  $n - m = 1(3)$  et  $A_2 = -1475 \text{ cm}^{-1}$  pour  $n - m = 2(3)$ . A partir des calculs de types liaisons fortes représentés sur la figure 3.4.33, les auteurs ne peuvent pas identifier de façon précise les nanotubes présents dans leur échantillon. Cependant, ils pensent pouvoir dégager quatre possibilités d'identification. Afin de savoir laquelle de ces possibilités est la bonne, ils croisent leurs données de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence avec leurs données de spectroscopie Raman. Pour chaque possibilité, ils réalisent un ajustement de leur données de spectroscopie Raman. Ils prétendent ainsi pouvoir relier chaque structure des spectres d'excitation de la photoluminescence à une classe  $(n, m)$  de nanotube.

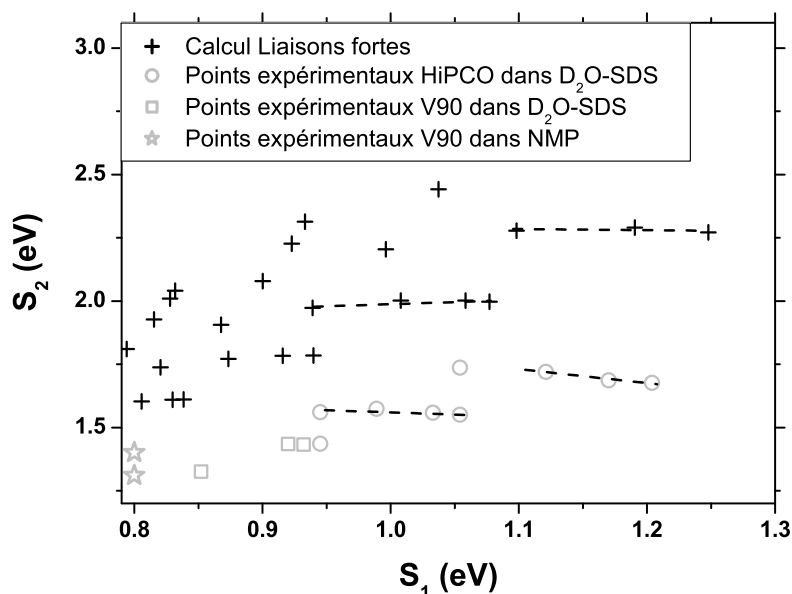


FIG. 3.4.33 –  $S_2$  en fonction de  $S_1$ . Calculs de type liaisons fortes (croix) et points expérimentaux pour les nanotubes HiPCO en suspension dans  $D_2O - SDS$  (ronds), pour les nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  (carrés) et pour les nanotubes V90 en suspension dans NMP (étoiles). Les pointillés montrent que les calculs reproduisent l'allure des points expérimentaux.

Sur la figure 3.4.34, les résultats expérimentaux d'excitation de la photoluminescence des nanotubes HiPCO en suspension dans  $D_2O - SDS$ , des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  et en suspension dans NMP concordent bien avec les calculs semi-empiriques de Bachilo *et al.* Ceci vient confirmer qu'il est possible, à l'aide des données de photoluminescence et d'excitation de la photoluminescence, d'identifier certaines classes de nanotubes présentes dans nos échantillons. Nous avons ainsi pu identifier 9 classes de nanotubes différentes dans l'échantillon de nanotubes HiPCO, 2 dans l'échantillon de nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  et 2 dans l'échantillon de nanotubes V90 en suspension dans NMP. Dans le tableau 3.4.35, nous récapitulons les couples (raie de PL, raie de PLE) et nous indiquons le nanotube (n, m) correspondant. Notons cependant que nous identifions certaines classes de nanotubes présentes dans nos échantillons, mais il est possible qu'il en existe d'autres que nous ne pouvons pas identifier. Enfin, l'écart énergétique entre deux classes de chiralité successives étant plus grand pour les nanotubes HiPCO que pour les nanotubes V90, l'identification des nanotubes est plus sûre pour les nanotubes HiPCO.

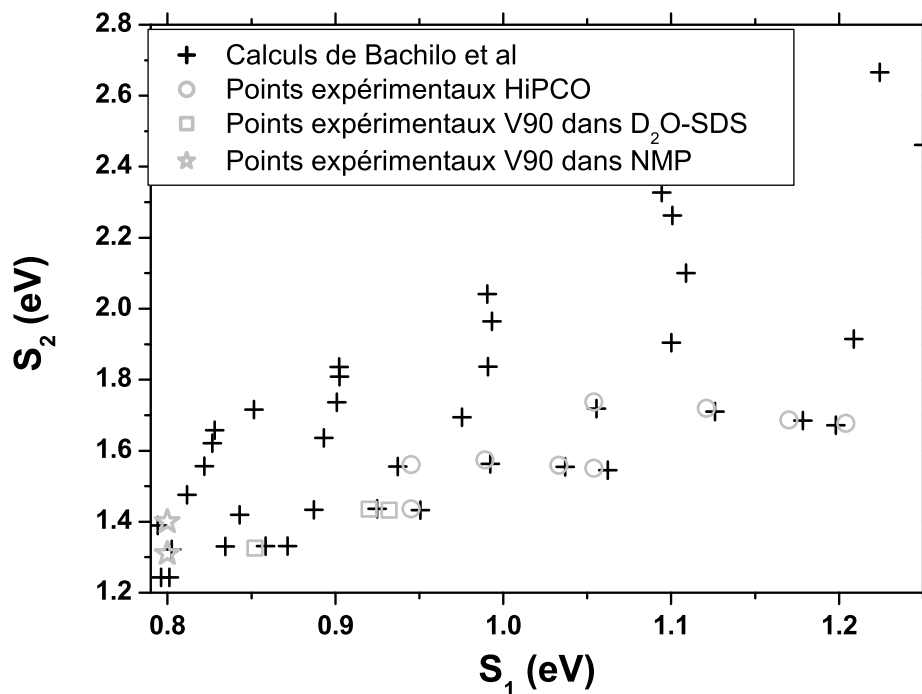


FIG. 3.4.34 –  $S_1$  en fonction de  $S_2$ . Formules empiriques [57](croix) et points expérimentaux pour les nanotubes HiPCO (ronds), pour les nanotubes V90 dans  $D_2O - SDS$  (carrés) et pour les nanotubes V90 dans NMP (étoiles).

### 3.4.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons rapporté les résultats de spectroscopie d'excitation de la photoluminescence pour les nanotubes HiPCO en suspension dans  $D_2O - SDS$ , les nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  et pour les nanotubes V90 en suspension dans NMP. Les spectres d'excitation de la photoluminescence présentent des raies marquées que l'on relie à une raie de photoluminescence. Les calculs de type liaisons fortes ne sont pas suffisants pour identifier les différentes classes de chiralité présentes dans l'échantillon. En revanche, les formules semi-empiriques de Bachilo *et al* concordent bien avec nos données expérimentales et nous ont permis d'identifier différentes classes de nanotubes dans les trois types d'échantillons. Enfin, il faut noter qu'il n'existe aucune justification théorique de ces calculs. Une analyse des calculs semi-empiriques est donc nécessaire afin de comprendre la déviation observée par rapport aux calculs de type liaisons fortes.

type	Raie de PL (eV)	Raie de PLE (eV)	nanotube (n,m)
HiPCO	0,945	1,436	(13, 2)
	0,945	1,561	(9, 7)
	0,989	1,574	(10, 5)
	1,033	1,559	(11, 3)
	1,054	1,551	(12, 1)
	1,054	1,737	(8, 6)
	1,121	1,72	(9, 4)
	1,17	1,687	(10, 2)
	1,204	1,677	(11, 0)
V90 dans NMP	0,8	1,312	(12, 7)
	0,8	1,4	(11, 7)
V90 dans D2O-SDS	0,852	1,326	(14, 3)
	0,92	1,435	(12, 4)
	0,932	1,433	(12, 4) ?

FIG. 3.4.35 – tableau récapitulatif des expériences de PL et de PLE. Identification des différentes classes de nanotubes présentes dans différents échantillons.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord vu que la spectroscopie d'absorption est un bon outil de caractérisation. Elle est notamment une méthode éprouvée pour avoir accès au diamètre moyen des nanotubes présents dans l'échantillon. Nous avons ainsi pu caractériser les différents échantillons utilisés par la suite.

D'autre part, nous avons étudié les propriétés de photoluminescence des nanotubes de carbone. Nous avons montré qu'il "suffit" de mettre les nanotubes de carbone en suspension pour pouvoir observer le signal de photoluminescence. De plus, nous avons montré que la présence ou non de structures dans les spectres d'absorption est essentiellement liée au diamètre moyen de l'échantillon. Plus le diamètre des nanotubes est petit plus la dispersion des énergies de gap est importante, et plus on observe de structures dans le spectre de photoluminescence.

Nous avons effectué des expériences de spectroscopie d'excitation de la photoluminescence en positionnant la détection en résonance avec les structures observées dans les spectres de photoluminescence. En comparant nos données expérimentales aux formules empiriques de Bachilo *et al* [57], nous avons pu identifier certaines classes de nanotubes présentes dans nos différents échantillons.

Par ailleurs, nous avons observé la signature des défauts des nanotubes de carbone. Les nanotubes purifiés se mettent très bien en suspension (défauts

hydrophiles). Leur spectre de photoluminescence est affecté d'un fort signal dans le visible. Pour étudier les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone, il est donc préférable de travailler avec le matériau brut, en essayant de se séparer des impuretés par des méthodes plus "douces" (méthode par centrifugation par exemple).

Le problème particulier de l'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone vient de ce que l'énergie des transitions varie très fortement pour de très faibles variations de diamètre (effet de chiralité). Même pour des dispersions en taille raisonnables, les spectres restent fortement inhomogènes. Seules deux voies d'études semblent pouvoir s'affranchir de cette difficulté : la spectroscopie de nanotube unique, voie ouverte par [88, 99], et, à un niveau beaucoup plus prospectif, la mise au point de méthodes de croissance sélectives en chiralité.



# Chapitre 4

## Optique non-linéaire femtoseconde : la dynamique des interactions électroniques dans les nanotubes de carbone

### 4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons discuté des différentes conditions dans lesquelles il est possible d'observer un signal de photoluminescence au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs. Lorsque les nanotubes sont déposés sur un substrat, il est impossible d'observer ce signal. En revanche, lorsque les nanotubes sont mis en suspension, on observe un signal de photoluminescence à température ambiante. Grâce à l'optique non-linéaire femtoseconde, nous avons accès à la dynamique des processus fondamentaux entrant en jeu lors des différentes étapes de relaxation. Nous étudions tout d'abord la dynamique des porteurs de charges dans les échantillons ne présentant pas de luminescence. Dans un deuxième temps, nous étudions les échantillons "luminescents" dans des conditions équivalentes, afin de mettre en évidence les différences dans les dynamiques des interactions. Nous nous intéressons ensuite à la réponse non-linéaire hors-résonance des nanotubes afin de sonder le caractère intrinsèque ou extrinsèque du fond d'absorption sur lequel les raies d'absorption  $S_1$ ,  $S_2$  et  $M_1$  sont superposées (voir chapitre 3). Finalement, nous évaluons la susceptibilité non-linéaire électronique d'ordre 3 des nanotubes de carbone à partir de nos données expérimentales.

## 4.2 Dynamique des porteurs de charge dans les nanotubes de carbone déposés sur un substrat

### 4.2.1 Introduction

Nous étudions tout d'abord la relaxation au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs à l'aide d'expériences pompe-sonde dégénérées autour de 0,77 eV. Après comparaison des résultats avec des expériences similaires menées à basse température ou effectuées pour des conditions d'excitation des porteurs à plus haute énergie, nous formerons des hypothèses pour expliquer l'absence de signal de photoluminescence sur ces échantillons.

### 4.2.2 Dynamique des porteurs au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs

Nous nous plaçons dans une configuration dégénérée où la pompe et la sonde ont la même longueur d'onde (1600 nm) et sont en résonance avec la transition  $S_1$  des nanotubes semi-conducteurs (échantillon V90, gap à 0,77 eV).

Sur la figure 4.2.1 est représenté le changement de transmission en fonction du retard pompe-sonde observé pour les nanotubes V90 déposés sur un substrat. Après absorption du faisceau de pompe, la transmission de l'échantillon augmente de façon transitoire (photoblanchiment). L'amplitude relative du changement de transmission est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}$  pour une fluence  $F$  de  $13 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

La corrélation croisée (courbe grise) nous donne la résolution temporelle de l'expérience, ici 230 fs environ.

Les résultats sont qualitativement identiques pour les nanotubes D155 (voir chapitre 2 pour la description des échantillons).

### Régime des faibles perturbations

Dans le régime des faibles perturbations, toutes les équations d'évolutions sont linéaires et les temps caractéristiques observés sont indépendants de l'intensité d'excitation ; c'est dans ce régime que nous voulons nous placer pour obtenir des informations sur les propriétés intrinsèques des nanotubes.

Les mesures pour différentes fluences de pompe (de  $5 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$  à  $13 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) présentées sur la figure 4.2.2, superposables après normalisation, donnent la confirmation expérimentale que nos mesures s'effectuent bien dans ce régime.

L'ordre de grandeur de la densité de porteurs photo-crées par impulsion de pompe peut être évalué de la façon suivante : on estime tout d'abord le nombre



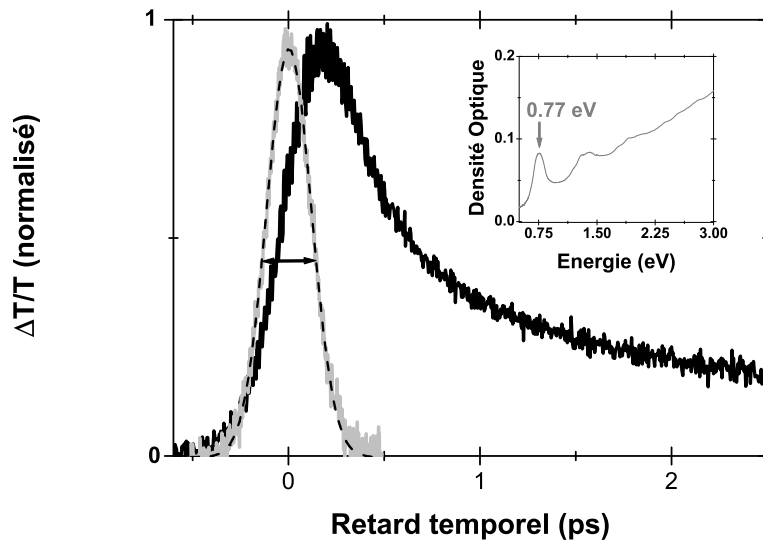


FIG. 4.2.1 – *Changement de transmission normalisé pour des nanotubes V90 déposés sur un substrat en verre en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 0,77 eV (courbe noire) pour une fluence de pompe de  $13 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Corrélation croisée des impulsions de pompe et de sonde (courbe grise) et ajustement gaussien (pointillés noirs) de largeur à mi hauteur 230 fs. Insert : spectre d'absorption de l'échantillon. La flèche indique l'énergie de la pompe et de la sonde.*

d'électrons excités par unité de volume :

$$N = F \times \frac{A}{L\hbar\omega_{pompe}} \simeq 10^{24} \text{ e}^- \cdot \text{m}^{-3}$$

Où  $A$  est l'absorption ( $1 - 10^{-\text{OD}} \simeq 7\%$  à 0,77 eV),  $L$  est l'épaisseur de l'échantillon ( $L \simeq 50 \text{ nm}$ ) et pour une fluence de  $10 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Nous avons également besoin d'évaluer le nombre de nanotubes par unité de volume dans notre échantillon. Pour une porosité telle que les nanotubes représentent 10% du volume total, et en considérant un nanotube de diamètre 1 nm et de longueur  $1 \mu\text{m}$ , la densité de nanotubes par unité de volume est de l'ordre de  $10^{23}$  nanotubes. $\text{m}^{-3}$ . Le nombre d'électrons photo-crées par nanotube est donc compris entre 1 (les nanotubes occupent tout le volume) et 10 (les nanotubes occupent 10% du volume).

Ce nombre est à comparer avec le nombre d'états  $\Upsilon(\Delta E)$  existant à partir du bas de la bande de conduction et sur un écart d'énergie  $\Delta E$  égal à la largeur spectrale de l'impulsion qui crée ces porteurs. L'expérience se déroule dans le régime des faibles perturbations si ce nombre est grand devant le nombre de

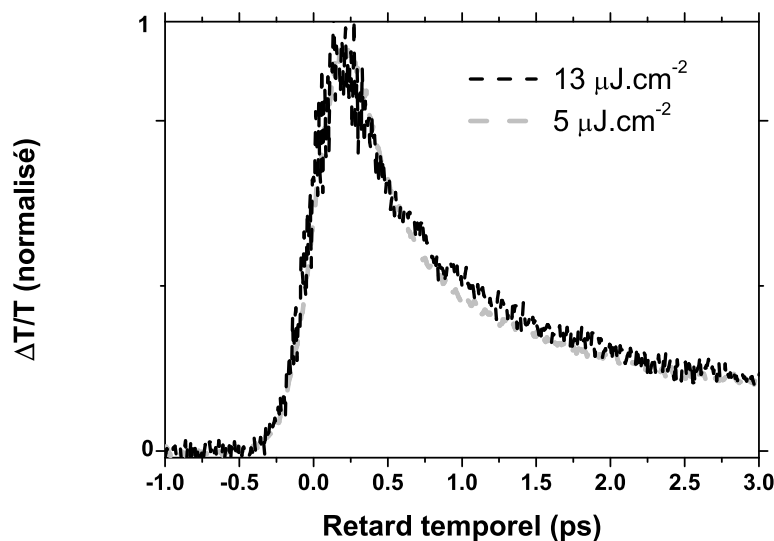


FIG. 4.2.2 – *Changement de transmission des nanotubes V90 déposés sur un substrat en verre en fonction de la fluence de pompe. Configuration dégénérée à 0,77 eV. Fluence de  $5 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (courbe grise) et de  $13 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (courbe noire).*

porteurs photo-cr  s. La densité d'  tats pour un milieu 1D de longueur  $l$  s'écrit de la manière suivante (voir chapitre 1) :

$$\rho(E) = \frac{l}{2\pi} \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

Où  $m^*$  est la masse effective de l'électron, et où on prend l'origine des énergies en bas de la bande de conduction. Le nombre d'  tats  $\Upsilon(\Delta E)$  s'écrit :

$$\Upsilon(\Delta E) = \int_0^{\Delta E} \rho(E) dE$$

$$\Upsilon(\Delta E) = \sqrt{\frac{\Delta E}{\frac{\hbar^2 \pi^2}{2m^* l^2}}}$$

Le rapport situé sous la racine dans l'équation précédente représente le rapport entre la largeur énergétique de l'excitation et l'énergie de confinement du milieu 1D de longueur  $L$ .

La largeur spectrale du laser est d'environ 20 meV, pour une longueur  $l = 1 \mu\text{m}$  et en prenant la masse libre de l'électron,  $\Upsilon(\Delta E)$  est de l'ordre de 200   tats.

Le nombre d'électrons photo-cr  s est donc petit devant le nombre d'  tats disponibles, les électrons sont donc tous en bas de bande de conduction, il n'y a donc pas de phénomène d'accumulation qui pourrait rendre la dynamique non-linéaire. Le nombre d'électrons photo-cr  s est donc bien compatible avec le régime des faibles perturbations.

### Dynamique du changement de transmission et dynamique des porteurs

La figure 4.2.3 représente un schéma du dépôt des nanotubes sur un substrat en verre. Les grandeurs accessibles à une expérience pompe-sonde sont les

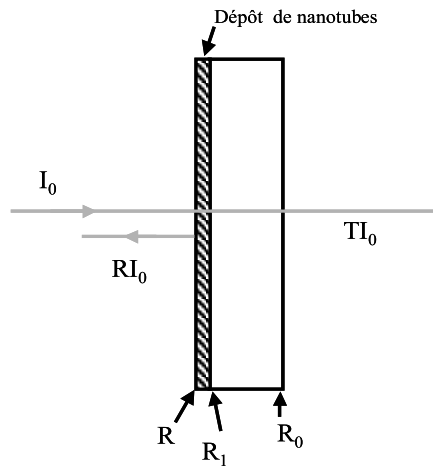


FIG. 4.2.3 – schéma du dépôt des nanotubes sur un substrat en verre.  $R$  désigne le coefficient de réflexion du dépôt de nanotubes,  $R_1$  celui de l'interface nanotubes-lame de verre,  $R_0$  celui de l'interface de la lame de verre-air et  $T$  le coefficient de transmission de l'ensemble (nanotubes - lame de verre).  $I_0$  représente l'intensité de l'onde incidente.

changements relatifs de transmission et de réflexion. Le coefficient de réflexion en intensité d'une onde à une interface entre deux milieux d'indices  $n_0$  et  $n_1$ , en incidence normale, s'écrit :

$$R_{0-1} = \frac{(n_0 - n_1)^2}{(n_0 + n_1)^2}$$

Dans notre cas, le coefficient  $R_{mesur}$  que nous mesurons est égal à :

$$R_{mesur} = R - (1 - R)R_1 10^{-2DO}$$

A l'aide de la mesure du coefficient de réflexion ( $R_{mesur} \simeq 0,13$ ) et en résolvant l'équation précédente (en prenant l'indice de l'air égal à 1 et celui du verre à 1,52 (BK7)) nous évaluons l'indice statique  $n_0$  des nanotubes et nous trouvons :

$$n_0 = 2,3$$

A l'aide de la valeur de  $n_0$ , on calcule les coefficients  $R$  et  $R_1$  :

$$R = 12\%$$

$$R_1 = 2,5\%$$

La réflexion à l'interface nanotube-lame de verre peut donc être négligée.

Les coefficients de réflexion et d'absorption de la lame de verre ne sont pas modifiés par la pompe. On ne considère ici que la réflexion à l'interface air-nanotubes et la transmission des nanotubes. On écrit donc :

$$I_0 (1 - R) \exp(-\alpha L) = T I_0$$

Où  $R$  désigne le coefficient de réflexion du dépôt de nanotubes,  $T$  représente le coefficient de transmission et  $\alpha$  est le coefficient d'absorption du dépôt de nanotubes.  $I_0$  représente l'intensité de l'onde incidente.

Après différentiation, on a donc :

$$-\Delta\alpha L(1 - R) \exp(-\alpha L) - \Delta R \exp(-\alpha L) = \Delta T$$

La figure 4.2.4 montre que les courbes de  $\Delta T/T$  et de  $\Delta R/R$  se superposent. Les changements relatifs de transmission et de réflexion ont donc la même dynamique. Mais, le changement de transmission absolu ( $\Delta T$ ) est environ 15 fois plus important que le changement de réflexion absolu ( $\Delta R$ ). On peut donc négliger le changement de réflexion par rapport au changement de transmission. On a donc :

$$-\Delta\alpha L (1 - R) \exp(-\alpha L) = \Delta T$$

d'où

$$-\Delta\alpha L = \frac{\Delta T}{(1 - R) \exp(-\alpha L)}$$

d'où

$$\frac{\Delta T}{T} = -L\Delta\alpha$$

Nous pouvons donc assimiler le changement de transmission au changement d'absorption de l'échantillon.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  pour une onde de fréquence  $\omega$ , relatif à la transition entre le haut de la "bande de valence" et le bas de la "bande de conduction" est proportionnel à :

$$\alpha \propto D_{Jv-c}(\omega) |P_{vc}|^2$$

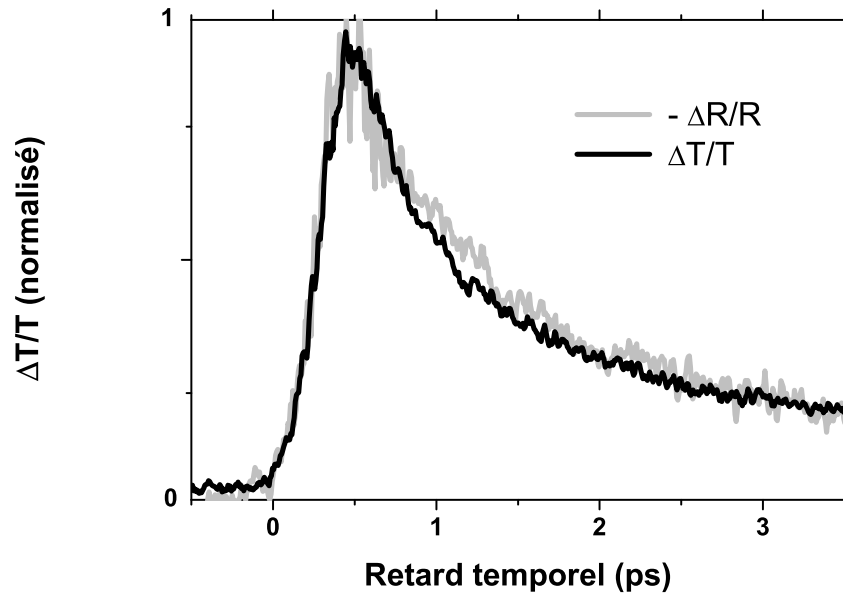


FIG. 4.2.4 – *Changement de transmission et changement de réflexion (inversé et normalisé) des nanotubes V90 déposés sur un substrat en verre en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 0,77 eV.*

Où  $D_{Jv-c}(\hbar\omega)$  est la densité d'états conjointe, et  $|P_{vc}|$  est l'élément de matrice de l'opérateur impulsion entre la bande de valence et la bande de conduction. En considérant la densité d'états conjointe liée à l'absorption (c'est-à-dire la différence entre les processus c-v et v-c), et en faisant la moyenne sur toutes les directions de nanotubes, on a :

$$D_{Jv-c}(\hbar\omega) \propto \sum_{\vec{k}} \{f_v(\vec{k})[1 - f_c(\vec{k})] - f_c(\vec{k})[1 - f_v(\vec{k})]\} \delta[E_v(\vec{k}) + \hbar\omega - E_c(\vec{k})]$$

$$D_{Jv-c}(\hbar\omega) \propto \sum_{\vec{k}} \{f_v(\vec{k}) - f_c(\vec{k})\} \delta[E_v(\vec{k}) + \hbar\omega - E_c(\vec{k})]$$

Où  $f_{v,c}(\vec{k})$  est la distribution de Fermi-Dirac :

$$f_{v,c}(\vec{k}) = \frac{1}{1 + \exp[(E(\vec{k}) - E_F)/k_B T]}$$

Où  $E_F$  est l'énergie de Fermi, T est la température et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

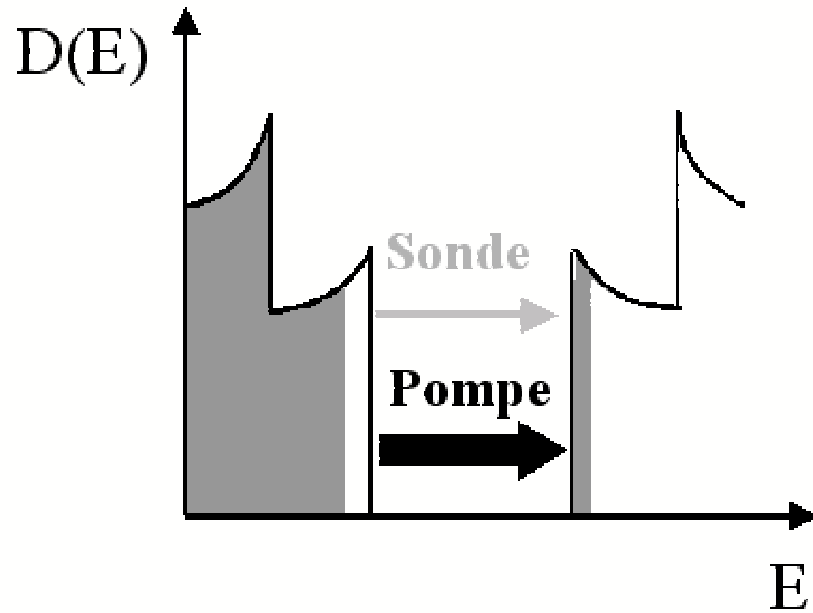


FIG. 4.2.5 – Effet de remplissage de bande juste après l’absorption partielle de la pompe accordée sur la raie  $S_1$  des nanotubes semi-conducteurs.

A l’équilibre thermodynamique, on a :

$$f_v(\vec{k}) = 1$$

$$f_c(\vec{k}) = 0$$

Après la perturbation due à la pompe, on a :

$$f_v(\vec{k}) = 1 - \Delta f_{trous}(\vec{k})$$

$$f_c(\vec{k}) = \Delta f_{e^-}(\vec{k})$$

Le changement du coefficient d’absorption  $\Delta\alpha(\hbar\omega)$  induit par la pompe sera donc proportionnel à  $\Delta f_{trous} + \Delta f_{e^-}$ , c’est-à-dire aux populations de porteurs créés par l’impulsion de pompe.

**L’étude du changement de transmission transitoire lors des expériences pompe-sonde nous permet donc de remonter à la dynamique des populations de porteurs de charge photo-crés.**

Le photoblanchiment observé peut donc être interprété comme un effet de remplissage de bande. En effet, lorsque la pompe est absorbée par le nanotube, des électrons sont promus de la bande de valence vers la bande de conduction. Lorsque la sonde arrive, les états finals de la bande de conduction sont déjà

partiellement occupés (figure 4.2.5), tandis que les états de départ de la bande de valence sont partiellement dépeuplés. La probabilité de la transition optique est donc réduite, ce qui se traduit par une augmentation transitoire de la transmission de la sonde.

### Analyse de la dynamique

Sur la figure 4.2.6, nous avons représenté le changement de transmission de l'échantillon V90 en fonction du retard pompe-sonde sur une échelle semi-logarithmique. La dynamique observée n'est pas exponentielle, mais on peut toujours ajuster la courbe de façon approximative avec une somme d'exponentielles. Sur les figures 4.2.6 et 4.2.7, on voit que lorsque l'on considère des échelles de

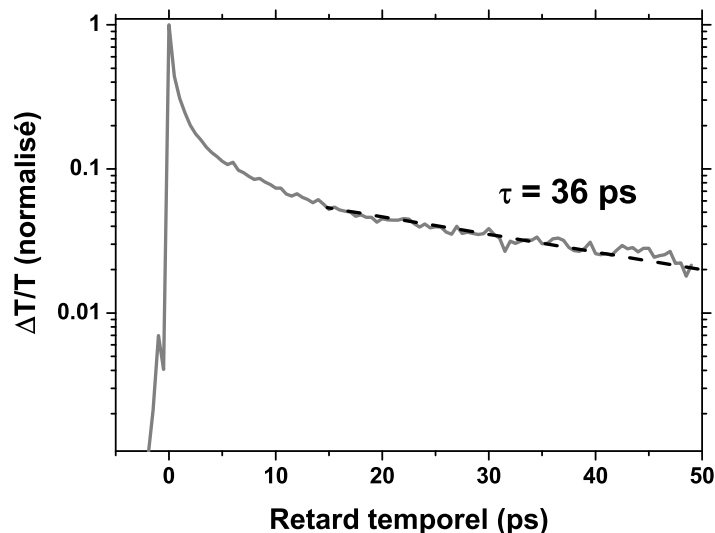


FIG. 4.2.6 – *Changement de transmission de l'échantillon V90 déposé sur un substrat en verre en échelle semi-log en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 0,77 eV. L'ajustement exponentiel aux temps longs (pointillés) donne un temps de recombinaison de 36 ps.*

temps différentes (50 ps pour la figure 4.2.6 et 200 ps pour la figure 4.2.7), les temps déduits des ajustements sont différents (36 ps dans un cas et 70 ps dans l'autre cas). Les temps de recombinaison qui sont alors mesurés n'ont pas d'autre signification que de donner un ordre de grandeur des temps caractéristiques des processus de relaxation observés.

Nous pouvons cependant mesurer que 50% de la population a relaxé après les 600 premières femtosecondes, 70% après 1,3 ps, 90% après 6,5 ps et enfin 95%

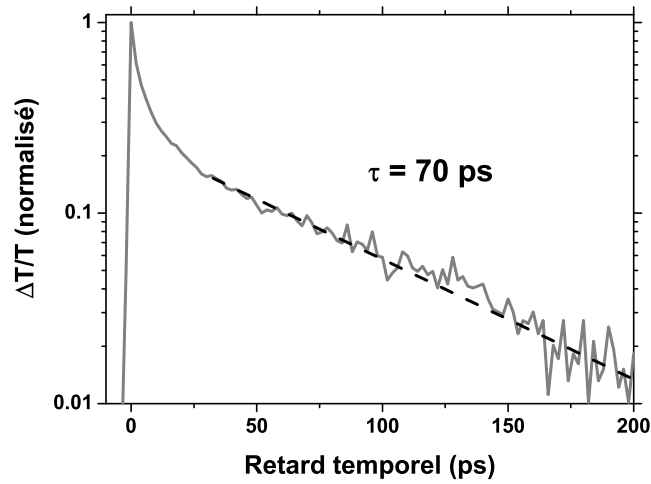


FIG. 4.2.7 – *Changement de transmission de l'échantillon V90 déposé sur un substrat en verre en échelle semi-log en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 0,77 eV. L'ajustement exponentiel (pointillés) aux temps longs donne un temps de recombinaison de 70 ps.*

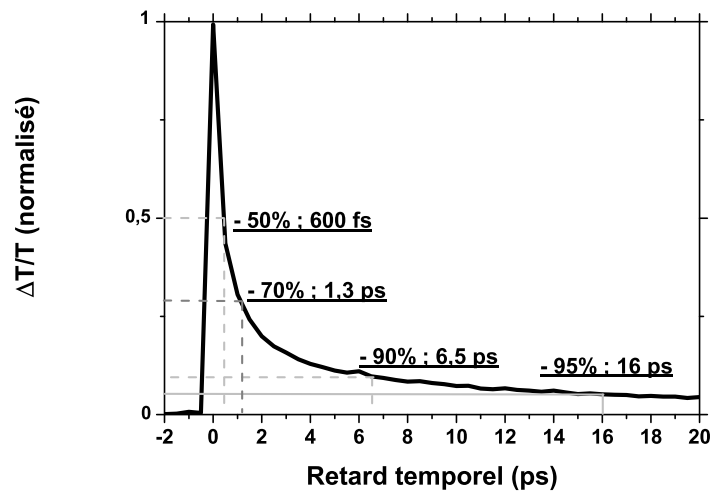


FIG. 4.2.8 – *Changement de transmission de l'échantillon V90 déposé sur un substrat en verre. Configuration dégénérée à 0,77 eV. Les pointillés gris marquent les retards pour lesquels le signal a diminué de 50%, 70%, 90% et 95%.*



après 16 ps (figure 4.2.8).

### 4.2.3 Etude de la relaxation inter sous-bandes

Pour étudier la dynamique de la relaxation inter sous-bandes, c'est-à-dire la relaxation entre deux singularités de Van-Hove de la bande de conduction ou de la bande de valence, nous utilisons une configuration à deux couleurs où la pompe est en résonance avec la transition  $S_2$  des nanotubes semi-conducteurs et où la sonde est en résonance avec la transition  $S_1$ . Ensuite, nous utilisons une configuration dégénérée où la pompe et la sonde sont placées en résonance avec la transition  $S_2$  des nanotubes semi-conducteurs.

#### Configuration à deux couleurs

La raie  $S_2$  des nanotubes D155 est centrée à 1,47 eV et a une largeur de 190 meV. Celle des nanotubes V90 est centrée à 1,37 eV et a une largeur de 160 meV. Le faisceau résiduel du Ti :saphir est utilisé comme pompe dans cette

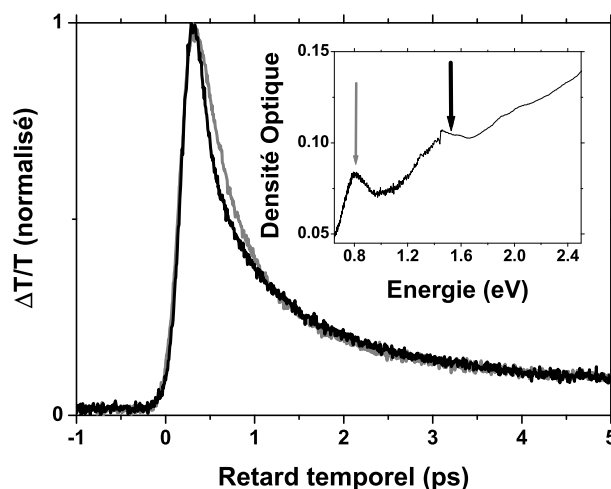


FIG. 4.2.9 – *Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre. Configuration dégénérée à 0,8 eV (courbe noire). Configuration deux couleurs (courbe grise) pompe à 1,53 eV et sonde à 0,8 eV. Insert : spectre d'absorption de l'échantillon, la flèche noire indique l'énergie de la pompe et la flèche grise indique l'énergie de la sonde.*

configuration et son énergie est fixée à 1,53 eV lorsqu'il est utilisé pour pomper l'OPO (voir chapitre 2). Pour se placer dans la configuration où la pompe est

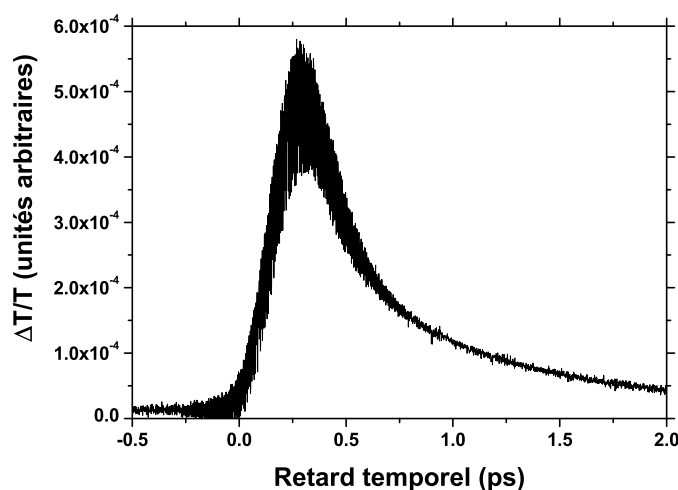


FIG. 4.2.10 – *Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre avec les polarisations de pompe et de sonde parallèles. Figure d’interférences. configuration dégénérée à 0,8 eV.*

en résonance avec la raie  $S_2$ , les nanotubes D155 sont plus adaptés. La sonde est placée à 0,8 eV en résonance avec la transition  $S_1$  des nanotubes semi-conducteurs.

On observe là aussi un phénomène de photoblanchiment transitoire (figure 4.2.9). Les courbes dans les configurations à deux couleurs et dégénérées se superposent au-delà de la première picoseconde. La dynamique de la relaxation aux temps longs est donc la même dans les deux configurations. Dans la configuration à deux couleurs, on pourrait s’attendre à observer un temps de montée du signal qui correspondrait au temps nécessaire aux électrons pour relaxer en bas de bande. Cependant, on n’observe aucun temps de montée. La résolution temporelle de l’expérience étant de 200 fs (voir chapitre 2), la relaxation des porteurs est donc plus rapide que 200 fs et ces porteurs suivent ensuite la même dynamique que lorsqu’ils sont directement injectés au niveau du gap.

On peut cependant remarquer une légère différence aux temps courts ( $< 1,1$  ps) entre les courbes dans les configurations à deux couleurs et dégénérées. En effet, dans la configuration dégénérée la forme des courbes aux temps courts est modifiée par l’artéfact cohérent qui est un phénomène d’interférences entre la pompe et la sonde. Le temps pendant lequel sont observées ces interférences correspond au temps pendant lequel les impulsions sont superposées. De plus, si les polarisations de la pompe et de la sonde ne sont pas croisées, on observe alors des figures d’interférences très marquées sur cette durée (figure 4.2.10). La mesure dans la configuration dégénérée présentée sur la figure 4.2.9 correspond à

des polarisations de pompe et de sonde croisées. Cependant, l'imprécision sur le croisement des polarisations est telle qu'il subsiste encore des interférences qui déforment la courbe lors de la première picoseconde. Ces interférences sont elles-mêmes échantillonnées par notre système d'acquisition, donnant ainsi naissance à une déformation ne correspondant pas au phénomène physique étudié ici. Ce phénomène est évidemment absent dans la configuration à deux couleurs, ce qui explique vraisemblablement la différence entre les deux courbes.

### Configuration dégénérée

Pour compléter notre vision de la décroissance de la population de porteurs injectés dans les bandes de hautes énergies, nous sondons directement la transition  $S_2$ , dans une configuration dégénérée à 1,47 eV. Pour cette mesure, nous utilisons

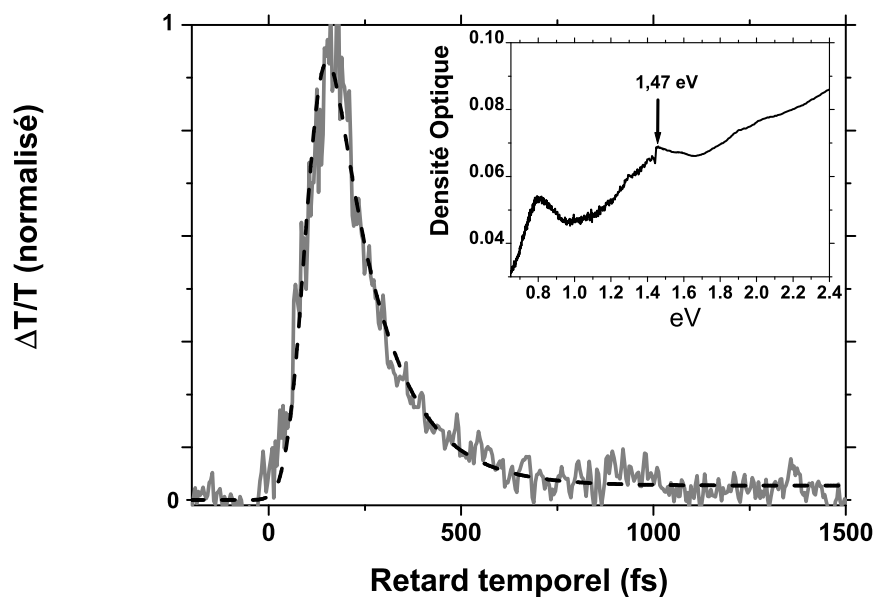


FIG. 4.2.11 – *Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 1,47 eV (courbe noire). Ajustement exponentiel (courbe grise en pointillés). Insert : spectre d'absorption de l'échantillon, la flèche indique l'énergie de la pompe et de la sonde.*

les impulsions du laser Ti :Saphir ; notre résolution temporelle est donc meilleure et est d'environ 100 fs (voir chapitre 2).

Là encore, nous observons un phénomène de photoblanchiment transitoire

(figure 4.2.11). Le photoblanchiment est encore dû à un effet de remplissage de bande, mais les états se dépeuplent beaucoup plus rapidement (un ordre de grandeur) qu'au niveau du gap. En effet, nous mesurons un temps de relaxation de l'ordre de 130 fs. Ce résultat vient confirmer l'analyse que nous avons faite des résultats de la configuration à deux couleurs, où nous avons conclu que ce temps devait être inférieur à 200 fs.

#### 4.2.4 Dépendance en température de la dynamique des porteurs

Afin de mettre en évidence une éventuelle participation des phonons dans les processus de relaxation, nous avons effectué les expériences rapportées dans les paragraphes 4.2.2 et 4.2.3 à basse température ( $\sim 20$  K) (figure 4.2.12). La

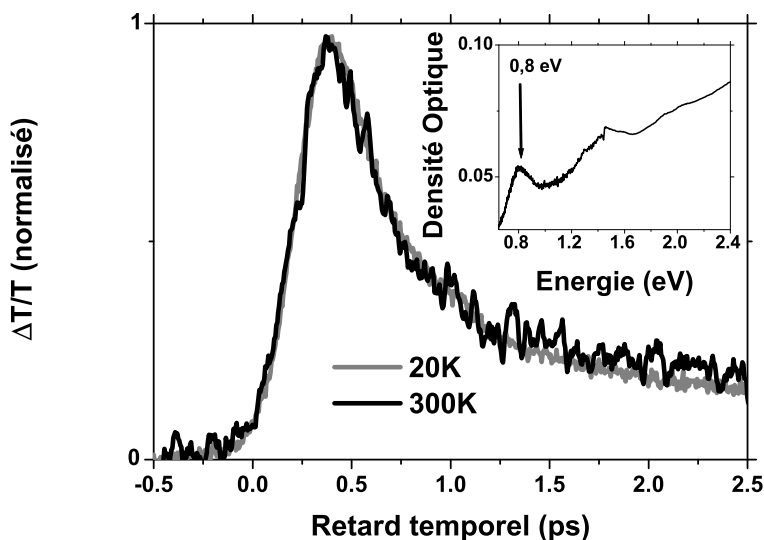


FIG. 4.2.12 – *Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 0,8 eV, à 300 K (courbe noire), et à 20 K (courbe grise). Insert : spectre d'absorption de l'échantillon, la flèche indique l'énergie de la pompe et de la sonde.*

figure 4.2.12 montre que les courbes à 20 K et à 300 K, pour une configuration dégénérée en résonance avec la transition  $S_1$ , se superposent. La dynamique de recombinaison au niveau du gap apparaît donc insensible à la température.

De même, pour une configuration dégénérée en résonance avec la transition  $S_2$  (figure 4.2.13), les courbes se superposent parfaitement. La dynamique de relaxation inter sous-bandes est donc la même à 300 K et à 15 K.

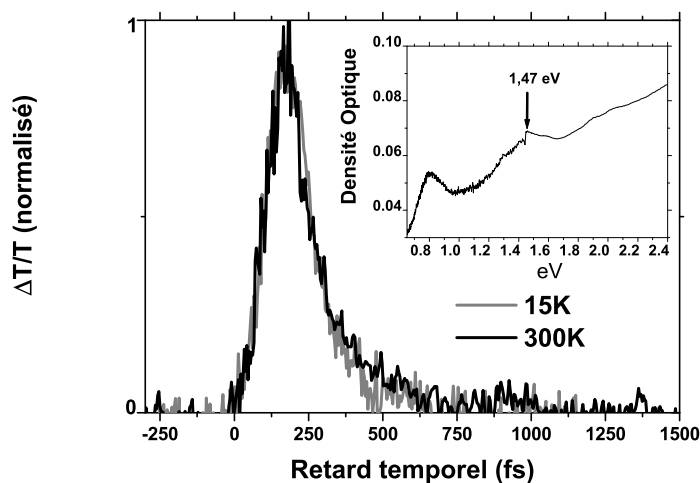


FIG. 4.2.13 – *Changement de transmission des nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 1,47 eV, à 300 K (courbe noire), et à 15 K (courbe grise). Insert : spectre d'absorption de l'échantillon, la flèche indique l'énergie de la pompe et de la sonde.*

En conclusion, quelle que soit la configuration choisie, les dynamiques de relaxation ne dépendent pas de la température. Ce comportement est très étonnant pour un matériau semi-conducteur où les phénomènes de recombinaison radiative sont exclus (pas de signal de photoluminescence).

#### 4.2.5 Mécanismes de relaxation

L'absence de signal de photoluminescence sur ce type d'échantillon indique que la relaxation est de nature non-radiative. La fréquence des phonons (acoustiques) de basse énergie est d'environ  $20 \text{ cm}^{-1}$  ce qui correspond à des températures de l'ordre de 25 K. La population de phonons varie donc notablement entre 300 K et 20 K. Or, la dynamique de relaxation est indépendante de la température. Les processus assistés par phonons ne sont donc pas les phénomènes prédominants dans la relaxation. Enfin, la capture des porteurs par des états localisés à l'intérieur du gap (dus à un dopage résiduel, aux défauts etc...) sont des processus qui dépendent aussi de la température et ne sont donc pas majoritaires [100].

Nous savons que dans les échantillons étudiés ici, les nanotubes sont agrégés en cordes. Une corde de nanotubes est composée en moyenne d'une dizaine de nanotubes. De plus, la proportion statistique est de 1/3 de nanotubes métalliques et 2/3 de nanotubes semi-conducteurs [35]. Une corde de nanotubes contient donc en moyenne 3 nanotubes métalliques. Enfin, les nanotubes qui composent une

corde sont espacés les uns des autres d'une distance comparable à la distance inter-atomique ( $l \sim 0,3 \text{ nm}$ ) [46].

Dans un nanotube métallique, la densité d'états est non nulle jusqu'au niveau de Fermi. La relaxation des porteurs est donc très efficace, ce qui explique pourquoi il n'existe pas de signal de photoluminescence dans les nanotubes métalliques (et les métaux en général).

D'autre part, des études ont montré des phénomènes de transfert de charge entre un nanotube et le substrat sur lequel il est déposé [101, 102], ou entre le nanotube et les électrodes métalliques avec lesquelles il est en contact [103]. Par exemple, Czerw *et al* ont montré, à l'aide d'expériences de spectroscopie tunnel, la création d'états d'interface au niveau du contact entre le nanotube et le substrat, pour différents types de substrats (Au, NiO et graphite) [101]. Ces études montrent que les phénomènes de transfert de charge dans les nanotubes sont des phénomènes importants.

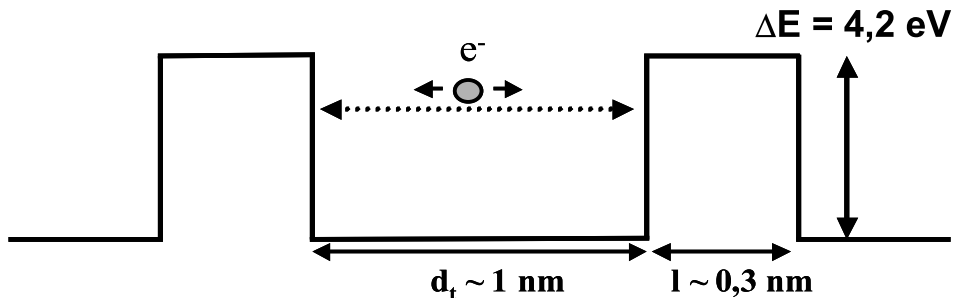


FIG. 4.2.14 – Modélisation de la barrière tunnel entre deux nanotubes. On considère que l'électron se déplace à l'intérieur du nanotube de diamètre  $d_t$ . La barrière d'énergie est  $\Delta E = 4,2 \text{ eV}$ , et la distance entre deux nanotubes est notée  $l \simeq 0,3 \text{ nm}$ .

Calculons l'ordre de grandeur de la probabilité qu'un électron puisse passer d'un nanotube à son voisin par effet tunnel.

Sur la figure 4.2.14, on considère que l'électron se déplace à l'intérieur du

nanotube en faisant des allers-retours successifs d'une paroi à l'autre. Dans ce modèle simple, on traite classiquement le mouvement de l'électron. On modélise l'espace intertube ( $l \simeq 0,3$  nm) par une barrière de potentiel de hauteur  $\Delta E$ .

La probabilité qu'un électron passe d'un nanotube à son voisin par effet tunnel est égale à :

$$P_{tunnel} = \frac{2k^2 m \Delta E}{(2m\Delta E + k^2)^2} \exp\left(\frac{-2l\sqrt{2m\Delta E}}{\hbar}\right)$$

Où  $P_{tunnel}$  est la probabilité de transfert tunnel à chaque choc au niveau d'une paroi,  $l \simeq 0,3$  nm est la distance inter-nanotubes,  $\Delta E \simeq 4,2$  eV la barrière d'énergie,  $k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}}$  et  $m$  la masse de l'électron [104]. La valeur de la barrière d'énergie est prise égale à 4,2 eV, car cette valeur correspond à l'énergie d'extraction du graphite. Cette probabilité est indépendante de la température car  $\Delta E \gg k_B T$ . Afin de savoir si cette vision est compatible avec les résultats expérimentaux, il faut calculer la probabilité par unité de temps qu'un électron a de passer d'un nanotube à son voisin par effet tunnel. Cette probabilité par unité de temps est égale à :

$$\Pi = \frac{P_{tunnel}}{\tau}$$

Où  $\tau$  est l'intervalle de temps entre deux "chocs" successifs de l'électron contre une paroi du "puits". La vitesse de l'électron s'écrit :

$$v = \frac{p}{m}$$

Avec  $p$  l'impulsion de l'électron. D'autre part, la relation d'incertitude d'Heisenberg nous permet d'écrire :

$$p \cdot d_t \sim \hbar$$

Le temps  $\tau$  entre deux collisions avec une paroi s'écrit donc :

$$\tau = \frac{d_t}{v} = \frac{m d_t^2}{\hbar}$$

Pour  $d_t \simeq 1$  nm,  $\tau$  est de l'ordre de 10 fs en prenant la masse libre de l'électron. La probabilité par unité de temps  $\Pi$  qu'un électron a de passer d'un nanotube à son voisin par effet tunnel est donc de l'ordre de  $10^{11}$  s<sup>-1</sup>, soit un temps caractéristique de 10 ps. Cette évaluation ne donne évidemment que des ordres de grandeurs et n'a pour but que de montrer de façon qualitative que la probabilité d'un couplage tunnel entre nanotubes voisins au sein d'une corde est un phénomène envisageable.

On peut donc envisager que la relaxation des porteurs créés dans le nanotube semi-conducteur se fasse via les nanotubes métalliques. Si le couplage tunnel est le processus lent dans cette relaxation, c'est lui qui domine la relaxation globale et c'est lui qu'on observe expérimentalement. Cela expliquerait l'indépendance du

temps de relaxation en fonction de la température. Nous faisons donc l'hypothèse qu'il existe un couplage tunnel entre nanotubes au sein d'une corde et plus particulièrement entre les nanotubes semi-conducteurs et les nanotubes métalliques. Cela rend compte du fait qu'on n'observe pas de signal de photoluminescence sur ce type d'échantillon, puisque les électrons photo-crés dans les nanotubes semi-conducteurs sont transférés vers les nanotubes métalliques et relaxent ensuite très efficacement.

Cette indépendance du temps de relaxation en fonction de la température a également été observée dans les films de fullerènes de 100 nm d'épaisseur [105, 106]. Les auteurs réalisent des expériences pompe-sonde sur ces films et observent une relaxation non-exponentielle. Ils ajustent leurs courbes de manière phénoménologique à l'aide d'une exponentielle étirée :

$$\exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right)$$

Les expériences pompe-sonde sont réalisées en fonction de la température entre 150 K et 400 K et aucune dépendance en température de la dynamique de relaxation n'est observée. Les phénomènes de piégeage de charges peuvent expliquer cette dynamique de relaxation [100]. Mais, le temps de relaxation  $\tau$  ainsi que le coefficient  $\beta$  dépendent alors de la température [100], ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Les auteurs expliquent alors la relaxation des porteurs de charge par un couplage tunnel entre les différentes molécules de  $C_{60}$ . Nous pouvons également ajuster nos données expérimentales à l'aide d'une exponentielle étirée. Mais, il est difficile de relier les paramètres de cet ajustement à des paramètres physiques. C'est pourquoi nous n'utilisons pas ce formalisme et nous ajustons nos données à l'aide d'une décroissance exponentielle dans laquelle les paramètres sont facilement interprétables. Cependant, ces observations faites sur les films de fullerènes correspondent à celles que nous faisons sur les nanotubes de carbone et corroborent notre interprétation.

Enfin, le fait que le signal de photoluminescence n'est observable que lorsque les nanotubes sont en micelles, où les nanotubes métalliques ne sont pas à proximité des nanotubes semi-conducteurs [41], vient renforcer l'hypothèse selon laquelle les nanotubes métalliques jouent un rôle central dans la relaxation au sein des cordes. Il est cependant possible que le substrat ou des particules de catalyseurs ayant survécu à la purification puissent jouer aussi un rôle important dans la relaxation.

#### 4.2.6 Conclusion

Nous avons étudié la dynamique des porteurs de charge dans les nanotubes de carbone déposés sur un substrat en verre. Nous avons vu que la relaxation des porteurs au niveau du gap ne se fait pas de manière mono-exponentielle et



que les temps de recombinaison mis en jeu vont de 600 fs à 16 ps. Nous avons également vu que la relaxation inter sous-bandes est très rapide (environ 100 fs) et que la dynamique des porteurs ne dépend pas de la température quelle que soit la configuration considérée. Toutes ces observations nous ont conduits à l'hypothèse de l'existence d'un couplage entre les nanotubes semi-conducteurs et les nanotubes métalliques au sein d'une corde. La brièveté des temps de relaxation explique pourquoi nous n'observons pas de signal de photoluminescence sur ce type d'échantillon.

## 4.3 Dynamique des porteurs de charge dans les nanotubes de carbone isolés

### 4.3.1 Introduction

Lorsque les nanotubes sont agrégés en corde, il existe un couplage entre les nanotubes semi-conducteurs et les nanotubes métalliques, ce qui explique l'absence de signal de photoluminescence au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs. Cette raison, a conduit à essayer de synthétiser des échantillons contenant des nanotubes isolés [41]. Dans cette partie, nous comparons la dynamique des porteurs de charge des nanotubes isolés à celle des nanotubes déposés. Cette étude est réalisée sur un échantillon de nanotubes V90 purifiés mis en suspension dans  $D_2O - SDS$ . Nous utiliserons plusieurs configurations afin d'avoir accès à la dynamique de recombinaison au niveau du gap et aux mécanismes de relaxation inter sous-bandes.

### 4.3.2 Dynamique des porteurs de charge au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs

#### Résultats expérimentaux

De la même façon que dans la partie 4.2 la dynamique des porteurs de charge au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs est étudiée grâce à des expériences pompe-sonde dans une configuration dégénérée en résonance avec le gap des nanotubes semi-conducteurs (0,77 eV).

La figure 4.3.15 montre la comparaison de la dynamique pour des nanotubes isolés avec celle pour des nanotubes déposés. On observe toujours un signal de photoblanchiment. La recombinaison des porteurs est globalement plus lente pour les nanotubes isolés que pour les nanotubes déposés. L'ordre de grandeur de l'amplitude relative du changement de transmission est de  $2 \cdot 10^{-2}$ . La réponse temporelle des nanotubes isolés est reportée sur une échelle semi-logarithmique sur la figure 4.3.16. On observe à nouveau que la recombinaison ne se fait pas

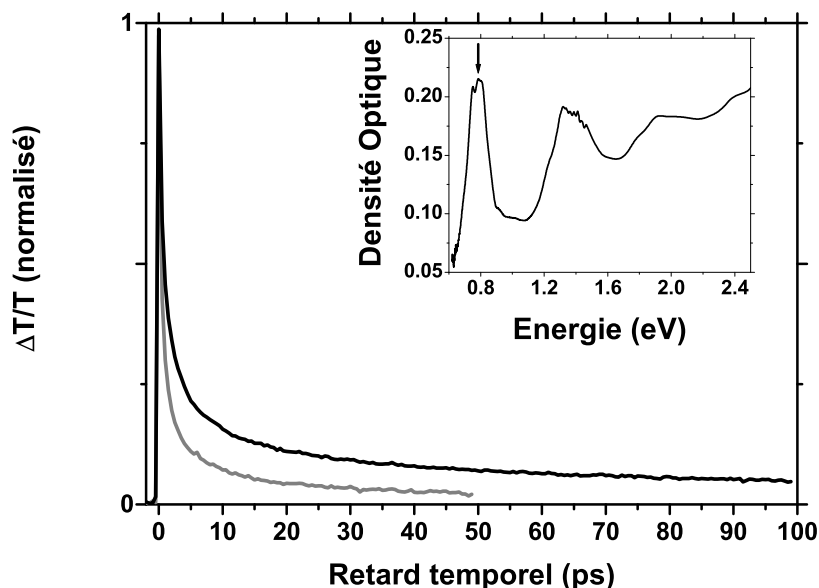


FIG. 4.3.15 – *Changements de transmission normalisés des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  (courbe noire) et des nanotubes V90 déposés sur un substrat en verre (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 0,77 eV. Insert : spectre d'absorption de l'échantillon de nanotubes en suspension, la flèche indique l'énergie de la pompe et de la sonde.*

de manière mono-exponentielle et nous ne mesurons donc que des ordres de grandeurs. L'ordre de grandeur des temps longs est de 250 ps alors que pour les nanotubes déposés nous mesurons des temps de recombinaison de l'ordre de 70 ps.

De plus, on mesure que 50% de la population a relaxé après 900 fs, 70% après 3 ps, 90% après 25 ps et enfin, 95% après 85 ps (figure 4.3.17). Ces résultats sont à comparer avec ceux obtenus sur les nanotubes déposés, où nous mesurons un temps de recombinaison compris entre 600 fs (pour 50%) et 16 ps (pour 95%). Le temps de recombinaison au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs est donc significativement plus long pour les nanotubes isolés que pour les nanotubes déposés sur un substrat. Cela signifie que des canaux de relaxation ont été supprimés lors de la mise en suspension des nanotubes, ce qui permet de mieux interpréter l'apparition d'un signal de photoluminescence sur ces échantillons. Notamment, le couplage entre les nanotubes semi-conducteurs et les nanotubes métalliques a été supprimé, lorsque les cordes ont été démantelées. Notons toutefois qu'il est impossible d'affirmer qu'il ne subsiste aucune corde dans l'échantillon.

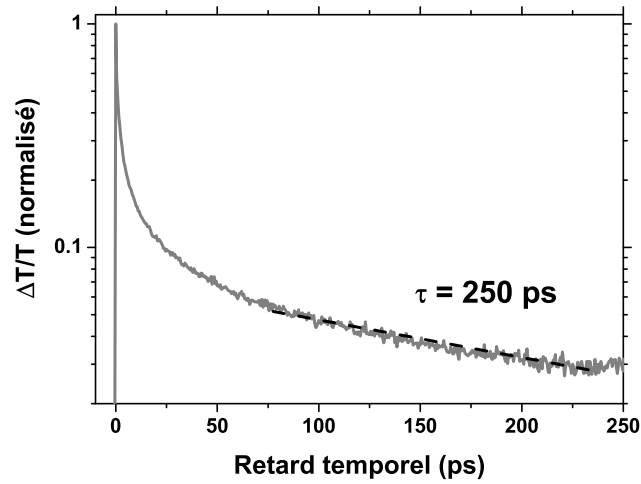


FIG. 4.3.16 – *Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde sur une échelle semi-logarithmique. Configuration dégénérée à 0,77 eV. Ajustement exponentiel (pointillés). Ajustement aux temps longs :  $\tau = 250$  ps.*

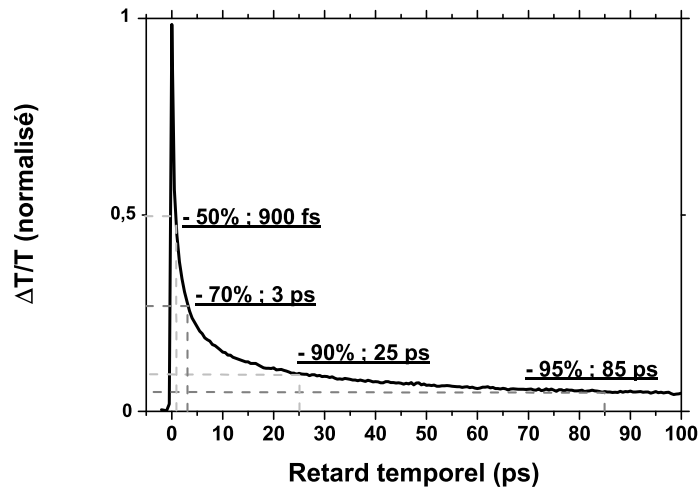


FIG. 4.3.17 – *Amplitude du changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 0,77 eV. Les pointillés marquent les temps nécessaires pour que le signal ait diminué de 50%, 70%, 90% et 95%.*

### Recombinaison non exponentielle ?

L'échantillon de nanotubes en suspension dans  $D_2O - SDS$  présente un signal de photoluminescence, mais il est impossible de savoir si tous les nanotubes excités ou seulement une fraction d'entre eux émettent un signal. En effet, il est fort possible qu'il subsiste des cordes de nanotubes dans l'échantillon ou que certains nanotubes soient trop endommagés pour émettre un signal de photoluminescence. En revanche, dans les expériences pompe-sonde, nous avons accès à la réponse de tous les nanotubes présents dans le volume de l'échantillon illuminé par le laser. Le changement de transmission que nous observons correspond donc à la réponse des nanotubes qui émettent un signal de photoluminescence ajoutée à celle des autres nanotubes. Il est possible de généraliser ceci en disant qu'il semble raisonnable de penser que tous les nanotubes de l'échantillon sont différents, de par leur chiralité, leur densité de défauts ou de par leur environnement, et par conséquent que leur réponse sera différente. On peut supposer dans un premier temps que la réponse de chaque nanotube est une exponentielle avec un temps de décroissance qui est égal à :

$$\frac{1}{T_{eff}} = \frac{1}{T_{radiatif}} + \frac{1}{T_{nonradiatif}}$$

Le changement de transmission de l'échantillon correspond à la somme des réponses des différents nanotubes et donc à une somme d'exponentielles de constantes de temps différentes. Ceci explique pourquoi il est impossible de faire un ajustement mono-exponentiel de la réponse globale de l'échantillon. Cependant, une somme d'exponentielles décroissantes est dominée aux temps courts par les temps de décroissances les plus courts et aux temps longs par les temps les plus longs. La figure 4.3.18 illustre ceci en prenant une répartition homogène des temps de réponse entre 3 ps et 330 ps. Cette courbe reproduit qualitativement l'allure du changement de transmission qui est observé sur les nanotubes et tend à corroborer notre interprétation, même si la distribution des temps de réponse est certainement plus complexe. Aux temps courts, nous mesurons des temps de recombinaisons équivalents pour les nanotubes déposés et les nanotubes en suspension (de l'ordre de la picoseconde), ce qui correspond à la réponse des nanotubes qui ne "luminescent" pas pour diverses raisons (agrégation en corde, interaction avec le substrat etc...). En revanche, aux temps longs, la réponse de l'échantillon de nanotubes en suspension est dominée par la réponse des nanotubes qui émettent un signal de photoluminescence. Le temps qui est alors mesuré peut donner une borne inférieure du temps radiatif (en supposant que ce dernier soit le plus lent de tous les processus de relaxation). Le temps de recombinaisons radiatives est donc supérieur à 250 ps. Un moyen de contourner cette difficulté serait d'étudier uniquement les nanotubes qui "luminescent" à l'aide d'expériences de photoluminescence résolue en temps.

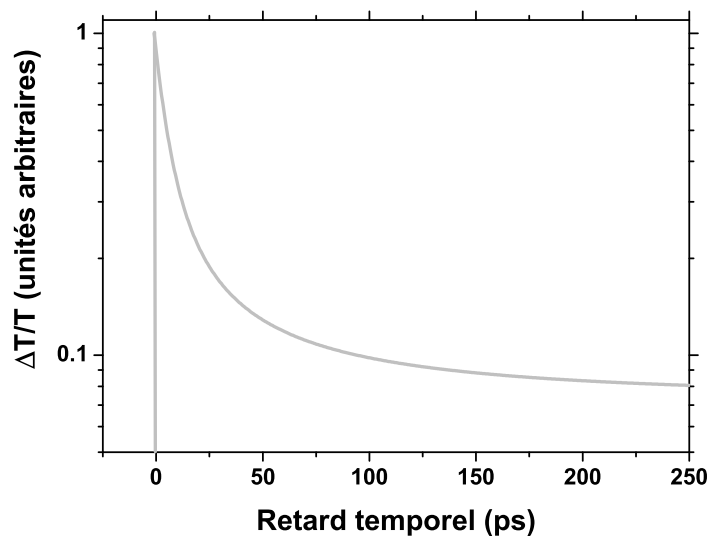


FIG. 4.3.18 – Répartition homogène de temps de réponse sur une échelle semi-logarithmique. Temps de réponses compris entre 3 ps et 330 ps.

### 4.3.3 Etude de la relaxation inter sous-bandes

Pour étudier la relaxation inter sous-bandes, nous avons utilisé une configuration à deux couleurs où la pompe excite les nanotubes au niveau de la raie S2 et où la sonde est en résonance avec le gap des nanotubes semi-conducteurs (figure 4.3.19). Là encore, la réponse temporelle des nanotubes n'est pas mono-exponentielle. Dans cette configuration, nous retrouvons aux temps longs la dynamique de relaxation que nous avons mesurée dans la configuration dégénérée, lorsque les porteurs sont injectés directement au niveau du gap, avec chute du signal d'environ 90% après 25 ps. La figure 4.3.19 montre que les courbes dans la configuration dégénérée et dans la configuration à deux couleurs se superposent lorsqu'on les normalise aux temps longs.

Aux temps courts (figure 4.3.20), les courbes dans la configuration à deux couleurs et dans la configuration dégénérée ne se superposent pas. La constante de temps que nous pouvons mesurer aux temps courts dans la configuration à deux couleurs est d'environ 5 ps. Cependant, nous ne mesurons pas de temps de montée.

Considérons un système à trois niveaux pour modéliser l'expérience à deux couleurs (figure 4.3.21). La pompe est alors accordée avec la transition  $|0\rangle \rightarrow |2\rangle$  et la sonde avec la transition  $|0\rangle \rightarrow |1\rangle$ . Au départ, le niveau  $|2\rangle$  a une population

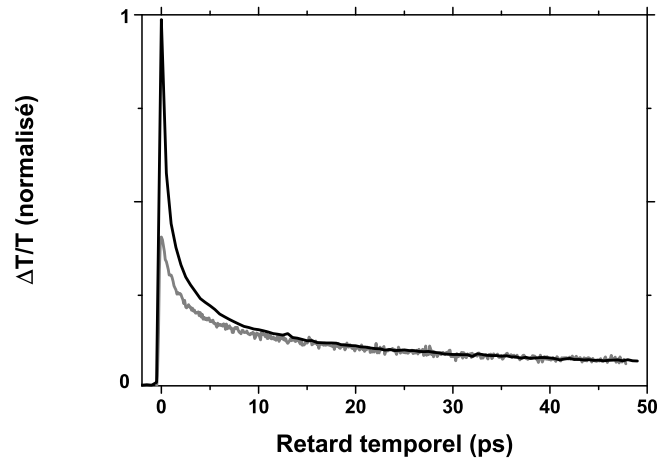


FIG. 4.3.19 – *Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O-SDS$  en configuration à deux couleurs (pompe à 1,53 eV; sonde à 0,77 eV) (courbe noire) et en configuration dégénérée à 0,77 eV (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde .*

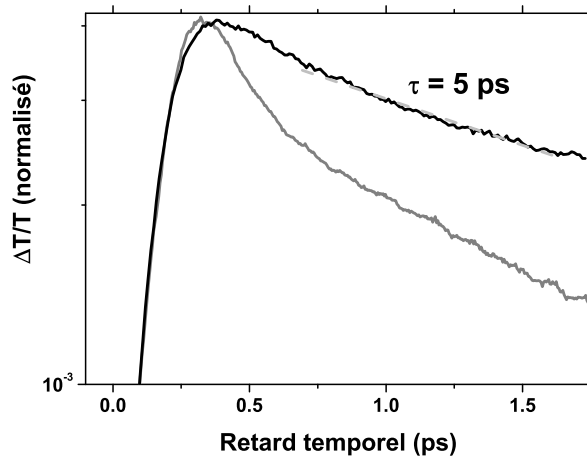
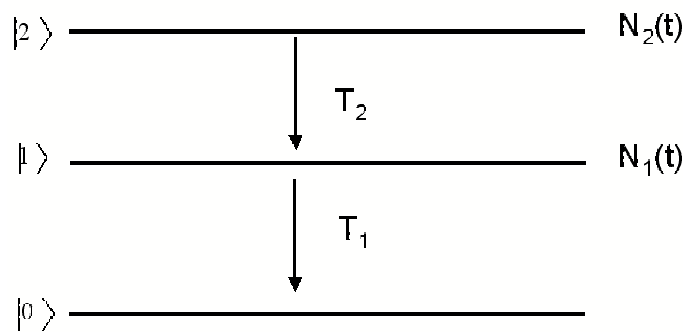


FIG. 4.3.20 – *Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O-SDS$  en configuration à deux couleurs (pompe à 1,53 eV; sonde à 0,77 eV) (courbe noire) et en configuration dégénérée à 0,77 eV (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde. L'ajustement exponentiel donne une constante de temps de 5 ps.*

FIG. 4.3.21 – *Système à trois niveaux.*

$N_{20}$ . L'évolution de la population du niveau  $|2\rangle$  est :

$$N_2(t) = N_{20} \exp\left(-\frac{t}{T_{2 \rightarrow 1}}\right)$$

Nous cherchons à exprimer l'évolution temporelle de la population du niveau  $|1\rangle$ . L'équation différentielle de cette évolution est la suivante :

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\frac{N_1(t)}{T_{1 \rightarrow 0}} + \frac{N_2(t)}{T_{2 \rightarrow 1}}$$

L'expression de l'évolution de la population du niveau  $|1\rangle$  s'écrit donc :

$$N_1(t) = \frac{N_{20}}{T_{2 \rightarrow 1} \left( \frac{1}{T_{1 \rightarrow 0}} - \frac{1}{T_{2 \rightarrow 1}} \right)} \left[ \exp\left(-t \left( \frac{1}{T_{2 \rightarrow 1}} \right)\right) - \exp\left(-t \left( \frac{1}{T_{1 \rightarrow 0}} \right)\right) \right]$$

Si le temps de relaxation du niveau  $|2\rangle$  vers le niveau  $|1\rangle$  est plus long que celui du niveau  $|1\rangle$  vers le niveau  $|0\rangle$ , alors le temps de montée du signal sera le temps  $T_{1 \rightarrow 0}$  et le temps de décroissance sera le temps  $T_{2 \rightarrow 1}$ , et inversement. Ainsi, le temps de montée du signal n'est pas forcément le temps de décroissance de  $|2\rangle$  vers  $|1\rangle$ , c'est le temps le plus petit des deux temps caractéristiques  $T_{2 \rightarrow 1}$  et  $T_{1 \rightarrow 0}$ .

La réponse aux temps courts est dominée par les nanotubes n'émettant pas de signal de photoluminescence (voir partie 4.3.2). Ces nanotubes possèdent des temps de relaxation caractéristiques inférieurs à la picoseconde. De ce fait, si leur temps de relaxation inter sous-bandes est supérieur à la picoseconde, ce dernier sera le temps de décroissance mesuré dans la configuration à deux couleurs (voir paragraphe précédent). La réponse globale de l'échantillon aux temps courts serait donc modifiée par rapport au cas dégénéré. Enfin, les nanotubes présentant un signal de photoluminescence ont des temps de recombinaison au niveau du gap de l'ordre de 85 ps (pour que le signal ait diminué de 95%) (voir partie 4.3.2). On peut donc penser que leur temps de relaxation inter sous-bandes sera inférieur à leur temps de recombinaison, ce qui expliquerait qu'on retrouve la

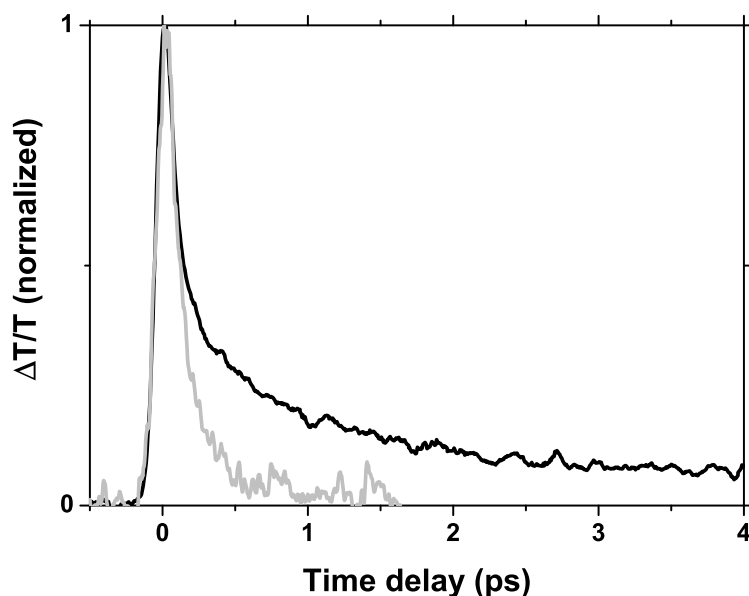


FIG. 4.3.22 – *Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  (courbe noire) et des nanotubes V90 déposés sur un substrat en verre (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde. Configuration dégénérée à 1,37 eV. Insert : spectre d'absorption de l'échantillon, la flèche indique l'énergie de la pompe et de la sonde.*

même dynamique aux temps longs pour la configuration à deux couleurs et la configuration dégénérée.

Pour compléter nos études de la relaxation inter sous-bandes, nous utilisons une configuration dégénérée où la pompe et la sonde ont la même énergie et sont en résonance avec la transition  $S_2$  (figure 4.3.22). La relaxation n'est pas mono-exponentielle (figure 4.3.23) et l'ordre de grandeur des constantes de temps est de 5 ps. Lorsque les nanotubes sont déposés, nous mesurons un temps de relaxation de l'ordre de 100 fs. Il y a donc une augmentation du temps de relaxation de plus d'un ordre de grandeur entre les nanotubes déposés et les nanotubes isolés. On peut donc dire que des canaux de relaxation ont été supprimés lors de la mise en suspension des nanotubes. Enfin, l'ordre de grandeur des temps de relaxation inter sous-bandes est de 5 ps et est identique à la constante de temps mesurée aux temps courts dans la configuration à deux couleurs, ce qui correspond à l'interprétation que nous avons faite des résultats de la configuration à deux couleurs.

Par ailleurs, il est possible, en comparant les amplitudes du changement de



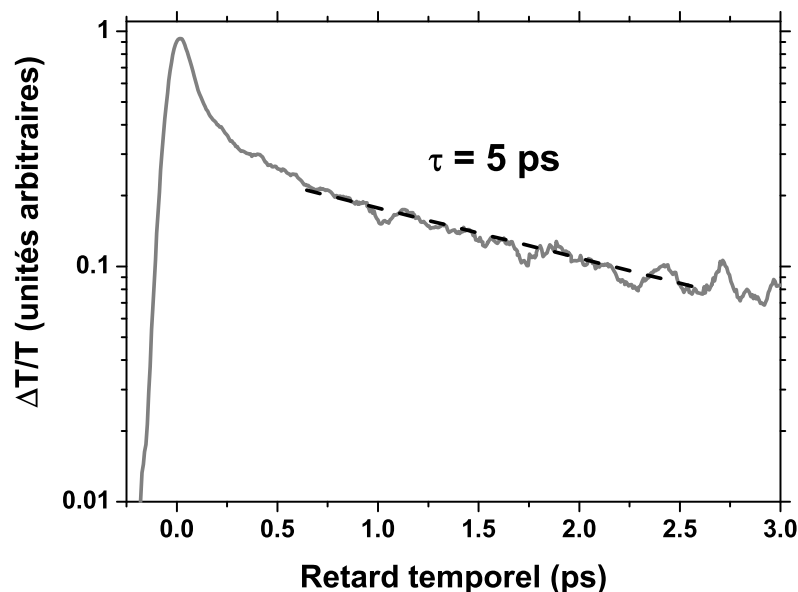


FIG. 4.3.23 – *Changement de transmission des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  (courbe grise) en fonction du retard pompe-sonde sur une échelle semi-logarithmique. Configuration dégénérée à 1,37 eV. L'ajustement exponentiel entre 0,7 ps et 2,5 ps donne une constante de temps de 5 ps.*

transmission dans les configurations dégénéré et à deux couleurs, d'évaluer le pourcentage d'électrons qui ont relaxé en bas de bande de conduction lorsque l'énergie est injectée au niveau de la raie  $S_2$ . En effet, l'amplitude du changement de transmission dans la configuration dégénérée est proportionnelle à la population de porteurs créée par la pompe (voir partie 4.2.2), alors que dans la configuration à deux couleurs, elle est proportionnelle à la population des porteurs qui ont relaxé en bas de bande. De plus, la population de porteurs créée par la pompe est proportionnelle à la fluence de pompe, à la densité optique de l'échantillon à la longueur d'onde de la pompe, ainsi qu'à l'énergie de la pompe  $\hbar\omega_{pompe}$  (voir 4.2.2). On définit le "taux" de relaxation des porteurs en bas de bande par :

$$T_R = \frac{\hbar\omega_{p2coul} (\Delta T/T)_{2coul} / F \cdot DO(\lambda_{p2coul})}{\hbar\omega_{pdg} (\Delta T/T)_{dg} / F \cdot DO(\lambda_{pdg})}$$

Où  $\lambda_p$  est la longueur d'onde de la pompe dans la configuration considérée, l'indice "dg" désigne la configuration dégénérée et l'indice "2coul" la configuration à deux couleurs.

Les figures 4.3.24 et 4.3.25 montrent la comparaison des amplitudes des changements de transmission pour les nanotubes déposés ainsi que pour les

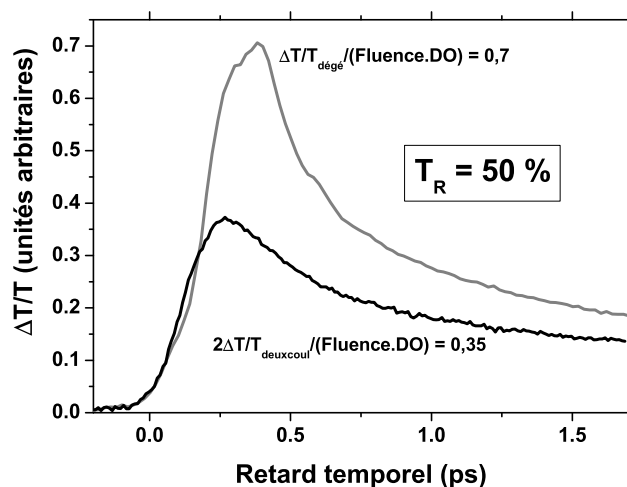


FIG. 4.3.24 – Comparaison des amplitudes des changements de transmission des nanotubes V90 déposés dans les configurations dégénérée (courbe grise) et à deux couleurs (courbe noire). Le taux de relaxation  $T_R$  est de 50%.

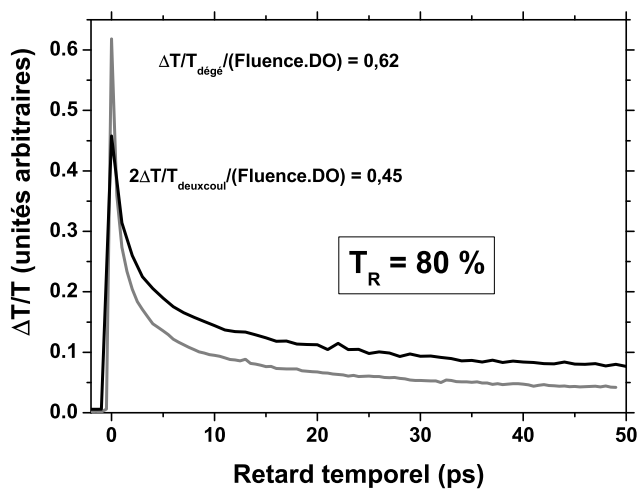


FIG. 4.3.25 – Comparaison des amplitudes des changements de transmission des nanotubes V90 en suspension dans  $D_2O - SDS$  dans les configurations dégénérée (courbe grise) et à deux couleurs (courbe noire). Le taux de relaxation  $T_R$  est de 80%.

nanotubes en suspension. Ainsi, nous calculons que lorsque les nanotubes sont déposés sur un substrat, 50% des porteurs créés par la pompe au niveau de  $S_2$  ont relaxé en bas de bande de conduction, et que lorsque les nanotubes sont en suspension dans  $D_2O - SDS$ , le "taux" de relaxation atteint 80%. Cela signifie que lorsque les nanotubes sont en suspension, il y a moins de pertes non-radiatives intra-nanotube (effet de passivation de surface par exemple) et/ou moins de pertes par couplage inter-nanotubes.

Cette observation permet de mieux comprendre pourquoi il est possible d'observer un signal de photoluminescence sur les suspensions de nanotubes et non sur les nanotubes déposés. Il serait intéressant de comparer les taux de relaxation à température ambiante et à basse température pour les nanotubes déposés comme pour les nanotubes isolés afin d'identifier quels mécanismes de relaxation ont été supprimés.

#### 4.3.4 Conclusion

Nous avons étudié la dynamique des porteurs de charge dans les nanotubes de carbone isolés. Pour ces derniers, la dynamique de relaxation au niveau du gap est plus lente que pour les nanotubes déposés (le signal de changement de transmission a chuté de 95% après 16 ps pour les nanotubes déposés, et après 85 ps pour les nanotubes isolés). D'autre part, nous avons interprété le caractère non exponentiel de la dynamique de relaxation en supposant que chaque nanotube possède une réponse différente du fait de ses propriétés intrinsèques ou de son environnement. Enfin, l'étude de la dynamique de relaxation inter sous-bandes a montré que les temps de relaxation sont augmentés de plus d'un ordre de grandeur lorsqu'on passe des nanotubes déposés aux nanotubes isolés ( $\sim 100$  fs et  $\sim 5$  ps) et ceci s'accompagne d'une augmentation de l'efficacité de la relaxation inter sous-bandes ( $T_R$  passe de 50% à 80%). Cela signifie que la mise en suspension sature vraisemblablement un certain nombre de centres non-radiatifs. Cela montre également que le couplage inter-nanotubes a été en partie supprimé. Le tableau 4.3.26 récapitule les expériences pompe-sonde sur les nanotubes déposés et les nanotubes en suspension.

Toutes ces études ont été effectuées sur des nanotubes V90 qui présentent des spectres d'absorption et de photoluminescence peu structurés. Afin d'affiner l'interprétation du caractère non-exponentiel de la dynamique de relaxation, il serait intéressant de réaliser le même type d'expériences sur des nanotubes ayant un diamètre moyen plus petit et donc des spectres d'absorption et de photoluminescence présentant des structures correspondant à une classe de chiralité donnée. Il serait ainsi possible de sélectionner spectralement une classe de chiralité donnée. Enfin, pour mettre en évidence le temps de relaxation radiative, il serait intéressant d'effectuer ces expériences à basse température sur des échantillons de nanotubes inclus dans une matrice polymère.

Type	Echantillon	Temps de recombinaison au gap (chute de 95% du signal de changement relatif de transmission)	Temps de relaxation inter sous-bandes
V90 ()	déposé -> cordes de nanotubes	16 ps	130 fs
	en suspension dans D2O-SDS -> nanotubes isolés	85 ps	5 ps

FIG. 4.3.26 – Tableau récapitulatif des expériences pompe-sonde sur les nanotubes déposés et en suspension dans  $D_2O - SDS$ .

## 4.4 Réponse non-linéaire hors résonance

### 4.4.1 Introduction

A basse énergie (0,5 à 2 eV), le spectre d'absorption d'un échantillon de nanotubes est constitué de trois raies ( $S_1$ ,  $S_2$  et  $M_1$ ) qui sont superposées à un important fond d'absorption ( $\sim 80\%$  de la densité optique à 1,4 eV) (voir chapitre 3). Ce fond d'absorption est souvent attribué à des impuretés résiduelles et est soustrait afin d'étudier les raies  $S_1$ ,  $S_2$  et  $M_1$ , qui sont directement reliées à la structure électronique des nanotubes [34, 35] (voir chapitres 1 et 3). Le spectre d'absorption d'un échantillon présente une raie très large centrée autour de 5 eV qui est attribuée au plasmon- $\pi$  des nanotubes et le fond d'absorption est aussi attribué à la queue basse énergie de cette raie plasmon [34, 91, 92]. L'étude de la réponse non-linéaire hors résonance va nous permettre de sonder la nature intrinsèque ou extrinsèque du fond d'absorption.

### 4.4.2 Configuration dégénérée : en résonance - hors résonance

Nous commençons par utiliser une configuration dégénérée où la pompe et la sonde ont la même énergie. Nous présentons les résultats obtenus sur un échantillon de nanotubes D155 déposés sur un substrat en verre. Nous obtenons le même type de résultats sur les nanotubes V90. Nous modifions la longueur d'onde de la pompe afin de passer d'une configuration où elle est en résonance

avec la raie  $S_2$  (1,47 eV) à une configuration où elle est hors résonance (1,68 eV) (figure 4.4.27). Comme nous l'avons vu dans les parties précédentes de ce

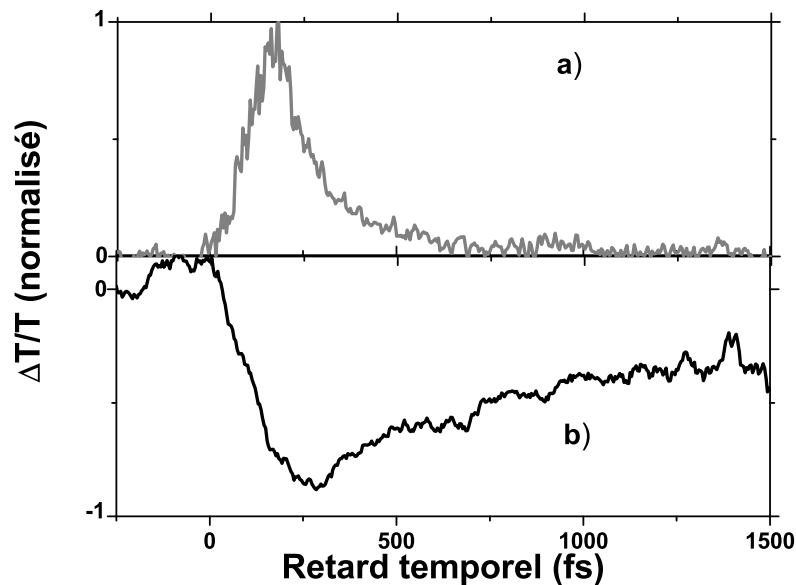


FIG. 4.4.27 – *Changement de transmission des nanotubes D155, dans une configuration dégénérée, a) en résonance à 1,47 eV, b) hors résonance à 1,68 eV.*

chapitre, lorsque la pompe est en résonance avec la raie  $S_2$ , on observe un photoblanchiment, avec un temps de relaxation de l'ordre de 130 fs (figure 4.4.27-a). Lorsque l'énergie du laser est placée hors résonance (figure 4.4.27-b) à 1,68 eV, nous observons un changement de transmission négatif. Ceci correspond à une absorption induite. C'est-à-dire qu'après excitation par la pompe, la sonde est plus absorbée que lorsque le système est à l'équilibre. D'autre part, la relaxation se déroule sur des temps de l'ordre de la picoseconde et l'amplitude du changement relatif de transmission est de l'ordre de  $10^{-5}$ . Le comportement est donc radicalement opposé lorsque le laser est placé en résonance ou hors résonance.

#### 4.4.3 Configuration deux couleurs : injection de l'énergie au niveau du gap, sonde hors résonance

Examinons le cas où la sonde est hors résonance et où la pompe est accordée avec la transition  $S_1$ . La figure 4.4.28 montre un changement négatif de la transmission pour une sonde à 1,53 eV. On est donc en présence d'un phénomène

d'absorption induite. Le changement relatif de transmission est de l'ordre de  $2.10^{-5}$  et le temps de relaxation est de l'ordre de 1 ps. Nous avons également

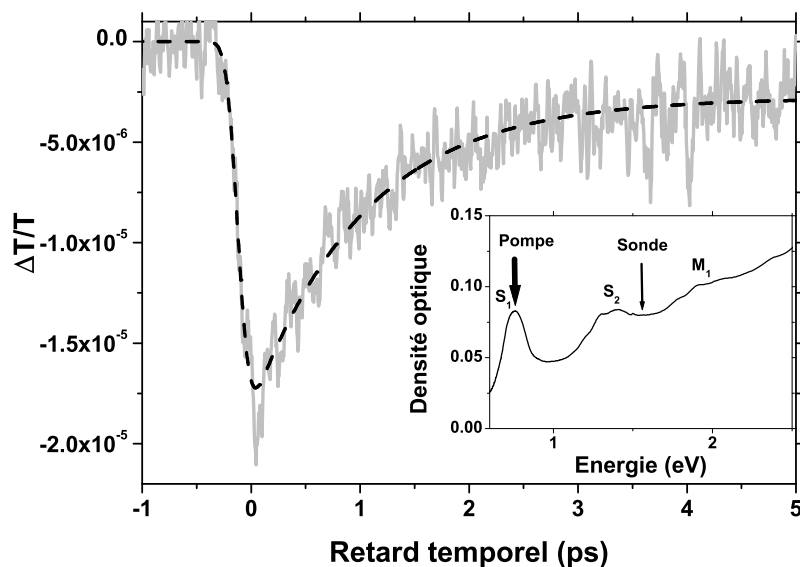


FIG. 4.4.28 – *Changement de transmission des nanotubes V90 en fonction du retard pompe-sonde (courbe grise). Pompe à 0,77 eV, sonde à 1,53 eV. Ajustement exponentiel (courbe noire pointillés) avec une constante de temps de 1 ps. Insert : Densité optique de l'échantillon. les flèches indiquent les énergies de la pompe et de la sonde.*

étudié le cas où la sonde est hors résonance à plus haute énergie (3 eV). La figure 4.4.29 montre là encore un phénomène d'absorption induite. L'amplitude du changement de transmission est de l'ordre de  $3.10^{-5}$ . De plus, on observe qu'après normalisation, la courbe où la sonde est à 1,53 eV et celle où la sonde est à 3 eV se superposent parfaitement (figure 4.4.29). La dynamique de la réponse non-linéaire est donc la même dans les deux cas.

Le spectre d'absorption des nanotubes est représenté sur la figure 4.4.30. On y a aussi indiqué le maximum du changement de transmission en fonction de l'énergie d'excitation de la pompe. On remarque que lorsque la longueur d'onde de la pompe varie autour de la raie d'absorption  $S_1$  à puissance constante, l'amplitude relative du signal d'absorption induite est proportionnelle à l'absorption de l'échantillon, c'est-à-dire à la quantité d'énergie injectée dans le système. La raie d'absorption  $S_1$  correspondant à l'absorption des nanotubes semi-conducteurs (voir chapitres 1 et 3), l'amplitude de la réponse non-linéaire hors résonance de l'échantillon est proportionnelle à l'énergie déposée dans les nanotubes.

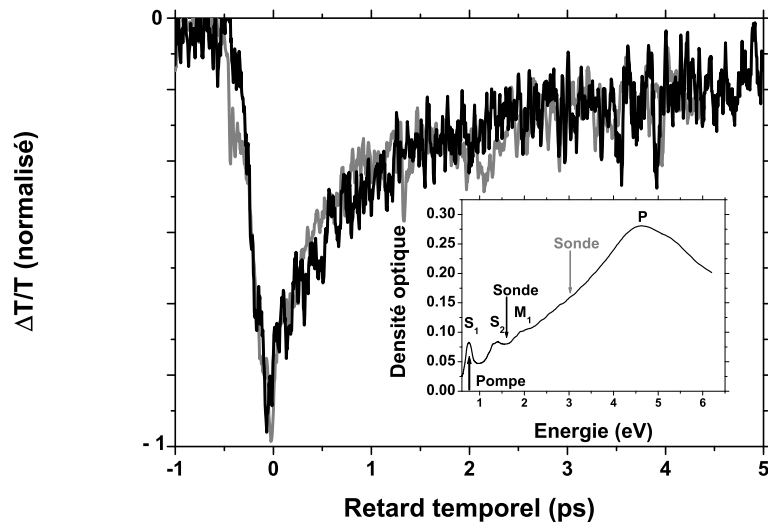


FIG. 4.4.29 – *Changement de transmission des nanotubes V90. Pompe à 0,77 eV, sonde à 1,53 eV (courbe noire) et à 3,1 eV (courbe grise). Insert : Densité optique de l'échantillon. les flèches indiquent les énergies de la pompe et de la sonde.*

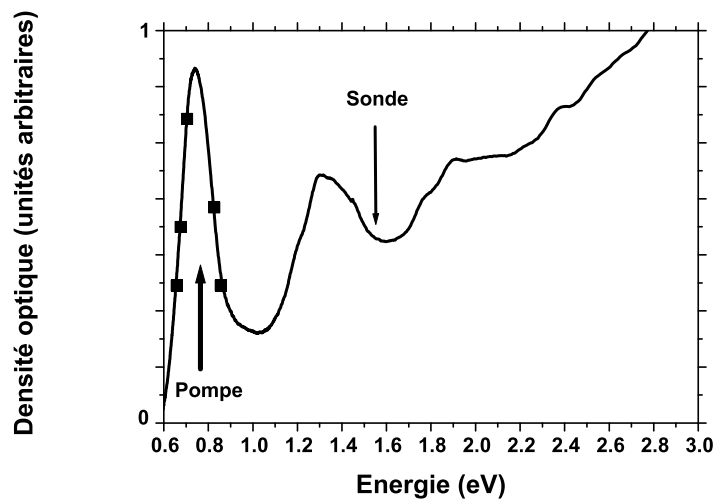


FIG. 4.4.30 – *Densité optique des nanotubes V90 (courbe noire) et amplitude relative du signal d'absorption induite (0,77 eV, 1,53 eV) en fonction de l'énergie de la pompe (carrés noirs).*

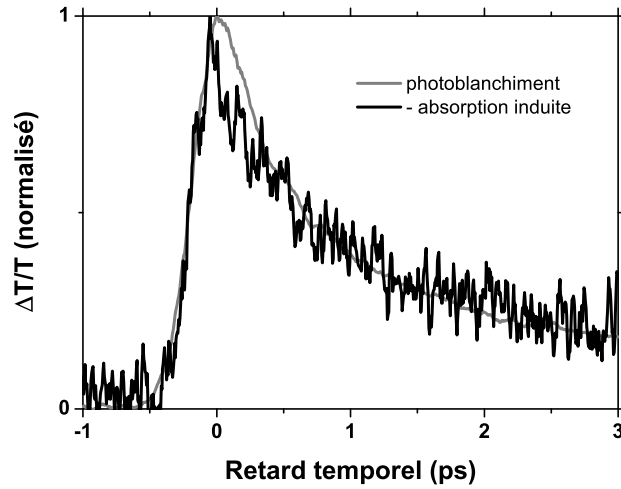


FIG. 4.4.31 – *Changement de transmission des nanotubes V90. Photoblanchiment (courbe grise) vs absorption induite (courbe noire).*

Enfin, lorsque nous comparons les réponses non-linéaires hors résonance et en résonance avec la transition  $S_1$  (figure 4.4.31), nous observons qu’une fois normalisées (changement de signe et normalisation des amplitudes), les courbes se superposent. La dynamique du phénomène d’absorption induite est donc la même que la dynamique de recombinaison au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs.

#### 4.4.4 Interprétation

Les expériences pompe-sonde dans une configuration dégénérée en résonance avec la transition  $S_1$  des nanotubes semi-conducteurs ont montré que la pompe induisait une saturation de cette transition due à un effet de remplissage de bande (photoblanchiment) (voir partie 4.2.2). La pompe réduit donc transitoirement l’absorption de l’échantillon à cette longueur d’onde. Mais, il est impossible de modifier la partie imaginaire de la constante diélectrique (reliée à l’absorption, voir chapitre 1) sans modifier sa partie réelle. A la différence du changement transitoire de la partie imaginaire de la constante diélectrique, la partie réelle est modifiée à toutes les longueurs d’ondes (et pas seulement à celle de la pompe). En effet, les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique d’un matériau sont reliées par les relations de Kramers-Kronig :

$$\frac{\epsilon_1(\omega)}{\epsilon_0} = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\frac{\epsilon_2(\omega')}{\epsilon_0}}{\omega' - \omega} d\omega'$$



$$\frac{\epsilon_2(\omega)}{\epsilon_0} = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\frac{\epsilon_1(\omega')}{\epsilon_0} - 1}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Où  $P$  représente la partie principale :

$$P \int_{-\infty}^{\infty} = \lim_{\eta \rightarrow 0} \left[ \int_{-\infty}^{\omega - \eta} + \int_{-\omega + \eta}^{\infty} \right]$$

Il est donc possible, en principe, de calculer le changement  $\Delta\epsilon_1$  de la partie réelle de la constante diélectrique à l'énergie de la sonde, connaissant le changement d'absorption à l'énergie de la pompe.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les nanotubes possèdent un plasmon de surface centré autour de 4,7 eV. La position énergétique d'un plasmon de surface dépend de la partie réelle de la constante diélectrique et est donnée par une équation du type :

$$\epsilon_1(\Omega_p) = f(\epsilon_m)$$

Où  $\Omega_p$  est la fréquence plasmon et  $\epsilon_m$  est la constante diélectrique de l'environnement.

Une modification de  $\epsilon_1$  va donc provoquer un déplacement de la raie plasmon. Nous allons donc essayer d'évaluer si l'ordre de grandeur de la modification de ce plasmon sous l'effet de la saturation de la transition  $S_1$  peut être suffisant pour expliquer le phénomène d'absorption induite que nous observons.

### Effet de la saturation de la raie $S_1$ sur la position du plasmon

Dans une première approche, nous modélisons la transition  $S_1$  des nanotubes semi-conducteurs par un système à deux niveaux. L'écart d'énergie entre le niveau fondamental et le niveau excité est donné par  $\hbar\omega_0$  et la durée de vie du niveau excité est  $1/\Gamma$ . La susceptibilité s'écrit alors :

$$\chi = \chi' + i\chi''$$

avec :

$$\chi' = \frac{Nd^2}{V\epsilon_0\hbar} \left[ \frac{\omega_0 - \omega}{\Gamma^2 + g + (\omega - \omega_0)^2} \right]$$

$$\chi'' = \frac{Nd^2}{V\epsilon_0\hbar} \left[ \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + g + (\omega - \omega_0)^2} \right]$$

Où  $g$  est le facteur de saturation du système à deux niveaux,  $N/V$  la densité de système à deux niveaux et  $d$  le dipôle électrique correspondant.

D'autre part, la constante diélectrique s'écrit :

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 1 + \chi$$

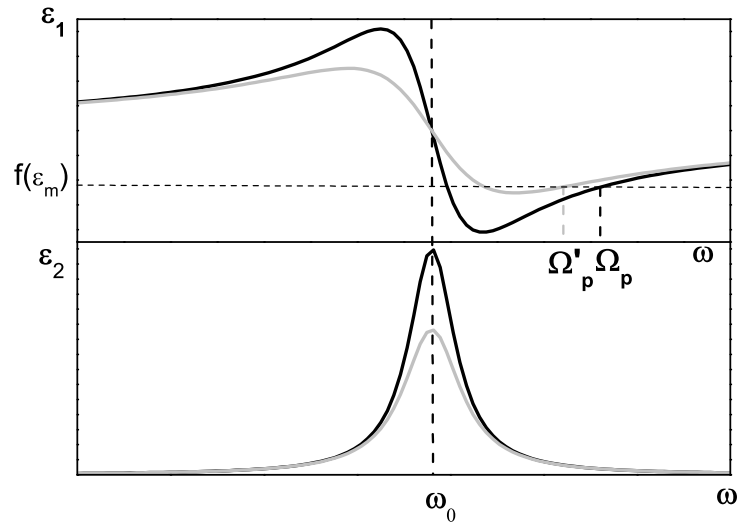


FIG. 4.4.32 – Parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique à l'équilibre (courbe noire) et après perturbation (courbes grises). La saturation entraîne un déplacement vers le rouge de la fréquence plasmon  $\Omega_p$

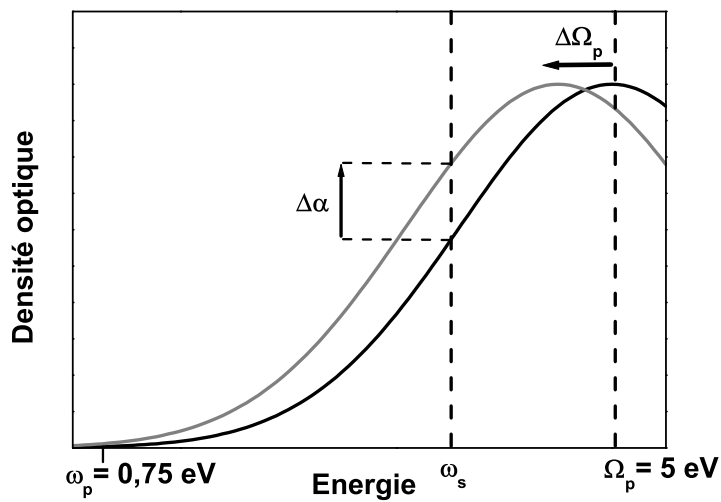


FIG. 4.4.33 – Raie plasmon des nanotubes à l'équilibre (courbe noire) et après saturation de la raie  $S_1$  (courbe grise). A une énergie donnée,  $\Delta\alpha > 0$ .

A titre d'illustration, les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique, à l'équilibre et après saturation, sont tracées sur la figure 4.4.32 (la valeur de  $g$  a été très fortement surestimée pour rendre la figure lisible). On observe que du côté hautes énergies ( $\omega > \omega_0$ ),  $\Delta\epsilon_1$  est positif et donc que la saturation entraîne un déplacement vers le rouge de la fréquence plasmon. La figure 4.4.33 illustre le fait qu'un déplacement vers le rouge de la résonance plasmon entraîne une augmentation de l'absorption pour  $\omega < \Omega_p$ . Un déplacement transitoire vers le rouge de la raie plasmon pourrait donc expliquer l'observation du signal d'absorption photoinduite.

### Amplitude du déplacement de la raie plasmon

A l'équilibre la fréquence plasmon vérifie :

$$\epsilon_1(\Omega_p) = f(\epsilon_m)$$

Nous avons vu dans le chapitre 1 que l'équation régissant la position de la résonance plasmon est comprise entre deux situations extrêmes. C'est pourquoi nous avons choisi de l'écrire de cette manière. Les calculs qui vont suivre sont de nature différentielle, il n'est donc pas nécessaire de connaître la fonction  $f(\epsilon_m)$  qui ne dépend que de l'environnement.

Après la perturbation, on a :

$$\epsilon'_1(\Omega'_p) = f(\epsilon_m)$$

avec :

$$\epsilon'_1(\Omega'_p) = \epsilon_1(\Omega'_p) + \Delta\epsilon_1(\Omega'_p)$$

Pour un faible déplacement  $\Delta\Omega_p$ , on peut linéariser :

$$\epsilon_1(\Omega'_p) = \epsilon_1(\Omega_p) + \left. \frac{\partial\epsilon_1}{\partial\omega} \right|_{\Omega_p} \Delta\Omega_p$$

D'où :

$$\epsilon_1(\Omega_p) + \left. \frac{\partial\epsilon_1}{\partial\omega} \right|_{\Omega_p} \Delta\Omega_p + \Delta\epsilon_1(\Omega'_p) = f(\epsilon_m)$$

On suppose que comme  $\Delta\Omega_p$  est petit,  $\Delta\epsilon_1(\Omega'_p) \simeq \Delta\epsilon_1(\Omega_p)$ . On obtient donc la condition suivante :

$$\left. \frac{\partial\epsilon_1}{\partial\omega} \right|_{\Omega_p} \Delta\Omega_p + \Delta\epsilon_1 = 0$$

et :

$$\Delta\Omega_p = - \frac{\Delta\epsilon_1}{\left. \frac{\partial\epsilon_1}{\partial\omega} \right|_{\Omega_p}}$$

Evaluons maintenant l'amplitude de ce déplacement. En tenant compte des expressions de  $\chi$  et  $\chi'$  pour un système à deux niveaux, on trouve les résultats suivants :

$$\Delta\epsilon_1(\Omega_p) = -\frac{Nd^2}{V\epsilon_0\hbar} \left[ \frac{g(\omega_0 - \Omega_p)}{(\Gamma^2 + (\Omega_p - \omega_0)^2)(\Gamma^2 + g + (\Omega_p - \omega_0)^2)} \right]$$

$$\left. \frac{\partial\epsilon_1}{\partial\omega} \right|_{\Omega_p} = \frac{Nd^2}{V\epsilon_0\hbar} \frac{(\Omega_p - \omega_0)^2 - \Gamma^2}{(\Gamma^2 + (\Omega_p - \omega_0)^2)^2}$$

On obtient donc :

$$\frac{\Delta\epsilon_1(\Omega_p)}{\left. \frac{\partial\epsilon_1}{\partial\omega} \right|_{\Omega_p}} = \frac{g(\Gamma^2 + (\Omega_p - \omega_0)^2)^2(\Omega_p - \omega_0)}{((\Omega_p - \omega_0)^4 - \Gamma^4)(\Gamma^2 + g + (\Omega_p - \omega_0)^2)}$$

Où  $g$  représente le paramètre de saturation et est proportionnel à la population de l'état final [107]. La largeur  $\Gamma$  étant de l'ordre de 100 meV [61], et  $\Omega_p$  étant de l'ordre de 5 eV, nous pouvons écrire :

$$\frac{\Delta\epsilon_1}{\left. \frac{\partial\epsilon_1}{\partial\omega} \right|_{\Omega_p}} \simeq \frac{\mathbf{g}}{\Omega_p - \omega_0}$$

Il reste à évaluer le paramètre de saturation  $g$  à l'aide de nos données expérimentales dans la configuration dégénérée en résonance avec la raie  $S_1$ . Le coefficient d'absorption a pour expression (voir chapitre 1) :

$$\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2}{\sqrt{\epsilon_1}}$$

Nous nous plaçons dans une configuration dégénérée en résonance avec la transition  $S_1$ . Dans notre modélisation de cette transition par un système à deux niveaux, cela signifie qu'on se place à l'énergie  $\hbar\omega_0$ . Le coefficient d'absorption pour un système à deux niveaux à l'énergie  $\hbar\omega_0$  s'écrit :

$$\alpha(\omega_0, g) = \frac{Nd^2}{V\epsilon_0\hbar} \frac{\omega_0\Gamma}{c(\Gamma^2 + g)}$$

et,

$$\frac{\alpha(\omega_0, g)}{\alpha(\omega_0, 0)} = \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + g}$$

$\Gamma^2$  étant grand devant  $g$ , on peut écrire :

$$\left| \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right| = \frac{g}{\Gamma^2}$$

De plus, le changement relatif du coefficient d'absorption est relié au changement relatif de transmission par la relation suivante :

$$\left| \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \right| = \left| \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{\ln(T)} \right|$$

On peut donc écrire :

$$g = \Gamma^2 \left| \frac{\Delta T}{T} \frac{1}{\ln(T)} \right|$$

La valeur du changement de transmission dans la configuration dégénérée en résonance avec la transition  $S_1$  est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}$ . Nous prenons une largeur homogène  $\Gamma = 100$  meV. La largeur homogène de la transition  $S_1$  d'une classe de nanotubes est d'environ 20 meV lorsqu'ils sont isolés (voir chapitre 3), mais les nanotubes de notre échantillon sont agrégés en corde ce qui a tendance à élargir les transitions [53]. De plus, cette valeur de  $\Gamma$  est celle utilisée pour reproduire les spectres d'absorption expérimentaux de ce type d'échantillon [61].

On trouve alors un paramètre de saturation  $g$  de l'ordre de :

$$g \simeq 3 \cdot 10^{-4} \text{ eV}^2$$

$\Gamma^2$  étant de l'ordre de  $10^{-2}$ , l'approximation  $\Gamma \gg g$  est bien justifiée.

Le déplacement de la raie plasmon est donc :

$$\Delta\Omega_p = -\frac{g}{\Omega_p - \omega_0} \simeq -0,07 \text{ meV}$$

Si nous supposons un déplacement global de la raie plasmon, nous pouvons évaluer le changement d'absorption à une fréquence  $\omega$  hors résonance (au premier ordre) :

$$\Delta\alpha(\omega_s) \simeq \left. \frac{d\alpha}{d\omega} \right|_{\omega_s} \Delta\Omega_p$$

Ceci donne un changement de transmission de  $5 \cdot 10^{-6}$  pour une sonde placée à  $\sim 1,53$  eV. Nous trouvons donc une différence d'un facteur 4 entre la valeur donnée par le modèle et les valeurs expérimentales ( $2 \cdot 10^{-5}$ ).

On pourrait renouveler cette analyse pour chaque retard pompe-sonde, et calculer l'évolution temporelle de la réponse des nanotubes à partir de l'évolution temporelle de la saturation de  $S_1$  (signal en configuration dégénérée à 0,77 eV).

Cependant, comme tous les paramètres non-linéaires sont petits (en particulier  $\sqrt{g} \simeq \sqrt{3} \cdot 10^{-2} \ll \Omega_p \simeq 5$  eV), toutes les étapes de calculs peuvent être linéarisées. On en déduit donc que les deux courbes (réponse à 0,77 eV et à 3 eV) sont homothétiques (figure 4.4.34).

#### 4.4.5 Conclusion

En conclusion, l'analyse de Kramers-Kronig montre que le changement de la partie réelle de la constante diélectrique régit le signal d'absorption photoinduite observé hors résonance. Ce signal non-linéaire hors résonance est directement proportionnel à l'excès d'énergie stockée dans les nanotubes et sa dynamique

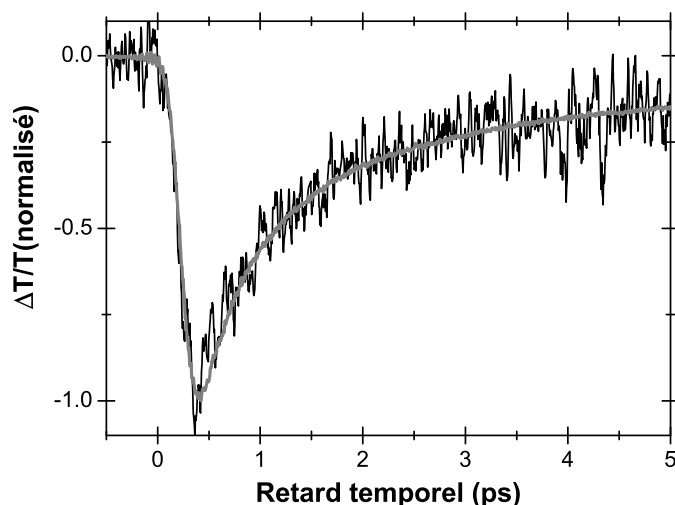


FIG. 4.4.34 – *Comparaison entre absorption induite mesurée (en configuration à deux couleurs sur les nanotubes V90, sonde à 1,53 eV) (courbe noire) et calculée à partir de la configuration dégénérée à 0,77 eV (courbe grise).*

est identique à la dynamique de recombinaison des porteurs au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs. Le fond d'absorption qui est observé est donc intrinsèque aux nanotubes de carbone et peut être interprété raisonnablement comme étant la queue basse énergie de la raie plasmon (5 eV).

## 4.5 Evaluation de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre des nanotubes

### 4.5.1 Introduction

Comme nous le disions en introduction de ce chapitre, nombre d'études théoriques ont désigné les nanotubes de carbone comme ayant des propriétés non-linéaires exceptionnelles du fait de la délocalisation des électrons  $\pi$  le long du nanotube [42,43]. Les échantillons de nanotubes que nous étudions sont centrosymétriques car amorphes (il n'y a pas d'ordre macroscopique), leur susceptibilité non-linéaire d'ordre 2 est donc nulle. Nous nous intéressons donc à la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3. Les théoriciens calculent des susceptibilités du troisième ordre très importantes, de l'ordre de  $10^{-7}$  esu [43]. Cette valeur est à comparer avec celle connue pour des matériaux utilisés en optique non-linéaire tels que les polydiacétylènes ( $10^{-10}$  esu) ou le *GaAs* ( $10^{-11}$  esu) [79]. Au niveau des

études expérimentales des non-linéarités des nanotubes de carbone, on peut citer des travaux sur la limitation optique [45], sur la génération de troisième harmonique [44], ou encore des expériences d'effet Kerr optique [108]. Toutes ces études tendent à confirmer que les nanotubes ont des non-linéarités optiques très fortes ( $10^{-8}$  esu [108]). A l'aide de nos mesures de changements relatifs de transmission ou de réflexion, nous avons accès aux parties imaginaire et réelle (respectivement) de la susceptibilité du troisième ordre ( $\chi^{(3)}$ ). Dans cette partie, nous nous limiterons aux expériences dans la configuration dégénérée. Ces expériences de type effet Kerr font intervenir la susceptibilité  $\chi^{(3)}(\omega, -\omega, \omega)$  que nous noterons  $\chi^{(3)}(\omega)$ .

### 4.5.2 Polarisation et constante diélectrique

Afin de relier nos mesures à la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre, il est nécessaire d'exprimer la polarisation ainsi que la constante diélectrique du film de nanotubes.

La polarisation s'écrit :

$$\vec{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi_{\underline{\underline{eff}}}(\omega) \vec{E}(\omega)$$

Avec :

$$\chi_{\underline{\underline{eff}}}(\omega) = \chi^{(1)}(\omega) + 3 \chi^{(3)}(\omega) \cdot \vec{e} \cdot \vec{e} |A_p(\omega)|^2$$

Où l'indice  $p$  correspond aux grandeurs liées à la pompe.

La constante diélectrique effective a donc pour expression :

$$\epsilon^{eff}(\omega) = \epsilon_0 [1 + \chi^{eff}(\omega)] = \epsilon_0 [1 + \chi^{(1)}(\omega) + 3\chi^{(3)}(\omega) |A_p(\omega)|^2]$$

Enfin, le coefficient d'absorption et l'indice du milieu sont reliés à la susceptibilité par :

$$n_0 = \sqrt{\epsilon_1} = \sqrt{Re[1 + \chi_{eff}]} \\ \alpha = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2}{2\sqrt{\epsilon_1}} = \frac{\omega}{c} \frac{Im[\chi_{eff}]}{2\sqrt{\epsilon_1}}$$

Nous étudions les non-linéarités autour de la transition  $S_1$  dont la largeur spectrale est d'environ 200 meV. La largeur spectrale des impulsions est d'environ 20 meV. Nous supposons donc que toutes les susceptibilités (linéaires et non-linéaires) sont peu dispersées sur la largeur spectrale du laser et nous écrivons donc :

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_{\underline{\underline{eff}}}(\omega) \vec{E}(\omega) \exp(-i\omega t) d\omega = \chi_{\underline{\underline{eff}}} \vec{E}(t)$$

Nous travaillons en régime impulsionnel. On note  $R(t)$  la réponse impulsionnelle des nanotubes et  $T_1$  le temps de recombinaison :

$$R(t) = R_0 H(t) \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)$$

Où  $H(t)$  est la fonction de Heavyside. Même si dans la réalité nous avons vu que la réponse des nanotubes n'est pas mono-exponentielle, l'ajustement exponentiel donne l'ordre de grandeur du temps de recombinaison.

Dans le régime des faibles perturbations (dans lequel nous travaillons, voir partie 4.2.2), la variation de population  $\Delta - \Delta_0$  est proportionnelle à :

$$\Delta(t) - \Delta_0 \propto [I_p \otimes R](t)$$

Où  $\otimes$  est le symbole de la convolution.

### 4.5.3 Partie imaginaire

La variation du coefficient d'absorption  $\alpha$  est proportionnelle à la variation de population (voir partie 4.2.2) :

$$\Delta - \Delta_0 \propto \Delta\alpha$$

Et :

$$\Delta\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{\Delta\epsilon_2}{2\sqrt{\epsilon_1}}$$

On peut maintenant exprimer le changement d'absorption en fonction de la partie imaginaire du  $\chi^{(3)}$  :

$$\Delta\alpha = \frac{3\omega}{2cn_0} \text{Im}[\chi^{(3)}][|A_p(r, t)|^2 \otimes R(t)]$$

L'intégrale de la fonction réponse  $R(t)$  doit être égale à 1, on a donc :

$$R(t) = H(t) \frac{1}{T_1} \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right)$$

Où  $H(t)$  est la fonction de Heavyside.

En détaillant la convolution, on trouve :

$$\Delta\alpha = \frac{3\omega}{c2n_0} \text{Im}[\chi^{(3)}] \int_0^\infty \frac{I_p(t - \tau)}{\epsilon_0 c T_1} e^{-\frac{\tau}{T_1}} d\tau$$

Grâce aux mesures d'autocorrélation des impulsions (voir chapitre 2), nous pouvons modéliser les impulsions de l'OPO par une courbe gaussienne :

$$I_p(t) = F \times \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{w} \exp\left(-2\frac{t^2}{w^2}\right)$$



de largeur  $w \sim 250 fs$ .

On note par la suite  $gauss(t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{w} \exp(-2\frac{t^2}{w^2})$

Expérimentalement, il est possible d'ajuster le changement relatif de transmission à l'aide de la convolution d'une courbe gaussienne et d'une courbe exponentielle. Même si cet ajustement n'est pas parfait, il donne tout de même un ordre de grandeur du temps de recombinaison :

$$\frac{\Delta T}{T} = A \int_0^\infty gauss(t - \tau) e^{-\frac{\tau}{T_1}} d\tau$$

Où A est un paramètre d'ajustement et vaut  $\sim 0,00015$ .

Enfin, le changement de transmission est relié au changement du coefficient d'absorption par :

$$\frac{\Delta T}{T} = -L\Delta\alpha$$

On en déduit ainsi l'expression de la partie imaginaire de la susceptibilité du troisième ordre en fonction de nos données expérimentales :

$$Im[\chi^{(3)}(\omega)] = \frac{2n_0 T_1 \epsilon_0 c^2}{3L\omega F} \times A$$

En utilisant les données obtenues dans la configuration dégénérée en résonance avec le gap des nanotubes semi-conducteurs, et pour les nanotubes déposés (à 0,77 eV,  $T_1 = 600 fs$ ,  $F = 13 \mu J.cm^{-2}$ ,  $\tau_{impulsions} \simeq 200 fs$ ), nous trouvons un ordre de grandeur de la partie imaginaire de la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois :

$$Im[\chi^{(3)}(\omega)] \simeq 10^{-17} SI$$

Une susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 est homogène à un champ électrique au carré ( $V^2.m^{-2}$ ) et pour un champ électrique :  $1 esu = 3.10^4 V.m^{-1}$  [79]. Finalement, on obtient :

$$Im[\chi^{(3)}(\omega)] \simeq 10^{-8} esu$$

#### 4.5.4 Partie réelle

Relions maintenant nos mesures de changement relatif de réflexion à la partie réelle de la constante diélectrique.

Lors des mesures de changement relatif de réflexion, la pompe induit un changement  $\Delta n_0$  transitoire de l'indice de réfraction. Comme nous l'avons montré dans la partie 4.2.2, nous ne considérons que la réflexion à l'interface air-nanotubes :

$$R = \frac{(n_0 - 1)^2}{(n_0 + 1)^2}$$

Le changement relatif de réflexion s'écrit :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{4}{n_0^2 - 1} \times \Delta n_0$$

D'autre part, on a  $n_0 = \sqrt{\epsilon_1}$  d'où :

$$\Delta n_0 = -\frac{\Delta \epsilon_1}{2n_0}$$

on obtient donc :

$$\Delta n_0(t) = \frac{Re[\chi^{(3)}]}{2n_0} [|A_p|^2 \otimes R](t)$$

D'autre part, comme pour les mesures de changements relatifs de transmission, nous ajustons les courbes  $\frac{\Delta R}{R}$  par la convolution d'une courbe gaussienne et d'une courbe exponentielle :

$$\frac{\Delta R}{R} = A' \int_0^\infty gauss(t - \tau) e^{-\frac{\tau}{T_1}} d\tau$$

On trouve finalement l'expression suivante pour la partie réelle de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 :

$$Re[\chi^{(3)}(\omega)] = A' \frac{2n_0(n_0^2 - 1)T_1\epsilon_0c}{4F}$$

En utilisant les données obtenues dans la configuration dégénérée en résonance avec le gap des nanotubes semi-conducteurs, et pour les nanotubes déposés (à 0.75 eV,  $A' = 0,00017$ ,  $T_1 = 870$  fs et une fluence de  $13 \mu\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), nous trouvons un ordre de grandeur de la partie réelle de la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois :

$$Re[\chi^{(3)}(\omega)] \simeq 3.10^{-18} SI$$

$$Re[\chi^{(3)}(\omega)] \simeq 3.10^{-9} esu$$

#### 4.5.5 Comparaison film de nanotubes/ nanotubes en suspension

Afin de comparer les non linéarités d'ordre 3 sur les nanotubes déposés et sur les nanotubes en suspension, nous ramenons la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 à la quantité de matière. Nous évaluons donc  $C_{sol}$  et  $C_{dpo}$  qui sont respectivement les concentrations de nanotubes dans la solution et dans le film de nanotubes. Nous déduisons le rapport  $C_{dpo}/C_{sol}$  à l'aide des densités optiques des différents échantillons ainsi que de leur épaisseur. A l'énergie de la transition  $S_1$  et en prenant une épaisseur de 50 nm pour les nanotubes déposés (mesurée

par AFM) et de 1 mm pour les nanotubes en suspension (épaisseur de la cuve), nous trouvons :

$$\frac{C_{dpo}}{C_{sol}} \simeq 3.10^4$$

Nous pouvons maintenant comparer les rapports  $\chi_{sol}^{(3)}/C_{sol}$  et  $\chi_{dpo}^{(3)}/C_{dpo}$  :

$$\frac{\chi_{sol}^{(3)}}{C_{sol}} \sim 30 \frac{\chi_{dpo}^{(3)}}{C_{dpo}}$$

L'amplitude de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 étant directement reliée au temps de vie des porteurs, ce résultat est compatible avec l'augmentation des temps de relaxation lorsque les nanotubes sont en suspension. Notons cependant que cette évaluation ne prétend pas donner une évaluation précise. En effet, certains paramètres, comme l'épaisseur de nanotubes déposés par exemple, ne sont pas parfaitement maîtrisés.

#### 4.5.6 Conclusion

Les valeurs des susceptibilités non-linéaires d'ordre 3 de matériaux tels que les polydiacétylènes sont d'environ  $10^{-10}$  esu [79]. On compare la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 des nanotubes avec celle de matériaux comme les polydiacétylènes car ces matériaux sont connus pour avoir de fortes non-linéarités. De plus, ce sont des matériaux carbonés et, comme pour les nanotubes de carbone, l'origine des grandes valeurs que peuvent atteindre leurs susceptibilités non-linéaires est la grande délocalisation des nuages électroniques due aux liaisons  $\pi$  existant dans les chaînes carbonées conjuguées [79]. La susceptibilité d'ordre trois des nanotubes est très importante, de l'ordre de  $10^{-8}$  esu. Cependant, la valeur que nous calculons est tirée d'expériences réalisées en résonance avec le gap des nanotubes semi-conducteurs, donc dans une région spectrale où l'absorption linéaire est forte. Or, pour la fabrication de matériaux pour l'optique non-linéaire, il est nécessaire que les non-linéarités soient fortes, mais aussi qu'elles le soient dans des régions où l'absorption linéaire est faible. Or, les nanotubes possèdent une absorption importante sur une gamme spectrale relativement large (0,7 eV à 6,5 eV). Pour pouvoir effectuer une comparaison, il faut calculer le facteur de mérite  $F = \chi^{(3)}/\alpha\tau$  qui tient compte de la valeur de la susceptibilité non-linéaire, mais aussi de l'absorption et du temps de réponse du matériau. Pour les nanotubes,  $F$  est de l'ordre de  $10^{-13}$  esu. Cette valeur peut être comparée à celle mesurée sur des nanocristaux de CdSSe dopés inclus dans une matrice de verre. Ce matériau connu pour ses propriétés en optique non-linéaire possède un facteur de mérite  $F$  de l'ordre de  $3.10^{-13}$  esu [109]. Les nanotubes semblent donc posséder des propriétés intéressantes pour l'optique non-linéaire.

## 4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la relaxation des porteurs de charge dans les nanotubes de carbone à l'aide d'expériences pompe-sonde. Nous avons tout d'abord étudié la dynamique des porteurs de charge pour des nanotubes déposés sur un substrat. Nous avons mesuré des temps de relaxation inter-bandes compris entre 600 fs et 16 ps au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs et des temps de relaxation inter sous-bandes de l'ordre de 130 fs. Nous avons également observé que la dynamique de relaxation ne dépendait aucunement de la température et nous avons ainsi mis en évidence un couplage entre les nanotubes semi-conducteurs et les nanotubes métalliques au sein des cordes de nanotubes.

Nous avons ensuite étudié la dynamique des porteurs sur des échantillons de nanotubes présentant un signal de photoluminescence. Nous avons alors mesuré une augmentation de plus d'un ordre de grandeur des temps de relaxation inter sous-bandes (5 ps) et nous avons également observé une augmentation du temps de relaxation inter-bandes au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs (85 ps). Ceci montre que la mise en suspension des nanotubes a entraîné la suppression de canaux de relaxation non-radiative, ce qui est en accord avec l'observation d'un signal de photoluminescence sur ces échantillons. Chaque nanotube (différent par son diamètre et/ou son environnement) a une réponse différente, ce qui fait que la réponse globale de l'échantillon est multi-exponentielle. Ceci rend impossible l'évaluation précise des temps de relaxation. Nos mesures ne donnent donc que des ordres de grandeur des temps mis en jeu.

La réponse non-linéaire hors résonance des nanotubes a été examinée à l'aide d'expériences pompe-sonde à deux couleurs. Lorsque la sonde est placée hors résonance, nous observons un signal d'absorption induite avec un temps de relaxation de l'ordre de la picoseconde. Nous avons attribué l'existence de ce signal à un déplacement transitoire vers le rouge de la raie plasmon. Ceci nous a permis de conclure que le fond observé sur les spectres d'absorption est bien intrinsèque aux nanotubes et qu'il est dû à la queue basse énergie de la raie plasmon.

Enfin, la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs a été évaluée à l'aide des données expérimentales de changement de transmission et de réflexion et est de l'ordre de  $10^{-8}$  esu.

Afin d'améliorer la compréhension des processus de relaxation électronique dans les nanotubes présentant un signal de photoluminescence, il serait intéressant d'étudier la dynamique des porteurs de charge en fonction de la température. Le couplage entre nanotubes semi-conducteurs et nanotubes métalliques mis en évidence sur les échantillons de nanotubes déposés étant supprimé sur ce genre d'échantillon, les contributions des processus non-radiatifs et radiatifs pourraient être ainsi isolées.

# Conclusion

Les nanotubes de carbone ont participé à l'intérêt grandissant pour les nanotechnologies. Cependant, comme pour d'autres nanoobjets, l'environnement joue un rôle important sur leurs propriétés. Cette thèse consacrée à l'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone, a permis de préciser les relations entre les propriétés des nanotubes et leur environnement.

La spectroscopie d'absorption nous a permis de caractériser les différents échantillons de nanotubes de carbone que nous avons préparés. Ainsi, la position des transitions entre paires de singularités de Van-Hove est la même, que les nanotubes soient déposés sur un substrat (lame de verre, de quartz-suprasil ou de saphir) ou mis en suspension dans un solvant (eau lourde+surfactant, solvant organique). En revanche, la spectroscopie d'absorption a permis d'étoffer l'hypothèse de l'élargissement des transitions dû à l'agrégation des nanotubes en cordes. En effet, lorsque les nanotubes sont convenablement mis en suspension, c'est-à-dire que la majeure partie des cordes ont été démantelées, la largeur de la raie d'absorption correspondant à la transition entre la première paire de singularité de Van-Hove diminue de 30% par rapport au cas où les nanotubes sont agrégés en cordes sur un substrat.

D'autre part, l'énergie de la première transition dans les nanotubes semi-conducteurs étant, dans une première approximation, proportionnelle à l'inverse du diamètre, la spectroscopie d'absorption permet d'estimer le diamètre moyen ainsi que la largeur de la distribution en diamètre de chaque échantillon. Nous avons ainsi pu évaluer le diamètre moyen des échantillons issus de différentes méthodes de synthèse et confirmer que la méthode HiPCO produisait des nanotubes de plus petit diamètre que la méthode d'ablation laser ( 0,9 nm et 1,1 nm).

Enfin, le matériau brut issu de la synthèse contient outre des nanotubes de carbone, des restes de catalyseur, des fullerènes et du carbone amorphe. Il est donc souvent procédé à une étape de purification. Cette étape de purification, étant souvent basée sur des traitements acides, crée des défauts sous forme de groupements carboxyles. La comparaison des densités optiques de suspensions réalisées à partir du matériau brut et à partir du matériau purifié a mis en évidence que les défauts créés par l'étape de purification favorisent la mise en suspension des nanotubes.

La première observation du signal de photoluminescence en juillet 2002 marque une étape importante dans l'étude des nanotubes de carbone [41].

Lorsque les nanotubes de carbone sont déposés sur un substrat et agrégés en corde, aucun signal détectable de photoluminescence n'est observé, même à basse température (2 K). Des études résolues en temps de type pompe-sonde nous ont permis d'avancer une hypothèse expliquant ce phénomène remarquable. Ce type d'expérience donne accès à la dynamique des porteurs de charge. Lorsque la pompe et la sonde sont en résonance avec une transition interbande des nanotubes, on observe un phénomène de photoblanchiment transitoire dû à un effet de remplissage de bande. Lorsque les nanotubes sont agrégés en cordes, la dynamique de relaxation inter sous-bandes ainsi que la dynamique de recombinaison au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs est indépendante de la température. De plus, les temps de recombinaison mesurés sont de l'ordre de la dizaine de picosecondes et les temps de relaxation inter sous-bandes sont de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Ces expériences ont mis en évidence la présence d'un couplage tunnel entre les nanotubes semi-conducteurs et les nanotubes métalliques au sein d'une corde. Ce couplage ainsi que la brièveté des temps de relaxation expliquent l'absence de signal de photoluminescence sur ce genre d'échantillons.

En revanche, lorsque les nanotubes sont convenablement mis en suspension, on observe un signal de photoluminescence au niveau du gap des nanotubes semi-conducteurs. Nous avons montré qu'il est possible d'utiliser plusieurs solvants pour effectuer cette mise en suspension, comme l'eau lourde et un surfactant (SDS) ou le N-Méthyl-Pyrrolidone. D'autre part, l'étude du signal de photoluminescence entre les différentes étapes de la mise en suspension (traitement aux ultrasons et centrifugation) a montré que l'étape prépondérante était le traitement aux ultrasons. Ce dernier permettant essentiellement le démantèlement des cordes, cette étude confirme l'hypothèse d'un couplage entre les nanotubes semi-conducteurs et les nanotubes métalliques au sein des cordes. L'étude de la dynamique des porteurs de charge sur ces échantillons de nanotubes isolés, montre une augmentation d'un ordre de grandeur des temps de recombinaison (environ 100 picosecondes) et des temps de relaxation inter sous-bandes (de l'ordre de la picoseconde). Cette augmentation montre que des canaux de relaxation non-radiative ont été supprimés lors de la mise en suspension, notamment le couplage inter-nanotubes. Mais le caractère non-exponentiel de la dynamique, vraisemblablement lié à une statistique de recombinaisons exponentielles sur l'ensemble des nanotubes sondés par le spot laser, indique qu'il subsiste certainement des cordes dans ces échantillons et d'une façon plus générale que la réponse d'un nanotube est différente de celle de son voisin, du fait de sa chiralité, de sa densité de défauts ou de son environnement.

De plus, l'observation du signal de photoluminescence sur les films de nanotubes inclus dans une matrice polymère a permis de montrer que les nanotubes restent isolés lors de la polymérisation des suspensions. La réalisation de ces

films laisse entrevoir la possibilité d'effectuer des expériences à basse température (photoluminescence, expériences résolues en temps etc...) Des expériences préliminaires à basse température ont été effectuées et ont montré un déplacement apparent vers le bleu d'environ 70 meV de la raie de photoluminescence. Ces expériences ont été réalisées sur des échantillons possédant un spectre de photoluminescence peu structuré. Il est donc difficile de conclure si ce déplacement traduit une variation du gap des nanotubes en fonction de la température ou une différence de rendement de photoluminescence entre nanotubes de diamètres différents.

La comparaison des spectres de photoluminescence d'échantillons préparés avec le matériau brut ou avec des nanotubes purifiés a mis en évidence la signature des défauts créés par l'étape de purification. En effet, la présence de défauts se traduit par l'apparition d'une large raie de photoluminescence dans le domaine visible. En revanche, le spectre de photoluminescence au niveau du gap ne semble pas être affecté par la présence des défauts. Les études sur des méthodes de purification plus "douces" seront donc une étape importante pour l'étude des nanotubes de carbone.

L'analyse des spectres de photoluminescence sur différents types de nanotubes (HiPCO et ablation laser) ayant des diamètres moyens différents ( $\sim 0,9$  nm pour les nanotubes HiPCO, et  $1,1$  nm pour les nanotubes "ablation laser") nous a montré une forte dépendance de l'allure des spectres en fonction du diamètre moyen de l'échantillon. Des simulations numériques sont venues confirmer que plus le diamètre moyen de l'échantillon est petit, plus le spectre de photoluminescence présente des structures. En effet, l'écart d'énergie typique entre deux classes de chiralité successives augmente lorsque le diamètre diminue (15 meV pour un diamètre autour de  $1,13$  nm ; 50 meV pour un diamètre autour de  $0,9$  nm). A partir d'un certain diamètre, cet écart d'énergie devient plus grand que la largeur homogène ( $\sim 20$  meV) et il est possible de distinguer la contribution d'une classe de chiralité donnée.

Les expériences d'excitation de la photoluminescence nous ont permis de relier une transition fondamentale ( $S_1$ ) à une transition excitée ( $S_2$ ). Comme pour les spectres de photoluminescence, les spectres d'excitation de la photoluminescence présentent des structures qui sont plus marquées lorsque le diamètre de l'échantillon est petit. La comparaison de ces résultats avec les calculs de type liaisons fortes prenant en compte les interactions jusqu'aux troisièmes voisins a montré que ce type de calculs ne permet pas d'identifier les nanotubes présents dans les échantillons. En revanche, les formules semi-empiriques de Bachilo *et al* [57] permettent de relier un couple (raie de PL, raie de PLE) aux indices chiraux (n,m). La spectroscopie d'excitation de la photoluminescence est donc un moyen efficace de caractérisation des échantillons de nanotubes. Il faut cependant noter que, plus le diamètre moyen de l'échantillon est petit, plus l'identification des nanotubes est précise.

L'étude de la dynamique de la réponse non-linéaire hors résonance a mis en évidence le rôle de la résonance plasmon de surface des nanotubes. Cette étude s'est effectuée à l'aide d'expériences pompe-sonde à deux couleurs, où la pompe est en résonance avec le gap des nanotubes semi-conducteurs et où la sonde est placée hors résonance. Dans cette configuration, une absorption photo-induite est observée. Ce phénomène est interprété comme une conséquence du déplacement vers le rouge de la résonance plasmon de surface induit par la pompe. Ces observations nous ont permis de conclure que le fond d'absorption sur lequel sont superposées les transitions inter-bandes des nanotubes est intrinsèque aux nanotubes et peut être interprété comme la queue basse énergie de la résonance plasmon de surface.

Enfin, les données de changement relatif de transmission et de réflexion ont permis d'évaluer la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 des nanotubes de carbone. Cette étude vient confirmer que les nanotubes ont des non-linéarités d'ordre 3 importantes puisqu'on évalue le  $\chi^{(3)}$  à environ  $10^{-8}$  esu, soit deux ordres de grandeur plus grands que pour des matériaux comme les polydiacétylènes qui sont des matériaux considérés comme ayant de fortes non-linéarités d'ordre 3. Le facteur de mérite des nanotubes est de l'ordre de grandeur de celui de matériaux également étudiés en vue d'une application en optique non-linéaire (comme des nano particules de CdSSe inclus dans une matrice de verre). Les nanotubes de carbone semblent donc posséder des propriétés intéressantes pour l'optique non-linéaire.

Les études en température sur des échantillons de petit diamètre moyen, où l'on peut distinguer la contribution de chaque classe de chiralité, semblent prometteuses. Une des premières suites à donner aux travaux effectués durant cette thèse est d'effectuer des études des spectres de photoluminescence en fonction de la température sur ce type d'échantillon en utilisant la technique de polymérisation des suspensions de nanotubes isolés. Ensuite l'étude de la dynamique des porteurs de charge à basse température et la comparaison des résultats de ces deux types d'expériences permettront sans doute de mieux comprendre les propriétés intrinsèques des nanotubes en sélectionnant spectralement une classe de chiralité.

Enfin, au cours de cette thèse, les études des propriétés optiques des nanotubes de carbone ont été réalisées sur un ensemble macroscopique de nanotubes. Chaque nanotube étant différent, de par sa chiralité, sa densité de défauts ou son environnement, toutes les études que nous avons effectuées sont sujettes à des effets de moyenne. Une des voies à explorer pour s'en affranchir est l'étude d'un nanotube unique. Cette voie commence à être explorée par quelques groupes. Notamment, des expériences de photoluminescence sur nanotube unique viennent d'être effectuées [88, 99]. Ces deux groupes utilisent des échantillons de nature très différente puisque Lefebvre *et al* ont travaillé sur des nanotubes synthétisés par la méthode de dépôt chimique en phase vapeur et qui sont suspendus



entre deux plots de catalyseurs, tandis que Hartschuh *et al* travaillent sur une couche de nanotubes issus d'une suspension de micelles. Ces voies paraissent très prometteuses, et il serait intéressant de pouvoir effectuer des mesures résolues en temps sur ce type d'échantillons comme cela a été fait sur les fils quantiques de semi-conducteurs [110, 111]. Ce type d'étude permettrait certainement d'avoir encore une meilleure connaissance de ce point fondamental qu'est l'interaction d'un nanoobjet avec son environnement, et de remonter aux propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone .



# Bibliographie

- [1] S. Iijima. *Nature*, 354 :56, 1991.
- [2] S. Iijima et al. *Nature*, 363 :603, 1993.
- [3] Bethune et al. *Nature*, 363 :605, 1993.
- [4] A. Thess et al. *Science*, 273 :483–487, 1996.
- [5] M. Endo et al. *Carbon*, 33 :873, 1995.
- [6] P. Nikolaev et al. *Chemical Physics Letters*, 313 :91, 1999.
- [7] W. B. Choi et al. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :3129, 1999.
- [8] Y. Saito et al. *Nature*, 389 :554, 1997.
- [9] J. Bonard et al. *Appl. Phys. Lett.*, 73 :918, 1998.
- [10] EMPA. Site web de l'empa. [http://www.empa.ch/plugin/template/empa/\\*/22272/—/l=2](http://www.empa.ch/plugin/template/empa/*/22272/—/l=2).
- [11] E. Valentin et al. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 772 :M4.7.1, 2002.
- [12] R. Saito et al. *Phys. Rev. B*, 46 :1804, 1992.
- [13] 'J. W. Mintmire et al'. *Phys. Rev. Lett*, 68 :631, 1992.
- [14] N. Hamada et al. *Phys. Rev. Lett*, 68 :1579, 1992.
- [15] J. W. G. Wildöer et al. *Nature*, 391 :59, 1998.
- [16] T. Odom et al. *Nature*, 391 :62, 1998.
- [17] M. Bockrath et al. *Science*, 275 :1922, 1997.
- [18] SJ Tans et al. *Nature*, 386 :474, 1997.
- [19] S. J. Tans et al. *Nature*, 393 :49, 1998.
- [20] R. Martel et al. *App. Phys. Lett.*, 73 :2447, 1998.
- [21] H. W. Ch. Postma et al. *Science*, 293 :76, 2001.
- [22] Z. Yao et al. *Nature*, 402 :273, 1999.
- [23] A Bachtold et al. *Science*, 294 :1317, 2001.
- [24] J. Hone et al. *Phys. Rev. B*, 59 :R2514, 1999.
- [25] Z. Xin et al. *Phys. Rev. B*, 62 :13692, 2000.
- [26] B. Vigolo et al. *App. Phys. Lett.*, 81 :1210, 2002.

- [27] A. Yu. Kasumov et al. *Science*, 284 :1508, 1999.
- [28] R. Krupke et al. *Science*, 301 :344, 2003.
- [29] S. Bandow et al. *Appl. Phys. A Langmuir*, 18 :4054, 1998.
- [30] E. Dujardin et al. *Adv. Matt.*, 10 :611, 1998.
- [31] J. Liu et al. *Science*, 280 :1253, 1998.
- [32] A. C. Dillon et al. *Adv. Matt.*, 103 :2492, 1999.
- [33] P. Umerk et al. *Carbon*, 38 :1723, 2000.
- [34] T. Pichler et al. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4729, 1998.
- [35] O. Jost et al. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :2217, 1999.
- [36] P. V. Huong Slepian et al. *Phys. Rev. B*, 51 :10048, 1995.
- [37] A. Joriot et al. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :1118, 2001.
- [38] A. Kasuya et al. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :4434, 1997.
- [39] A. Kasuya et al. *Phys. Rev. B*, 57 :4999, 1998.
- [40] A. M. Rao et al. *Science*, 275 :187, 1997.
- [41] M. J. O'Connell et al. *Science*, 297 :593, 2002.
- [42] Jie Jiang et al. *J. PHYS. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 31 :3079, 1998.
- [43] VI. A. Margulis et al. *J. PHYS. : Condens Matter*, 11 :3065, 1999.
- [44] C. Stanciu et al. *App. Phys. Lett.*, 81 :4064, 2002.
- [45] L. Vivien et al. *Physica B.*, 323 :233, 2002.
- [46] R. Saito G. Dresselhaus M. S. Dresselhaus. *physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [47] C. Journet et al. *Nature*, 388 :756, 1997.
- [48] Y. Y. Wei et al. *App. Phys. Lett.*, 76 :3759, 2000.
- [49] Y. Avigal et al. *App. Phys. Lett.*, 78 :2291, 2001.
- [50] P. R. Wallace et al. *Phys. Rev.*, 71 :622, 1947.
- [51] R. Saito et al. *Phys. Rev. B*, 61 :2981, 2000.
- [52] R. A. Jishi et al. *Phys. Rev. B*, 47 :16 671, 1993.
- [53] S. Reich et al. *Phys. Rev. B*, 65 :155411, 2002.
- [54] M. S. Dresselhaus. *Mol. Mat.*, 4 :27, 1994.
- [55] J. W. McClure et al. *Phys. Rev.*, 104 :666, 1956.
- [56] T. W. Odom et al. *J. Phys. Chem B*, 104 :2794, 2000.
- [57] S. M. Bachilo et al. *Science*, 298 :2361, 2002.
- [58] X. Blase et al. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :1878, 1994.
- [59] A. Kleimer et al. *Phys. Rev. B*, 64 :113402, 2001.

- [60] S. Reich et al. *Phys. Rev. B*, 66 :035412, 2002.
- [61] M. F. LIN et al. *Phys Rev B*, 62 :13153, 2002.
- [62] L. G. Johnson et al. *Phys Rev B*, 7 :2275, 1973.
- [63] T. ANDO. *Proceedings of ICPS2002, Institute of Physics*, 171 :1, 2002.
- [64] M. A. Pimenta et al. *Phys. Rev. B*, 64 :041401, 2001.
- [65] S. D. M. Brown et al. *Phys. Rev. B*, 61 :7734, 2000.
- [66] A. G. Souza Filho et al. *Phys. Rev. B*, 65 :085417, 2002.
- [67] V. W. Brar et al. *Phys. Rev. B*, 66 :155418, 2002.
- [68] P. Corio et al. *Phys. Rev. B*, 61 :13202, 2000.
- [69] L. Alvarez et al. *Phys. Rev. B*, 63 :153401, 2001.
- [70] Bursirl et al. *PHYS. Rev. B*, 49 :2882, 1994.
- [71] M. F. LIN et al. *Phys Rev B*, 50 :17744, 1994.
- [72] X. Liu et al. *Phys Rev B*, 66 :045411, 2002.
- [73] T. ANDO. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66 :1066, 1997.
- [74] J. M. Pitarke et al. *Phys. Rev. B*, 63 :073404, 2001.
- [75] F. J. Garcia-Vidal et al. *Eur. Phys. J. B*, 22 :257, 2001.
- [76] Christophe Voisin. *thèse : Etude femtoseconde de la dynamique électronique et vibrationnelle dans des nanoparticules métalliques*. Université Paris XI, 2001.
- [77] E. Miloti et al. *Pour la science*, 246, 1998.
- [78] Guillaume Cassabois. *thèse : Relaxation de cohérence dans les hétérostructures de semiconducteurs*. Université Paris VI, 1999.
- [79] R.FREY. *DEA Lasers et Matière, Electromagnétisme non-linéaire*. Ecole polytechnique, 1992.
- [80] L. Capes et al. *Proceedings IEE conference on nanotechnology*, 2002.
- [81] U. Dettlaff et al. *AIP Conf. Proc.*, 591 :171, 2000.
- [82] H. Hue et al. *Chem. Phys. Lett.*, 345 :25, 2001.
- [83] S. C. Tsang et al. *Nature*, 362 :520, 1993.
- [84] P. M. Ajayan et al. *Nature*, 362 :522, 1993.
- [85] B. R. Brooks et al. *J. Comput. Chem*, 4 :187, 1983.
- [86] S. E. Feller et al. *J. Chem. Phys.*, 103 :4613, 1995.
- [87] W. L. Jorgensen et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 103 :335, 1981.
- [88] J. Lefebvre et al. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :217401, 2003.
- [89] L. Langer et al. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :479, 1996.
- [90] J. M. Holden et al. *Chemical Physics Letters*, 220 :186, 1994.

- [91] M. E. Itkis et al. *Nano lett.*, 2 :155, 2002.
- [92] S. Kazaoui et al. ee. *Phys. Rev B*, 62 :1643, 2000.
- [93] L. Kavan et al. ee. *Chem. Phys. Lett.*, 328 :363, 2000.
- [94] S. Lebdekin et al. *J. Phys. Chem. B*, 107 :1949, 2003.
- [95] J. S. Lauret et al. *Physica B.*, à paraître.
- [96] *Entretien avec le groupe de E. Molinari lors de la conférence HCIS 13<sup>e</sup> à Modenna.* 2003.
- [97] M. Ichida et al. *Phys. Rev. B*, 65 :241407, 2002.
- [98] M. Ichida et al. *Journal of the Physical Society of Japan*, 68 :3131, 1999.
- [99] A. Hartschuh et al. *Science*, 301 :1354, 2003.
- [100] J. Orenstein et al. *Phys. Rev. Lett.*, 46 :1421, 1981.
- [101] R. Czerw et al. *Phys. Rev. B*, 66 :033408, 2002.
- [102] Y. Xue et al. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :4844, 1999.
- [103] C. Lisbeth et al. *Science.*, 283 :52, 1999.
- [104] J. L . Basdevant. *MECANIQUE QUANTIQUE, Chap II-3, p67.* Ecole polytechnique, ellipses, 1986.
- [105] R. A. Cheville. *Phys. Rev. B.*, 45 :R4548, 1992.
- [106] S. B. Fleischer et al. *Appl. Phys. Lett.*, 62 :3241, 1993.
- [107] Claude Cohen-Tannoudji et al. *Quantum mechanics vol II.* Wiley New York, 1977.
- [108] S. Wang et al. *Chem. Phys. Lett.*, 320 :411, 2000.
- [109] H. Shinjima et al. *App. Phys. Lett.*, 60 :298, 1991.
- [110] T. Guenther et al. *Appl. Phys. Lett.*, 75 :3500, 1999.
- [111] B. A. Nechay et al. *Appl. Phys. Lett.*, 74 :61, 1999.