

Spectroscopie d'absorption et d'émission des excitons dans les nanotubes de carbone

Christophe Raynaud

▶ To cite this version:

Christophe Raynaud. Spectroscopie d'absorption et d'émission des excitons dans les nanotubes de carbone. Physique [physics]. Université Sorbonne Paris Cité, 2018. Français. NNT: 2018USPCC199. tel-02454334

HAL Id: tel-02454334 https://theses.hal.science/tel-02454334

Submitted on 24 Jan 2020 $\,$

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.





THÈSE de DOCTORAT de l'Université Sorbonne Paris Cité Préparée à l'Université Paris Diderot

École Doctorale 564 : Physique en Île de France Laboratoire Pierre Aigrain / Équipe de Nano-Optique

Spectroscopie d'absorption et d'émission des excitons dans les nanotubes de carbone Par Christophe Raynaud

Thèse de doctorat de physique dirigée par Christophe Voisin

Soutenue publiquement à Paris, le 29 novembre 2018 devant le jury composé de :

Yann GALLAIS	Professeur (HDR)	Président	Univ. Sorbonne Paris Cité
Vincent JOURDAIN	Me de conférence (HDR)	Rapporteur	Univ. de Montpellier
Philippe TAMARAT	Professeur (HDR)	Rapporteur	Univ. de Bordeaux
Stéphane BERCIAUD	Professeur (HDR)	Examinateur	Univ. de Strasbourg
Valia VOLIOTIS	Professeure (HDR)	Examinatrice	Sorbonne Univ.
Yannick CHASSAGNEUX	Chargé de Recherche	Invité	CNRS, LPA
Christophe VOISIN	Professeur (HDR)	Dir. de thèse	Univ. Sorbonne Paris Cité



Except otherwise noted, this worked is licensed under https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/



Laboratoire Pierre Aigrain École Normale Supérieure / CNRS – UMR 8551 24, rue Lhomond 75005 Paris (France)



Remerciements

Louis, il y a une version de ces remerciements plus bas juste pour toi.

Je remercie en premier lieu Vincent Jourdain et Philippe Tamarat pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Merci pour les corrections et les remarques qui ont permis d'améliorer ce manuscrit. Je remercie Yann Gallais pour avoir accepté d'être président du jury lors de la soutenance, et je remercie Stéphane Berciaud et Valia Voliotis pour avoir accepté de faire partie du jury. Merci Valia également pour ton cours sur la physique des nanostructures en M1, c'est une des raisons qui m'ont donné envie de poursuivre dans ce domaine de la physique.

Je remercie les directeurs successifs du Laboratoire Pierre Aigrain, Jean-Marc Berroir et Jérôme Tignon, pour leur accueil au sein de cette unité de recherche qui fournit un très bon environnement de travail.

Christophe Voisin et Yannick Chassagneux ont dirigé ma thèse avec une complémentarité admirable. Christophe, j'ai particulièrement apprécié ta vision à long terme et ta capacité à remettre notre sujet dans un contexte plus large. Ton recul et ta persévérance à tenter de transmettre ce recul sont une grande source d'inspiration et m'ont, je crois, fait nettement progresser sur ma capacité à faire et comprendre la recherche. Yannick, si Christophe est un phare dans notre navigation dans l'océan de la thèse, je pense que tu es la voile! Tu es un excellent expérimentateur qui m'a poussé à trouver des solutions techniques quand je pensais que c'était fichu. Merci aussi pour le temps passé à m'expliquer le concept de l'extinction, qui m'a donné beaucoup de fil à retordre.

Merci aux autres membres permanents de l'équipe. D'abord Philippe Roussignol pour ton intérêt pour mon sujet et ta bienveillance. Merci aussi bien sûr pour les discussions autour des cafés, où l'humour se mêle à la physique, et qui nous manquent un peu depuis que tu es parti à Tunis. Merci également à Emmanuel, tes connaissances en physique sont tout bonnement gigantesques. Tu es aussi un peu le conteur de l'équipe avec tes anecdotes et tes histoires (qui, je tiens à le dire, sont souvent très enrichissantes du point de vue de l'Histoire des sciences, ou de l'Histoire tout court). Gabriel, j'ai beaucoup apprécié tes questionnements philosophicométaphysiques. Par contre on attend toujours ta reprise de Claude François... Merci aussi à Carole, ton aide pendant mon stage de M2 (pour avoir la bourse de l'école doctorale notamment) et au début de ma thèse a été précieuse. Bon retour à Paris après ces quelques années de recherche à Singapour ! Merci aussi à Aurélie pour ton aide sur le Raman et en salle blanche. Bonne chance avec les expériences de diffusion Rayleigh !

Merci à Paul, post-doc dans l'équipe, qui aime parler de physique et qui s'est intéressé à l'absorption sur les nanotubes et m'a également aidé à comprendre le concept d'extinction! Merci aussi à Christos, émérite, pour ses anecdotes et ces références bibliographiques qu'on ne trouverait jamais sinon.

Merci aux collaborateurs avec qui j'ai travaillé au cours de cette thèse : Vincent Jourdain, Léonard Monniello et Rémy Vialla du Laboratoire Charles Coulomb, pour cette collaboration sur l'absorption qui a été cruciale dans ma thèse. D'abord grâce à votre échantillon, sur lequel j'ai vu le premier nanotube en absorption de ma thèse le 4 février 2016. Ensuite pour les discussions avec Léonard sur les mécanismes de dépolarisation, qui m'ont permis de bien avancer sur la compréhension de ce qu'il se passe dans les spectres d'absorption (et le moins que l'on puisse dire, c'est qu'il s'en passe des choses). Enfin bien sûr Vincent Jourdain pour avoir rapporté mon manuscrit avec une rigueur et une précision dont je vous suis très reconnaissant. Merci à Pr. Jana Zaumseil et à Arko Graff du PCI à Heidelberg pour notre collaboration fructueuse sur la photoluminescence des nanotubes de carbone à basse température. C'était également un plaisir de travailler avec Shen Zhao et Jean-Sébastien Lauret, respectivement docteur et professeur au Laboratoire Aimé Cotton.

Au sein du LPA, j'ai travaillé au contact de nombreux doctorants, et notamment ceux de l'équipe d'optique. Il y a d'abord « les anciens », ceux qui ont soutenus et qui sont aller apporter leur compétence de docteur aux quatre coins de la France ou plus loin. Je pense bien sûr à (dans l'ordre de départ) Benjamin, Raphaël, Ombline, Adrien et Simon! Merci à vous pour la bonne ambiance ;) Adrien, mention spéciale pour m'avoir formé quand je suis arrivé au LPA en M2 sur ta manip. J'ai eu la chance d'arriver au moment où tous les éléments étaient réunis pour produire des résultats. Et les discussions que l'on a eues devant ton expérience pendant les acquisitions ont éveillé beaucoup d'intérêt pour moi, du point de vue de la physique mais aussi, et c'est ta force, pour les milles choses qui t'intéressent et que tu sais rendre intéressantes. Tu es quelqu'un d'inspirant!

Il y a aussi les doctorants qui sont arrivés en même temps ou après moi dans l'équipe, et qui perpétuent la bonne ambiance mais dans un style qui ne cesse de se modifier, ce qui est en soit une expérience humaine passionnante! Dans l'ordre d'arrivée (je crois) : Tom, Théo, Romaric, Louis, Hadrien, Raouf et Antoine. Nous avons partagé de nombreux goûters (très très nombreux c'est vrai), naviguant entre kouign amann (j'ai dû chercher l'orthographe), biscuits, brownies (mention spéciale aux brownies faits maison d'Antoine) et chouquettes (et d'autres que j'ai oubliés). En cas de coups durs, merci Théo pour tes biscuits de secours, qu'aurais-je fait le ventre vide??? Merci aussi aux pains au chocolat de Louis (oui, Pantin est une ville formidable). Tom, je me souviendrais de ces mangues délicieuses partagées le soir pendant ma rédaction! Je ne sais pas si c'est les vitamines ou la compagnie humaine qui m'ont permis de retourner travailler dans ces moments un peu justes (c'est un euphémisme) au niveau du temps, mais c'était bienvenu! Après ces quelques lignes, vous vous dites sûrement que je ne pense qu'à manger, mais ce n'est pas le cas. J'ai aussi passé de très bons moments la bouche vide! La mezzanine de la L065 est un lieu tout à fait génial, où j'ai beaucoup appris sur la physique, beaucoup échangé sur nos expériences respectives, et surtout, j'ai beaucoup ri! Théo, tes connaissances

en physique sont vastes, et j'en ai bien profité. Je crois qu'on partage un peu notre vision du monde de la recherche et du travail, et j'ai aimé travailler avec toi (j'ai aussi bien rigolé :D). Il faut dire que ça avait commencé sur des chapeaux de roues avec une PLE réalisée par 27°C pendant 10 heures quasiment non stop! Et je n'oublie pas que mon deuxième sujet de recherche, c'est toi qui l'a commencé, avec beaucoup de réussite et de rigueur;) Théo et Romaric, vos joutes verbales et votre humour pour le moins caustique est un vrai feuilleton (était en fait, vous vous amollissez un peu avec l'âge). Heureusement qu'il y a Louis pour élever le débat... Louis tu as amené beaucoup de sujets de discussion au sein de l'équipe, sur des thèmes variés, que ça soit de physique et de société. Cela nous a permit de débattre ensemble et je te remercie pour cela. Romaric, merci pour avoir apporté des éclairages parfois différents sur ma vision du monde. Même si tu fais des phrases à rallonge, je pense avoir beaucoup appris de ton point de vue. Et surtout, merci de prendre ton vélo tous les jours, pluie, gel, neige, tornade, peu importe tu t'en fous tu prends ton vélo. En te voyant, j'ai fini par faire (presque, je ne suis pas aussi imperméable que toi) pareil et je ne suis pas près de m'arrêter de faire du vélo! D'ailleurs, je crois que je n'aurais pas pu finir ma rédaction avant la date butoir fixée par l'université sans mon vélo. Merci à toi, cher vélo! Ensemble nous avons fait quelques milliers de kilomètres, un soleil (noté 10/10 par les passants), des réparations burlesques (merci Théo), et tu as fini par être volé pour commencer une nouvelle vie je ne sais où. Bon vent! Les doctorants plus jeunes sont aussi une source d'inspiration. Hadrien, avec Romaric tu viens développer le « made in LPA », avec des outils que je trouve fascinants. Raouf, tu as une curiosité pour la physique impressionnante! Tu en connais aussi très long sur la rédaction scientifique et les astuces LaTeX, mon manuscrit ne serait pas le même sans ton aide. J'ai aussi beaucoup apprécié travailler avec toi, bravo pour ta rigueur de travail et ton recul si vite acquis. Antoine, merci d'avoir consacré du temps à la prise de mesures pour compléter les données de l'expérience de PL après ma soutenance. Je n'ai pas été présent pour travailler avec toi mais tu as pris la manip en main en un rien de temps! Je souhaite bien sûr à tous ces futurs docteurs bonne chance et de belles réussites (et beaucoup d'appétit, c'est important l'appétit)! J'ai aussi encadré quelques stagiaires au cours de ma thèse : Gabriel, qui a contribué de manière significative au dispositif de PL et qui était super motivé, Corentin qui a partagé quelques semaines de recherche sur l'absorption des nanotubes (et ça lui a plu alors que rien ne marchait, si ça c'est pas un futur chercheur!) et Valeria et Alichérif qui ont également étudié quelques semaines sur l'absorption. Bon courage pour vos thèses ou autres projets.

Je souhaite aussi mentionner ici tous les gens qui permettent la recherche au sein du LPA ou de l'ENS, et qui sont donc des contributeurs importants au travail présenté dans ce manuscrit. D'abord, la gestion de l'approvisionnement en hélium liquide est géré d'une (plutôt de 4) main de maître par Olivier Andrieu et Florent Perrin ! Ensuite, la salle blanche et la machine Raman m'ont beaucoup servi pendant ma thèse et je remercie Michael Rosticher, responsable de la salle blanche et José Palomo pour son aide en salle blanche et pour ses croissances de nanotubes. Michael, merci également pour nos discussions sur mon avenir et tes nombreux conseils qui m'aident à y voir plus clair. Merci à Anne Denis et David Darson en électronique. Merci à Claude Dodray en interfaçage machine/pc. Merci à Pascal Morfin et tous les techniciens de la méca pour les pièces made in LPA. Merci à Yann Colin pour l'informatique. Enfin, un grand merci enfin à Anne Matignon et Olga Hodges pour leur gestion administrative.

Pour terminer ces remerciements, je fais un gros bisous à mes parents, qui m'ont soutenu et aussi m'ont aidé à préparer le pot de thèse! Merci beaucoup aussi à Lucile. Merci aussi au gens à l'extérieur du labo, et tout particulièrement à Clément et Élodie (merci pour l'installation du pot;)) et Raphaël avec qui nous avons fait un voyage en Islande mémorable (l'imperméabilité, ça se compte en mètres de flotte que l'on peut prendre sur la tête avant que ça traverse, j'ai appris ça en Islande!).

Version pour Louis Nicolas qui déteste les remerciements trop longs : Merci à tout le monde, mais surtout Louis, tu es super ! Par contre t'es une tête de pioche :D

TABLE DES MATIÈRES

In	trod	uction		1
1	Pro	priété	s optiques des nanotubes de carbone	5
	1.1	Propr	iétés électroniques des nanotubes	5
		1.1.1	Propriétés géométriques	6
		1.1.2	Structure électronique : modèle à un électron	10
	1.2	Propr	iétés optiques	14
		1.2.1	Modèle à un électron	15
		1.2.2	Effets excitoniques	18
		1.2.3	Anisotropie des nanotubes de carbone	23
2	Dis	positif	s expérimentaux	25
	2.1	Échan	ntillons et méthodes de caractérisation	25
		2.1.1	Croissance de nanotubes de carbone	25
		2.1.2	Dispersion des nanotubes de carbone	27
		2.1.3	Dépôt d'alumine	28
		2.1.4	Dépôt à la tournette	29
		2.1.5	Caractérisation Raman	29
	2.2	Dispo	sitifs de spectroscopie sur objets individuels	36
		2.2.1	Spectroscopie d'absorption sur objets individuels	36
		2.2.2	Spectroscopie de photoluminescence à froid	39
3	Spe	ectrosc	opie d'absorption en lumière polarisée	51
	3.1	Extin	ction et microscopie en lumière polarisée	54
		3.1.1	Principe de la détection homodyne	57
		3.1.2	Extinction en transmission	60
		3.1.3	Extinction en réflexion	61
		3.1.4	Microscopie en lumière polarisée	63
	3.2	Modé	lisation des signaux	66
		3.2.1	Origine de la dépolarisation	66
		3.2.2	Mesures de la dépolarisation	70
		3.2.3	Procédure de minimisation de la dépolarisation	73
		3.2.4	Modélisation d'un spectre d'absorption dans un système réel .	74
	3.3	Résult	tats sur des nano-bâtonnets d'or	76
		3.3.1	Production d'échantillons	76
		3.3.2	Mesures d'absorption sur les NBOs	80
		3.3.3	Analyse et interprétation des spectres	84

	3.4	Absorj 3.4.1 3.4.2	ption sur des nanotubes de carbone	. 89 . 89 . 91
		3.4.3	Imagerie d'absorption sur nanotube de carbone en réflexion.	. 91
		3.4.4	Spectroscopie d'absorption sur nanotube de carbone	. 94
		3.4.5	Nanotubes de l'ENS	. 103
	3.5	Conclu	sion	. 105
4	Exc	itons d	lans les NTCs à froid	107
	4.1	Micro-	photoluminescence de NTCs à froid	. 111
		4.1.1	Photoluminescence typique de NTCs à froid	. 111
		4.1.2	Piégeage de l'exciton dans les NTCs	. 112
		4.1.3	Ajustement des ailes de phonons	. 114
		4.1.4	Repérage des NTCs	. 116
		4.1.5	Nanotubes de carbone dispersés par force de cisaillement	. 118
		4.1.6	Photoluminescence typique de nanotubes $(6,5)$ longs	. 119
	4.2	Imager	rie hyper-spectrale super-résolue	. 120
		4.2.1	Imagerie hyper-spectrale	. 124
		4.2.2	Délimitation spectrale des raies d'émission	. 126
		4.2.3	Mesures de super-résolution	. 128
		4.2.4	Étude en polarisation des raies multiples	. 130
	4.3	Incerti	tudes sur la localisation des sites de piégeage	. 132
		4.3.1	Incertitude typique dans un cas idéal	. 133
		4.3.2	Diffusion spectrale et scintillement	. 134
	4.4	Modèl	e de l'exciton piégé dans les NTCs à basse température	. 148
		4.4.1	Statistique sur la distance moyenne	. 148
		4.4.2	Statistique sur l'énergie des puits	. 150
		4.4.3	Piégeage des excitons dans les NTCs à basse température	. 153
	4.5	Photo	luminescence résolue en excitation	. 158
		4.5.1	Principe de la photoluminescence résolue en excitation	. 158
		4.5.2	PLE sur des NTCs individuels à froid	. 159
		4.5.3	Résonances sur les états noirs	. 163
		4.5.4	PLE quasi-résonante sur S_{11}	. 170
	4.6	Diffusi	on spectrale et corrélations	. 176
		4.6.1	Anti-corrélation d'intensité	. 176
		4.6.2	Corrélations spectrales	. 180
Co	onclu	sion		183
Bi	bliog	raphie	9	189
Ar	nnexe	e A C	alcul du contraste dans un système réel	207
Ar	nnexe	e B D	iffusion spectrale vs puissance	209

Annexe C	Bruit corrélé	210
Annexe D	Littérature sur Y_2	212

Introduction

Les nanotubes de carbone sont des structures cristallines tubulaires composées exclusivement d'atomes de carbone arrangés en un réseau hexagonal. Observés au microscope électronique en transmission (MET) pour la première fois en 1952 [1], ce n'est qu'en 1991, avec la publication par S. Iijima dans la revue Nature d'images MET de nanotubes multi-parois [2] que la communauté scientifique s'empare de ces objets considérés comme très prometteurs. Deux ans plus tard, deux équipes publient simultanément les premières images de nanotubes mono-parois [3, 4]. La progression dans la synthèse de ces objets a rapidement mené à la découverte du lien entre leur géométrie et leur caractère semi-conducteur ou métallique [5, 6]. De façon notable, tous les nanotubes de carbone présentent une très grande conductivité thermique ainsi qu'une très grande résistance mécanique (plusieurs centaines de GPa). Les industries demandeuses de ces caractéristiques se sont rapidement emparées de ces objets et la quantité de nanotubes produite dans le monde est majoritairement utilisée pour des applications comme le renfort de matériau [7]. D'autre part, les mobilités électroniques mesurées comparables aux meilleurs matériaux conducteurs ont conduit de nombreuses équipes à fournir d'intenses efforts pour fabriquer des dispositifs électroniques à base de nanotubes de carbone. On peut notamment citer l'implication d'IBM, une des plus grosses entreprises de microélectronique du monde, dans la fabrication de transistors à base de nanotubes de carbone [8]. Plus récemment, les nanotubes de carbone ont été utilisés dans la fabrication de processeurs exclusivement composés de transistors à base de nanotubes [9] ainsi que dans l'optoélectronique et le photovoltaïque [10, 11].

En ce qui concerne les propriétés optiques, c'est en 2002 que M. J. O'Connell et al. ont pour la première fois observé la photoluminescence d'un ensemble de nanotubes individualisés dispersés en solution aqueuse grâce à des micelles (prévenant ainsi les transferts d'énergie vers les nanotubes métalliques non luminescents présents dans les ensembles) [12]. Les prédictions théoriques avaient été réalisées des années auparavant [13, 14] et appuyées par des mesures de microscopie à effet tunnel [15, 16], mais l'observation expérimentale de la luminescence était bloquée par un verrou propre aux nanotubes : leur très forte interaction avec l'environnement. Les nanotubes de carbone semi-conducteurs possèdent une bande interdite directe dont l'énergie est donnée par le confinement radial des charges. Ainsi, en première approximation, l'énergie de la bande interdite est inversement proportionnelle au diamètre. Les progrès réalisés autant sur la théorie que sur les observations expérimentales ont progressivement permis de mieux comprendre l'influence de la chiralité (définie par deux nombres n et m qui décrivent la géométrie d'enroulement du nanotube) sur les propriétés optiques [17, 18, 19]. Le caractère excitonique des transitions optiques ainsi que l'énergie de liaison des excitons ont été mesurés en 2005 [20, 21]. Contrairement aux semi-conducteurs massifs où l'énergie de liaison représente une fraction faible (typiquement moins de 1 %) de la bande interdite et ne permet l'observation des

excitons qu'à température cryogénique [22], le faible écrantage des charges dans les nanotubes permet une très forte interaction de Coulomb, et l'énergie de liaison des excitons atteint plusieurs centaines de meV. Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont donc gouvernées par les excitons, même à température ambiante. Cette image, que l'on pourrait qualifier « d'idéale » est bien décrite par la théorie, et est validée par les observations expérimentales sur ensemble. Mais à mesure que les équipes de recherche sont parvenues à étudier les nanotubes à l'échelle de l'objet unique, l'écart au modèle est devenu de plus en plus significatif.

Une signature emblématique de l'écart à l'objet idéal est la présence de diffusion spectrale ainsi que de mécanismes de scintillement qui ressemblent à ceux observés dans les boîtes quantiques de semi-conducteur [23, 24], ainsi que la présence de raies d'émission multiples au sein de nanotubes individuels [25]. Ces études ont été réalisées sur des collections d'objets individuels, et rapportaient, en plus d'un comportement plutôt typique d'émetteurs 0D, une variabilité des comportements importante d'un objet à l'autre. Les nanotubes de carbone étant composés exclusivement d'atomes de surface, les défauts intrinsèques (défauts cristallins, substitutions) et extrinsèques (matrice environnante, molécules adsorbées, interactions mécaniques) modifient amplement les caractéristiques intrinsèques d'émission. La photoluminescence a en effet cette particularité d'être toujours associée aux états de plus basse énergie. Des états extrinsèques situés à plus basse énergie que la transition excitonique fondamentale peuvent donc être à l'origine de l'essentiel de la luminescence, et masquer les propriétés intrinsèques de l'objet. En 2009, Georgi et al. montrent des variations locales d'intensité de PL considérables le long de l'axe de nanotubes de carbone individuels en champ proche [26]. Ils observent que certaines zones, bien visibles sur les mesures de topographie, sont complètement éteintes sur les mesures de PL, et cela sur des échelles de longueur de l'ordre de 50 nm. La même équipe a publié un an plus tard des mesures complémentaires qui montrent cette fois-ci l'énergie d'émission et l'intensité d'émission en fonction de la position le long de l'axe de quelques nanotubes, observant un écart maximal de l'ordre de 40 meV sur l'énergie d'émission, soit 3% de l'énergie de la bande interdite [27]. La signature la plus frappante de la différence entre les propriétés attendues et les propriétés observées est sûrement l'émission de photons dégroupés, observée pour la première fois dans des nanotubes de carbone individuels par A. Högele et al. en 2008 [28]. L'expérience, réalisée à 4 K, montre que les excitons sont localisés à température cryogénique, donnant lieu à une statistique d'émission semblable à celle des boîtes quantiques de semi-conducteur. L'origine de ce phénomène est partiellement comprise. L'interprétation repose sur une annihilation efficace des excitons multiples créés dans le système [29] puis une localisation de l'exciton restant dans un piège non-intentionnel formé par l'interaction avec l'environnement diélectrique du nanotube [30]. Cette dernière étape est une manifestation de la sensibilité des nanotubes à l'environnement déjà évoquée précédemment. Ce fort couplage à l'environnement est également visible sur toutes les caractéristiques spectrales de l'émission des nanotubes à température cryogénique : largeur des raies [31, 32], formes des raies complexes dues à des couplages aux phonons [33, 34], énergies de transitions variables [24], temps de vie [35, 36] etc. Toutes ces observations nous donne plutôt l'image d'une collection d'objets 0D dont l'origine n'est pas totalement comprise mais où le rôle de l'environnement est prépondérant. Or, la compréhension de ces interactions est un levier majeur pour l'intégration des nanotubes de carbone dans des applications qui tirent parti de propriétés très spécifiques, comme l'émission de photons dégroupés. Les expériences les plus récentes dans le champ de l'optoélectronique et de l'électrodynamique quantique demandent par exemple des émetteurs stables et fiables [37, 38, 39, 40]. Il est donc nécessaire de comprendre l'influence de l'environnement pour déterminer quel est l'environnement idéal pour ce type d'application. La physique de l'interaction entre la matrice environnante et le nanotube a une influence prépondérante sur les propriétés physiques observées.

Le travail réalisé au cours de cette thèse vise une meilleure compréhension des interactions des nanotubes avec une matrice réelle. Dans ce but, deux études complémentaires à l'échelle de l'objet individuel ont été mises en place. L'une vise l'étude de l'absorption à basse température sur la transition fondamentale des excitons, et l'autre est une étude complémentaire de photoluminescence de nanotubes à basse température. Cette étude porte sur la transition fondamentale car à haute énergie, toutes les raies sont élargies par des temps de relaxation extrêmement rapides [41]. L'étude à l'échelle de l'objet unique est par ailleurs indispensable pour étudier les effets causés par l'environnement microscopique fluctuant.

Ce manuscrit est structuré de la façon suivante : le premier chapitre est consacré à l'introduction des propriétés optiques des nanotubes de carbone. Ces propriétés sont dérivées de celles du graphène, et une première partie s'attache donc à décrire les propriétés électroniques du graphène pour en déduire celles des nanotubes. Les propriétés optiques découlant des états électroniques caractéristiques d'un système unidimensionnel sont introduites dans une seconde partie et l'effet du caractère excitonique des transitions est présenté.

Le deuxième chapitre introduit succinctement les techniques de synthèse et de dispersion des nanotubes, puis les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail pour réaliser des dépôts d'objets individuels. Une méthode de caractérisation par spectroscopie Raman est également introduite car largement utilisée pour s'assurer du bon déroulement des étapes de fabrication et ajuster la densité d'émetteurs à la surface de mes échantillons. Enfin, ce chapitre décrit dans le détail les deux dispositifs expérimentaux utilisés au cours de cette thèse ainsi que leurs spécifications techniques importantes.

Le troisième chapitre présente les développements expérimentaux réalisés sur le dispositif de microscopie en lumière polarisée (inspiré des travaux de K. Liu et al. [42]) dans le but de mesurer l'absorption sur des nanotubes de carbone individuels. Les différentes difficultés techniques liées au maintien de la polarisation sont décrites et les résultats expérimentaux obtenus sur deux types d'objets : les nanotubes de carbone et les nano-bâtonnets d'or, sont présentés et comparés à la littérature. Le quatrième et dernier chapitre présente une étude de nanotubes de carbone présentant de multiples raies de photoluminescence à température cryogénique que nous interprétons comme la signature de multiples sites de localisation au sein de nanotubes individuels. La distribution spatiale de ces pièges a été mesurée par une technique de super-résolution hyperspectrale, et la profondeur des puits est estimée grâce à la distribution des énergies d'émission. Des mesures de photoluminescence résolues en excitation ont également été réalisées sur la transition fondamentale de l'exciton et montrent un comportement original par rapport aux transitions à plus haute énergie. Enfin, dans une logique inspirée des travaux de J. Noé et al. [43], la dimension temporelle des multiples raies d'émission est étudiée et les résultats préliminaires sur des corrélations observées sur la diffusion spectrale et le scintillement de l'émission sont introduits.

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES NANOTUBES DE CARBONE

Sommaire

1.1	Pro	priétés électroniques des nanotubes	5
	1.1.1	Propriétés géométriques	6
	1.1.2	Structure électronique : modèle à un électron \ldots	10
1.2	Pro	priétés optiques	14
	1.2.1	Modèle à un électron	15
	1.2.2	Effets excitoniques	18
	1.2.3	Anisotropie des nanotubes de carbone $\ . \ . \ . \ . \ .$	23

Les nanotubes de carbone sont des nano-objets composés exclusivement de carbone. Un nanotube de carbone (NTC) peut être vu comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Cet enroulement forme un cylindre d'atomes de carbone arrangés en un réseau hexagonal dit en nid d'abeille, en référence à la formation des alcôves hexagonales des ruches. Les caractéristiques importantes de ce cylindre qui seront discutées dans ce chapitre sont le nombre de parois, le diamètre du ou des cylindres, l'angle chiral et la longueur de ces tubes.

1.1 Propriétés électroniques des nanotubes

Le développement intensif du microscope électronique en transmission (MET) au milieu du XXième siècle a permis l'observation de NTCs dès 1952, par L. V. Radushkevich *et al.* [1]. Mais ce papier, publié en russe n'a pas eu un grand impact sur la recherche sur les NTCs. Les NTCs étaient à l'époque observés par des scientifiques s'intéressant à la croissance d'impuretés dans l'industrie du charbon et de l'acier [44]. Ce n'est qu'en 1991, avec la publication par le Pr Iijima d'images MET de nanotubes de carbone multi-parois dans le journal Nature que l'intérêt pour les NTCs a vraiment décollé [2]. Cet article a notamment mobilisé la communauté des scientifiques travaillant sur les fullerènes et dès 1993, deux équipes différentes ont publié les premières observations de NTCs mono-paroi [3, 4], qui sont les NTCs étudiés en photoluminescence.

élément sous droit, diffusion non autorisée FIGURE 1.1 – Microscopie électronique de nanotubes de carbone. Les lignes noires verticales correspondent aux parois des nanotubes. Tiré de [2]. élément sous droit, diffusion non autorisée FIGURE 1.2 – Microscopie électronique en transmission d'un nanotube de carbone monoparoi. Tiré de [45].

Les figures 1.1 et 1.2 montrent des NTCs observés grâce à des MET. On peut voir des nanotubes multi-parois sur la figure 1.1, c'est-à-dire des nanotubes formés de plusieurs cylindres imbriqués, ainsi qu'un nanotube mono-paroi sur la figure 1.2. Les études expérimentales présentées dans ce manuscrit auront pour principal objet les nanotubes de carbone mono-paroi, mais la partie sur l'absorption présentera également des mesures qui peuvent être attribuées à des nanotubes multi-parois.

1.1.1 Propriétés géométriques

Les NTCs sont des feuillets de graphène enroulés. Les propriétés des NTCs peuvent être déduites de celles du graphène. Cette section décrit dans un premier temps les propriétés du graphène pour en déduire ensuite celles des NTCs. À partir du réseau du graphène, nous allons définir les bases de la géométrie des NTCs. La géométrie est importante pour comprendre leurs propriétés physique, et de nombreuses études d'optique se sont consacrées à explorer les comportements physiques des nanotubes en fonction de paramètres géométriques simples tels que le diamètre ou l'orientation des cycles benzéniques dans l'enroulement des NTCs.

Espace réel

Un feuillet de graphène est un réseau d'atomes de carbone à deux dimensions, les atomes étant liés entre eux par des liaisons sp^2 . La distance séparant deux atomes de carbone liés est $a_{C-C} = 1,42$ Å [46]. L'arrangement des atomes de carbone forme un assemblage d'hexagones qui peut être décrit comme un réseau de Bravais triangulaire avec un motif à deux atomes. La figure 1.3 représente le réseau de Bravais du graphène. Les deux vecteurs du réseau permettant de décrire une maille primitive sont, dans la base orthonormée $\{\vec{e}_x, \vec{e_y}\}$:

$$\vec{a}_1 = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\vec{e_x} - \frac{a_0}{2}\vec{e_y}, \ \vec{a_2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0\vec{e_x} + \frac{a_0}{2}\vec{e_y}$$

où $a_0 = \sqrt{3}a_{C-C} = 2,46$ Å [46]. Les deux atomes de carbone du motif sont positionnés en (0,0) et en $(\frac{1}{\sqrt{3}}, 0)$ dans $\{\vec{e}_x, \vec{e_y}\}$. On peut observer ces atomes aux positions A et B sur la figure 1.3.



FIGURE 1.3 – Réseau de Bravais du graphène et vecteurs permettant de définir la chiralité d'un nanotube de carbone.

À partir d'un feuillet de graphène, on peut maintenant construire un nanotube de carbone en repliant le feuillet pour former un cylindre. On remarque alors que pour refermer correctement le cylindre, il faut superposer les atomes de carbone de part et d'autre du feuillet, et que donc il existe un choix discret sur les enroulements. Appelons le vecteur chiralité le vecteur \vec{C}_h dans le plan de graphène qui relie deux atomes de carbone qui se superposent lorsqu'on enroule le feuillet. Ce vecteur fait le tour du nanotube, sa norme est la circonférence du nanotube formé. On peut écrire ce vecteur chiralité dans la base { \vec{a}_1, \vec{a}_2 } :

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

où n et m sont deux entiers. Ces indices sont appelés indices chiraux, et ils définissent de manière univoque la géométrie d'un nanotube. Il est possible de définir quelques grandeurs intéressantes à partir de cette construction des nanotubes. Premièrement, on peut définir le diamètre du nanotube donc la circonférence est définie par le vecteur \vec{C}_h :

$$d = \frac{\|\vec{C}_h\|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

On peut également définir la maille élémentaire d'un nanotube de carbone grâce aux deux vecteurs \vec{C}_h et \vec{T} où \vec{T} est le plus petit vecteur du réseau du graphène orthogonal au vecteur \vec{C}_h . Ce vecteur s'exprime à partir des indices (n,m) [46] :

$$\vec{T} = -\frac{n+2m}{d_R}\vec{a}_1 + \frac{2n+m}{d_R}\vec{a}_2$$

où d_R est le plus grand diviseur commun de 2m + n et 2n + m. Enfin, on peut définir l'angle chiral θ comme l'angle entre le vecteur \vec{T} et un vecteur du réseau de Bravais du graphène, par convention \vec{a}_1 . Le cosinus de cet angle vaut :

$$\cos\theta = \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}$$

Le tableau 1.1 donne quelques exemples de chiralités avec les valeurs de d, d_R et θ associées. Plus d_R est petit, plus la maille élémentaire du nanotube sera grande.



FIGURE 1.4 – Représentation schématique de la chiralité. À gauche un nanotube (6,5) chiral avec un angle $\theta = 27^{\circ}$, au milieu un nanotube (6,0) zigzag ($\theta = 0$) et à droite un nanotube (5,5) armchair ($\theta = \pi/6$).

Chiralité	θ [°]	Diamètre [nm]	d_R	$\ \vec{T}\ $ [nm]
(10,0)	0	0,794	10	0,548
(8,3)	15,3	0,782	4	1,127
(6,5)	27	0,757	1	4,1

TABLE 1.1 – Angle chiral θ , diamètre, d_R et $\|\vec{T}\|$ en fonction de la chiralité pour quelques exemples.

Du fait d'une symétrie d'ordre 6 dans le réseau hexagonal, décrire les nanotubes dont l'angle $\theta \in [0, \pi/3]$ permet de décrire tous les cas possibles. Il est même possible de restreindre la gamme de θ à l'intervalle $[0, \pi/6]$ en remarquant que les nanotubes sont pour la plupart des molécules chirales. Par convention, nous ne traiterons que le cas où $(n, m) \in \mathbb{N}^2$ et $n \geq m$, ce qui limitera l'angle chiral entre 0 et $\pi/6$. Les nanotubes sont donc pour la plupart des molécules chirales mais il existe des exceptions. Tous les NTCs dont l'angle chiral est 0 ou $\pi/6$ sont achiraux. Les nanotubes pour lesquels $\theta = \pi/6$ sont de chiralité (n, n) (autrement dit n = m). Les nanotubes pour lesquels $\theta = 0$ sont de chiralité (n, 0). Les nanotubes (5,5) et (6,0)sont représentés dépliés dans le plan sur la figure 1.4. On voit qu'ils représentent les extrema de θ . Un nanotube de chiralité (6,5) est également représenté. La maille élémentaire ayant été définie, nous pouvons déterminer le nombre d'atomes de carbone dans la maille élémentaire ainsi que le nombre d'atomes de carbone par unité de longueur du nanotube. Soit N_m le nombre d'atomes de carbone dans la maille, celui-ci vaut :

$$N_m = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}$$

Ce nombre diminue lorsque le nanotube possède des symétries qui réduisent la taille de la maille élémentaire. Le nombre d'atomes par unité de longueur du nanotube est lui indépendant de la symétrie du nanotube et ne dépend que du diamètre. Il s'écrit :

$$N_l = \frac{2\pi d}{\sqrt{3}a_0^2} = \frac{2}{\sqrt{3}a_0}\sqrt{n^2 + nm + m^2}$$

On a donc par exemple pour un nanotube (6,5) un diamètre de 7,57 Å, un angle chiral de 27°, une longueur de maille élémentaire de 4,1 nm, un nombre d'atomes de carbone par maille de 182 et enfin un nombre d'atomes de carbone par unité de longueur de $4.5 \times 10^4 \,\mu\text{m}^{-1}$

Espace réciproque

La première zone de Brillouin (PZB) du graphène se construit à partir de la maille élémentaire du graphène. La PZB est hexagonale, tout comme la maille élémentaire, et ses vecteurs de base sont notés \vec{b}_1 et \vec{b}_2 . Ces vecteurs vérifient la condition $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ où δ_{ij} est le symbole de Kronecker. Les vecteurs de base du réseau réciproque du graphène s'écrivent :

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} (\vec{e}_x - \sqrt{3}\vec{e}_y), \ \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a_0} (\vec{e}_x + \sqrt{3}\vec{e}_y)$$

La figure 1.5 représente le réseau réciproque du graphène et la PZB (en jaune). Les points de haute symétrie sont également représentés, et notés K, K', M et Γ . Ces points sont des points particuliers de la structure de bande du graphène qui sera abordée plus loin.

Tout comme nous avons construit la maille élémentaire des nanotubes de carbone à partir de celle du graphène, la PZB d'un nanotube se construit à partir de celle du graphène. Les vecteurs élémentaires $\vec{K_1}$ et $\vec{K_2}$ du réseau réciproque s'expriment en fonction des vecteurs élémentaires du réseau direct :

$$\vec{C}_h.\vec{K}_1 = 2\pi, \ \vec{T}.\vec{K}_1 = 0, \ \vec{C}_h.\vec{K}_2 = 0, \ \vec{T}.\vec{K}_2 = 2\pi$$

La figure 1.6 représente la PZB d'un nanotube de carbone. L'effet du confinement radial des électrons donne une PZB discontinue, tous les vecteurs d'onde n'étant pas accessibles aux électrons. Le vecteur d'onde le long de l'axe du nanotube peut prendre



FIGURE 1.5 – Réseau réciproque et PZB du graphène.



FIGURE 1.6 – PZB d'un nanotube de carbone (en bleu) appartenant à la famille de chiralité (4,2), superposée au réseau réciproque du graphène (en noir).

des valeurs quasi-continue si l'on fait l'approximation d'un nanotube infiniment long. À contrario, le vecteur perpendiculaire à l'axe du nanotube (dans la direction de \vec{C}_h) est quantifié par la valeur finie de la circonférence du nanotube. Cette condition de bord impose au vecteur d'onde de prendre une phase multiple de 2π après une circonférence. On a donc :

$$k_\perp = \mu |\vec{K}_1| = \mu \frac{2\pi}{|\vec{C}_h|}$$

où $\mu = 0, 1, ..., N_m - 1$. La figure 1.6 donne un exemple de PZB d'un nanotube chiral de chiralité (4,2). L'angle θ vaut 19,1°. On remarque que la PZB de ce nanotube n'intersecte pas avec les points K et K' du réseau réciproque du graphène.

1.1.2 Structure électronique : modèle à un électron

La structure de bandes des nanotubes de carbone se dérive de celle du graphène. La structure de bande du graphène est l'objet de cette sous-section qui présentera d'abord un modèle simple pour décrire les électrons dans les nanotubes de carbone, puis la densité d'états électroniques dans les nanotubes de carbone.

Structure de bande

Le graphène est composé d'atomes de carbone. Ceux-ci possèdent 4 électrons de valence, qui peuvent donc remplir les orbitales $2s^2$ et $2p^2$. Toutefois, dans le graphène les orbitales 2s et 2p (p_x et p_y , dans le plan du graphène) sont hybridées, ce qui conduit à une structure planaire avec des liaisons covalentes très fortes entre les atomes de carbone. Les orbitales p_z , qui sont perpendiculaires au plan des liaisons covalentes, forment des liaisons π . Les bandes de valence et de conduction du graphène sont formées de ces électrons π . La description la plus utilisée pour décrire la structure de bande du graphène est basée sur le modèle empirique des liaisons fortes. Ce modèle se base sur la description exclusive des électrons π pour décrire les propriétés électroniques du graphène. Ce choix est justifié par le fait que ce sont les électrons π qui forment les bandes proches du niveau de Fermi. Les hypothèses du modèle sont que seuls les plus proches voisins interagissent entre eux et que les interactions entre les fonctions d'onde π centrées sur des atomes différents ne se recouvrent pas. En prenant ces approximations, la relation de dispersion pour l'énergie en fonction du vecteur d'onde \vec{k} s'écrit [47] :

$$E(\vec{k}) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a_{C-C}}{2}\cos\frac{k_y a_{C-C}}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a_{C-C}}{2}}$$
(1.1)

où le signe + correspond à la bande de conduction et le signe - à la bande de valence. Le terme γ_0 vaut ~ 2,7 eV et est l'intégrale de transfert entre premiers voisins (interaction entre deux électrons π voisins). La figure 1.7 montre le résultat du modèle des liaisons fortes pour le calcul de la structure de bande du graphène.

Ce modèle restreint aux premiers voisins décrit correctement la structure de bande proche du niveau de Fermi, mais une description prenant en compte l'interaction avec des voisins plus éloignés permet de s'approcher beaucoup plus prêt des résultats expérimentaux [47]. Toutefois cette première description donne des résultats qui permettent de bien appréhender les propriétés optiques des nanotubes de carbone que l'on verra dans la section suivante.

Le résultat majeur du modèle est que la bande de conduction est dégénérée avec la bande de valence en certains points de l'espace réciproque. En ces points, l'énergie est nulle. Les points pour lesquels l'énergie s'annule sont les points K et K' présentés sur les figures 1.5 et 1.8. On peut également remarquer qu'à proximité des points K et K', la dispersion de l'énergie devient linéaire. Cela implique que les électrons et les trous dont le vecteur d'onde est proche de ces points se comportent comme des particules relativistes car de masse nulle [48]. On peut écrire la relation de dispersion proche des points K et K' comme :

$$E(\vec{k}) = \pm \hbar v_F |\vec{k}|$$

avec $v_F = \sqrt{3}\gamma_0 a/2\hbar \approx 9 \times 10^5 \,\mathrm{m \, s^{-1}}$ la vitesse de Fermi des électrons.

Pour les nanotubes de carbone, une approximation de leur structure de bande



FIGURE 1.7 – Structure de bande du graphène calculée à partir du modèle des liaisons fortes limitées à un seul voisin, vue en trois dimensions. L'axe vertical correspond à l'axe des énergies tandis que le plan horizontal correspond au réseau réciproque du graphène. On observe la dégénérescence des bandes de conduction et de valence au point K et K'. Les points de haute symétrie Γ et M sont également représentés.



FIGURE 1.8 – Structure de bande du graphène calculée à partir du modèle des liaisons fortes limitées à un seul voisin, vue de haut. On observe les points K et K' et leur symétrie circulaire à basse énergie mais triangulaire lorsque l'on s'éloigne de $E = 0 \,\text{eV}.$



FIGURE 1.9 – Structure de bande du graphène pris le long des directions ΓK et ΓM . Les bandes de valence (π) et de conduction (π^*) se croisent au point K.



FIGURE 1.10 – Densités d'états des nanotubes de carbone semi-conducteurs au centre et semi-métalliques à droite obtenues par la méthode de repliement de bande illustrée à gauche.

est réalisée en prenant simplement des coupes verticales de la structure de bande du graphène. En effet, puisque le vecteur d'onde des nanotubes est quantifié dans la direction perpendiculaire à l'axe du nanotube (pour rappel, $k_{\perp} = \mu K_1$ avec $\mu \in \mathbb{N}$), cela revient à prendre une série de plans de la structure de bande du graphène, comme représenté sur la figure 1.10. Cette approximation s'appelle la zone folding approximation (repliement de bande) [49]. Suivant la chiralité du nanotube, et donc suivant son vecteur \dot{C}_h , les plans contiennent ou non les points K ou K' (voir figure 1.6). Dans le cas où un de ces points est dans la structure de bande du nanotube, le nanotube est dit semi-métallique, la densité d'états à énergie nulle n'étant pas nulle. Pour l'autre cas, lorsque aucun des points K ou K' n'est contenu dans la structure de bande du nanotube, on parle d'un nanotube semi-conducteur, car il y a apparition d'une bande interdite dans la structure de bande. Ce découpage est représenté sur la figure 1.10 où l'on peut observer sur le schéma de gauche un plan découpé dans la structure de bande du graphène, et sur les deux schémas suivants les structures de bandes obtenues avec les découpages successifs. La figure 1.10 présente les deux cas possibles lorsque les plans passent à proximité du point K (ou K'). Sur le schéma du milieu, un plan contient le point K, ce qui implique que la relation de dispersion pour ce nanotube passe par E = 0, tandis que sur le schéma de droite, aucun plan ne contient le point K (ou K') et la relation de dispersion possède une bande interdite autour de E = 0.

La relation de dispersion des nanotubes de carbone autour des points K et K' s'écrit :

$$E(\vec{k}) = \pm \sqrt{(\hbar v_F \delta k_{\parallel})^2 + E_{\mu}^2}$$

où :

$$E_{\mu} = \frac{2\hbar v_F}{3d} (3\mu - n + m) \text{ où } \mu = 0, 1, \dots, \text{N-1.}$$
(1.2)

et $\delta k_{\parallel} = (\vec{k} - \vec{k}_K) \cdot \vec{K}_2 / || \vec{K}_2 ||$ est la distance au point K dans la direction du vecteur \vec{K}_2 (correspondant à la direction de l'axe du tube). Au point le plus bas de la bande, l'énergie vaut E_{μ} (car dans l'approximation où le nanotube est considéré comme infini, δk_{\parallel} peut prendre des valeurs continues et donc passer par 0), et dépend de la valeur de $|3\mu - n + m|$. Deux cas sont possibles :

$$n - m = 0 \mod 3 \implies |3\mu - n + m| = 0, 3, 6, \dots$$

 $n - m \neq 0 \mod 3 \implies |3\mu - n + m| = 1, 2, 4, 5, 7, 8, \dots$

On remarque que lorsque l'on est dans le premier cas de figure où $n-m=0 \mod 3$, il existe une valeur de μ pour laquelle E_{μ} s'annule. La relation de dispersion s'écrit alors $E(\vec{k}) = \pm \hbar v_F \delta k_{\parallel}$. Le nanotube est donc semi-métallique et cela correspond au graphique du milieu de la figure 1.10. Au contraire, si $n-m \neq 0 \mod 3$, l'énergie n'est jamais nulle et le nanotube sera semi-conducteur. Statistiquement, il y a donc une chance sur trois pour qu'un NTC soit métallique.

Densité d'états électroniques

La densité d'états des NTCs est caractéristique de leur nature unidimensionnelle. L'obtention de la densité d'états totale se fait en sommant la contribution de chaque bande μ , donnée par [14] :

$$n_{\mu}(E) = \frac{2}{l|k_{\parallel}|} \int dk_z \delta(E - E_{\mu}(k_{\parallel})) \left| \frac{\partial E_{\mu}}{\partial k_{\parallel}} \right|^{-1}$$

où l est la longueur de la PZB, k_{\parallel} est le vecteur d'onde de l'électron et le facteur 2 vient de la dégénérescence de spin. La densité d'états totale s'écrit [50] :

$$n(E) = \frac{\sqrt{3}a^2}{\pi^2 \hbar v_F d} \sum g(E, E_\mu)$$

avec

$$g(E, E_{\mu}) = \begin{cases} |E|/\sqrt{E^2 - E_{\mu}^2} & \text{si } |E| > E_{\mu} \\ 0 & \text{si } |E| < E_{\mu} \end{cases}$$

où l'on voit apparaître une singularité en $E = E_{\mu}$. Cette singularité porte le nom de singularité de Van Hove et est caractéristique des structures unidimensionnelles [51].

1.2 Propriétés optiques

Comme introduit dans la sous-section précédente, la densité d'états est le principal outil permettant d'étudier les transitions optiques des NTCs. L'étude de ces propriétés est l'objet de cette section, en partant de la probabilité de transition d'un électron entre bande de valence et bande de conduction dans un modèle simple à un électron, puis en regardant les spécificités des NTCs par rapport à un solide classique, d'abord en prenant en compte la déformation trigonale du graphène, puis en tenant compte de l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou.

1.2.1 Modèle à un électron

Transitions optiques

Pour décrire les propriétés optique des nanotubes de carbone, il faut s'intéresser à la probabilité pour un électron d'être promu dans la bande de conduction par absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$. L'outil commun pour évaluer ces probabilités est la règle d'or de Fermi. Soit $W(\omega)$ la probabilité de transition à la pulsation ω . Elle s'écrit (en simplifiant la notation du vecteur d'onde k_{\parallel} en k pour alléger l'écriture) :

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} |M(\vec{k},\vec{k}')|^2 \delta(E_c(\vec{k}') - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) [f_{FD}(E_v(\vec{k})) - f_{FD}(E_c(\vec{k}'))]$$

où E_c et E_v sont respectivement les énergies de la bande de conduction et de valence, ω est la pulsation du photon absorbé, qui donne la différence d'énergie $\hbar \omega$ entre l'état de départ et l'état final, et f_{FD} est la distribution de Fermi-Dirac :

$$f_{FD}(\epsilon) = \frac{1}{1 + \exp(\epsilon/k_B T)}$$

Le terme $M(\vec{k}, \vec{k'})$ est un élément de la matrice optique, qui donne la force de l'interaction entre lumière et matière en fonction des vecteurs d'onde [52]. En dehors de la conservation de l'énergie qui est donnée par le $\delta(E_c(\vec{k'}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega)$, la possibilité ou non d'une transition électronique entre deux états est donnée par l'élément de M correspondant. Dans le cas des NTCs, des études ont montré que les éléments de matrice M sont relativement insensibles aux variations de \vec{k} autour des points K et K' de la structure de bande [53]. Or les transitions optiques étudiées dans ce travail sont à des énergies de l'ordre de l'électronvolt, bien inférieures à γ_0 . Les transitions sont donc proches des points KK' et les éléments de matrice M peuvent être considérés comme constants en fonction de \vec{k} . Les transitions optiques sont donc principalement déterminées par les densités d'états électroniques.

Règles de sélection

La première règle de sélection est la conservation du vecteur d'onde lors de la transition optique. Or le processus implique deux types de particules, les électrons et les photons qui n'ont pas le même ordre de grandeur de vecteur d'onde. Les photons ont typiquement un vecteur d'onde de $1 \times 10^7 \,\mathrm{m^{-1}}$ tandis que les électrons ont un



FIGURE 1.11 – Toutes les transitions possibles pour un nanotube semi-conducteur. Les transitions interbandes de mêmes indices sont notées E_{ii} , tandis que les transitions interbandes d'indices différents sont notées E_{ij} .

vecteur d'onde de l'ordre de $\pi/a \sim 1 \times 10^{10} \,\mathrm{m}^{-1}$. Cela conduit à des transitions dites « verticales », c'est-à-dire qui conservent l'impulsion de l'électron. On a donc une première règle de sélection sur les vecteurs d'onde : $\vec{k} = \vec{k}'$. La deuxième règle de sélection concerne les indices de bandes μ . Les transitions pour lesquelles $\Delta \mu = 0$ sont couplées à une lumière polarisée parallèlement à l'axe du nanotube tandis que les transitions pour lesquelles $\Delta \mu \neq 0$ sont couplées à la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe du nanotube. Or la lumière polarisée perpendiculairement à l'axe du nanotube subit un effet de dépolarisation très fort (les charges s'accumulent sur les parois du nanotube et créent un champ de dépolarisation qui s'oppose au champ incident), ce qui réduit fortement l'interaction de la lumière avec le nanotube. Les éléments de matrice des transitions à $\Delta \mu \neq 0$ sont donc très faibles et les transitions optiques sont dominées par les transitions entre bandes de même indice, appelées $E_{\mu\mu}$. La figure 1.11 résume ces règles de sélection et les notations utilisées pour les décrire.

Les énergies E_{ii} entre deux bandes de même indice i (i = 1,2,3,...) peuvent être approchées en supposant la dispersion dans le graphène de $E(\vec{k}_{\perp})$ linéaire sur la gamme d'énergie considérée, ainsi que l'effet du diamètre sur l'énergie E_{μ} (cf équation 1.2) :

$$E_{ii} = 2E_{\mu}p(i) = \frac{4\hbar v_F}{3d}p(i); \text{ avec } p(i) = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, ...\}$$
(1.3)

On remarquera que lorsque $p(i) = \{3, 6, 9, ...\}$ le nanotube est métallique, sinon il est semi-conducteur (voir paragraphe 1.1.2). Les nanotubes étudiés au cours de ma thèse ont des diamètres compris entre 0,7 nm et quelques nanomètres, ce qui donne des énergies typiques pour E_{11} inférieures à 1,5 eV.

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 1.12 – Effet de la déformation trigonale du cône formé par la structure de bande du graphène autour des points K et K'. La dispersion de l'énergie n'étant pas isotrope (particulièrement entre les directions Γ K et KM), la direction des coupes réalisées dans le structure de bande du graphène pour obtenir la structure de bande d'un nanotube influe sur les énergies S_{ii} de transition entre bandes de même indice. a) un nanotube métallique pour lequel l'angle chiral est 0. Deux coupes symétriques de part et d'autre du point K forment la bande M_{11} . b) Un NTC semi-conducteur pour lequel $\nu = \mod (2n + m, 3) = 1$. c) Un NTC semi-conducteur pour lequel $\nu = \mod (2n + m, 3) = -1$. Cette figure, adaptée de l'article de Stéphane Berciaud *et al.* [54], est tirée de la thèse de Benjamin Langlois [55].

Déformation trigonale

Le modèle utilisé jusqu'ici permet de décrire simplement la quantification du vecteur d'onde dans une direction de l'espace et l'effet sur la structure de bande des nanotubes de carbone en conservant une description linéaire de la structure de bande du graphène à proximité des points K et K'. Mais dans les faits, à des énergies de l'ordre de 1 eV pour E_{11} ou plus pour les transitions d'ordre supérieur, la dispersion n'est plus linéaire, la condition $\hbar\omega \ll 2\gamma_0$ n'étant plus vérifiée. On parle alors de déformation trigonale, la relation de dispersion $E(\vec{k})$ n'est plus isotrope en \vec{k} .

Il faut revenir à la relation de dispersion décrite par l'équation 1.1 pour voir apparaître une déformation du cône vers le triangle dans la nappe d'énergie du graphène. Cela conduit à un écart plus ou moins significatif à la loi en 1/d. L'importance de cet écart dépend à la fois de l'angle chiral, c'est-à-dire la façon dont on fait des « coupes » dans la nappe, mais également de la distance au point K (ou K'). Plus la transition est d'ordre élevée (i = 1, 2, 3, ...), plus elle se situe loin du point K et plus la déformation trigonale aura un effet important. La figure 1.12 illustre cet effet de façon graphique. Les coupes (traits noirs) dans la structure de bande du graphène (énergie codée en couleur en fonction des vecteurs $\vec{k_x}$ et $\vec{k_y}$) représentent la structure de bande de trois nanotubes différents. Sur la figure de gauche (a), le nanotube est métallique et les coupes (b) et (c), les nanotubes sont semi-conducteurs et les coupes ne sont pas parallèles au plan de symétrie.

Les énergies des transitions électroniques ont donc une dépendance en 1/d au premier ordre (cf 1.3), que l'on peut corriger par la déformation trigonale qui va introduire une légère dispersion autour de 1/d. Les figures 1.13 et 1.14 présentent les énergies des transitions en fonction du diamètre pour deux modèles différents. Ce type de graphiques porte le nom de « Kataura plot » (voir la publication de H. Kataura [18]). Ces graphiques présentent les effets conjugués de la déformation trigonale et de la non linéarité de $E(\vec{k})$ sur les transitions électroniques des nanotubes. De façon remarquable, on peut observer qu'un comportement bien distinct se précise pour les nanotubes des deux familles $\nu = \pm 1$, ainsi qu'un effet de dispersion très forte pour les nanotubes métalliques.

- 1. Pour les nanotubes de la famille $\nu = -1$, la transition S_{11} est dans la direction $\vec{\mathrm{K\Gamma}}$ (plus ou moins en fonction de l'angle chiral), où la déformation trigonale donne lieu à une augmentation de l'énergie par rapport au modèle isotrope linéaire. À l'inverse, la transition S_{22} est dans la direction opposée (sur le versant opposé du cône), où la déformation trigonale a l'effet inverse : l'énergie de transition est diminuée par rapport au modèle isotrope linéaire. Les bandes S_{11} et S_{22} rouges sont rapprochées sur le graphique 1.14.
- 2. Pour les nanotubes de la famille $\nu = +1$, l'effet est inversé : l'énergie de la transition S_{11} est diminuée tandis que l'énergie de la transition S_{22} est augmentée. Les bandes S_{11} et S_{22} bleues sont éloignées sur le graphique 1.14.
- 3. Pour les nanotubes métalliques ($\nu = 0$), il existe deux cas bien distincts : l'angle chiral vaut 0° (tous les cas où n est un multiple de 3 et m = 0) ou est supérieur à 0° (m > 0). Dans le cas où l'angle chiral est nul (voir figure 1.12, exemple de gauche), les deux bandes M_{11} de part et d'autre du point K sont identiques (même énergie). Mais dans le cas où l'angle chiral n'est pas nul (comme dans les deux autres exemples de la figure 1.12), les deux bandes M_{11} ne tombent pas à la même énergie à cause de la déformation trigonale. Les transitions métalliques des tubes métalliques chiraux et ceux dit « zigzag » sont donc dédoublées en M_{ii}^+ et M_{ii}^- , ce que l'on peut observer sur la figure 1.14 avec un éclatement important des bandes métalliques.

1.2.2 Effets excitoniques

La description adoptée jusqu'à maintenant considère les électrons indépendants en interaction avec le réseau (en pratique seulement avec les premiers voisins dans la description des liaisons fortes limitées aux premiers voisins). Cette vision ne tient pas compte des différentes interactions de l'électron avec son environnement. Il y a tout d'abord l'interaction entre électrons (de valence ou de conduction), mais surtout l'interaction entre l'électron promu dans la bande de conduction et le trou créé dans la bande de valence. Cette interaction est portée par la force de Coulomb, le trou et l'électron ayant une charge opposée. La formation d'états liés (c'est-à-dire que l'électron et le trou forme une quasi-particule et ne sont pas indépendants) peut donner lieu à des états discrets d'énergies inférieures à l'énergie du continuum correspondant à l'électron libre, comme schématisé sur le diagramme d'énergie de la figure 1.16. Ces deux contributions (self energy et énergie de liaison) sont de signe opposé, comme on peut l'observer schématiquement sur la figure 1.15. En pratique, l'énergie de la transition excitonique est légèrement supérieure à l'énergie déterminée par la méthode des liaisons fortes. Par analogie avec l'atome d'hydrogène, on peut écrire cette énergie de l'exciton (indexée par un nombre quantique α , qui est similaire au nombre quantique principal des systèmes hydrogénoïdes qui donne la



FIGURE 1.13 – « Kataura plot » des transitions S_{ii} (avec $i = \{1, 2, 4, 5\}$) et M_{ii} (avec $i = \{3, 6\}$). Les différentes familles de ν sont représentées en couleurs : $\nu = 0$ en noir, $\nu = +1$ en rouge et $\nu = -1$ en bleu. Le modèle utilisé pour calculer les énergies des transitions en fonction de la chiralité est le modèle basé sur le repliement de bandes de la dispersion du graphène en considérant une relation de dispersion linéaire et isotrope autour des points K et K'.



FIGURE 1.14 – « Kataura plot » des transitions S_{ii} (avec $i = \{1, 2, 4, 5\}$) et M_{ii} (avec $i = \{3, 6\}$). Les différentes familles de ν sont représentées en couleurs : $\nu = 0$ en noir, $\nu = +1$ en rouge et $\nu = -1$ en bleu. Le modèle utilisé pour calculer les énergies des transitions en fonction de la chiralité est le modèle empirique de K. Liu *et al.* (2012) basé sur l'analyse de plusieurs centaines de nanotubes en diffusion Rayleigh [56].

quantification de l'énergie) comme [19] :

$$\epsilon_{\alpha}(\vec{K}) = E_g + SE + \frac{\hbar^2 K^2}{2m^*} - \frac{R^*}{\alpha^2}$$

où K est le vecteur d'onde du centre de masse de l'exciton, E_g l'énergie de la bande interdite, SE la self-energy, $m^* = m_e + m_t$ la masse de l'exciton et $R^* = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2(4\pi\epsilon)^2}$ est l'énergie de liaison (avec ϵ la permittivité expérimentée par l'exciton, e la charge de l'électron et μ la masse réduite de l'exciton), que l'on appelle aussi énergie de Rydberg de l'exciton (par analogie avec l'atome d'hydrogène).

Dans un semi-conducteur massif, l'écrantage de la force de Coulomb par le réseau cristallin donne généralement des valeurs d'énergie de liaison entre électron et trou de l'ordre de 10 meV, ce qui est inférieur à k_BT à température ambiante [22]. Les effets excitoniques ne sont donc généralement visibles qu'à basse température. Cependant, dans les nanotubes de carbone, cette énergie de liaison est considérablement plus grande. Cela est dû au très faible écrantage par le réseau cristallin (qui ne comporte que des atomes de surface) d'une part, et au confinement unidimensionnel d'autre part (l'effet du confinement modifie essentiellement la permittivité vue par l'exciton [22]). Des expériences d'absorption à deux photons ont démontré le caractère excitonique des transitions optiques observées dans les nanotubes de carbone semi-conducteurs [20, 59. Ces expériences montraient les états excitoniques de plusieurs chiralités, à une énergie plus basse que le continuum d'énergie de l'électron libre. La différence d'énergie induite par l'interaction coulombienne entre électron et trou dans les nanotubes de carbone est de l'ordre de plusieurs centaines de meV, ce qui rend les excitons très stables, même à température ambiante. La photoluminescence correspond au cas où un électron est promu dans un état excité par un photon puis revient dans son état fondamental en réémettant un photon. Mais la réémission d'un photon ne se fait que de l'état excité de plus basse énergie, pour des raisons de temps de vie. En effet le temps caractéristique de relaxation des états excités vers l'état excité de plus basse énergie est de quelques femtosecondes [41], tandis que le temps de vie dans l'état excité de plus basse énergie est de l'ordre de 50 ps [35]. La figure 1.17 montre schématiquement la création et la destruction d'un exciton dans un nanotube de carbone.



FIGURE 1.15 – Effet des interactions électroniques sur l'énergie de l'exciton dans les nanotubes de carbone. La répulsion entre électrons donne lieu à une augmentation de l'énergie de la bande interdite (« *self-energy* ») tandis que la formation d'états liés entre électron et trou donne lieu à une diminution de l'énergie de l'exciton. On remarque que la courbe rouge, qui représente les états liés de l'exciton, présente deux petits rebonds à plus haute énergie que le pic principal : le premier pic représente le deuxième état excitonique visible en absorption, tandis que le deuxième pic représente l'absorption due au continuum d'énergie lorsque l'électron et le trou sont séparés. Cette figure est tirée de la thèse de Fabien Vialla [57].



FIGURE 1.16 – États excitoniques dans un nanotube de carbone. Les états de Rydberg (états liés en rouge) sont à plus basse énergie que le continuum d'énergie (zone grise) correspondant à l'électron séparé du trou. La différence d'énergie est l'énergie de liaison entre l'électron et le trou, et vaut typiquement 300 meV à 400 meV [58]. L'énergie du continuum est donnée par la somme de l'énergie déterminée par la méthode des liaisons fortes (singularités de Van Hove) plus la *self energy*, qui correspond à la répulsion entre électrons.



FIGURE 1.17 – Schéma de principe de la photoluminescence hors-résonance. (1) : une source de photon (laser dans notre cas) promeut un électron dans un état excité d'énergie élevée, par exemple dans le continuum d'état de S_{11} . (2) : L'électron relaxe très rapidement vers l'état excité d'énergie la plus basse en émettant des ondes de vibrations (phonons) par exemple. (3) : L'exciton a une probabilité (faible dans les nanotubes, de l'ordre de quelques pourcents) de se désexciter de façon radiative, en émettant un photon.



FIGURE 1.18 – Anisotropie des nanotubes de carbone : A en absorption , B en émission (photoluminescence). Mesures réalisées à froid sur deux NTCs individuels par Théo Claude.

1.2.3 Anisotropie des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des objets quasiment unidimensionnels : leur rapport d'aspect est de l'ordre de 1000 (1 nm de diamètre pour 1 µm de long typiquement). Comme mentionné dans le paragraphe 1.2.1, les transitions optiques sont régies par des règles de sélection qui impliquent la polarisation. Les transitions impliquant des photons polarisés orthogonalement à l'axe du nanotube sont très peu intenses, car elles subissent un très fort effet de dépolarisation du champ électromagnétique local. Les transitions perpendiculaires sont de ce fait pratiquement invisibles sur les mesures d'absorption et de photoluminescence, comme montré sur la figure 1.18. La figure A montre la quantité de photoluminescence reçue lorsque l'on fait varier la polarisation du laser incident. Le NTC individuel n'émet quasiment plus de photons lorsque le laser est polarisé orthogonalement à son axe. La figure B montre la quantité de photoluminescence reçue lorsque l'on filtre les photons émis par le NTC avec un polariseur. Les photons émis sont très fortement polarisés linéairement selon la direction de l'axe du NTC d'après le très grand rapport a/b. Ces mesures sont utiles pour connaître l'orientation des NTCs une fois qu'ils sont déposés sur un substrat. Elles peuvent aussi permettre de discriminer des amas de NTCs de NTCs individuels, car si deux NTCs se croisent, les figures de polarisation ne sont plus aussi contrastées (le rapport a/b diminue).

Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés fondamentales des nanotubes de carbone ont été introduites. L'importance de leurs propriétés géométriques sur leurs propriétés électroniques a été explorée, et en particulier, la dépendance des transitions optiques en fonction du diamètre et de la chiralité a été présentée. Enfin, les derniers paragraphes de ce chapitre se sont attachés à décrire les propriétés particulières des excitons dans les nanotubes de carbone. Du fait d'un fort confinement dû à la géométrie unidimensionnelle et d'un faible écrantage électromagnétique, les excitons sont des quasi-particules très stables même à température ambiante. La description des propriétés optiques des nanotubes de carbone passe donc par la description de ces quasi-particules analogues à des atomes artificiels confinés dans une structure 1D.

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Sommaire

2.1 Écha	antillons et méthodes de caractérisation	25	
2.1.1	Croissance de nanotubes de carbone $\ldots \ldots \ldots \ldots$	25	
2.1.2	Dispersion des nanotubes de carbone	27	
2.1.3	Dépôt d'alumine	28	
2.1.4	Dépôt à la tournette	29	
2.1.5	Caractérisation Raman	29	
2.2 Dispositifs de spectroscopie sur objets individuels			
2.2.1	Spectroscopie d'absorption sur objets individuels \ldots .	36	
2.2.2	Spectroscopie de photoluminescence à froid	39	

Ce chapitre présentera dans un premier temps les échantillons utilisés au cours de ma thèse, leur provenance lorsqu'ils sont issus de collaborations ou les protocoles de fabrications lorsqu'ils ont été réalisés au laboratoire Pierre Aigrain. Dans un deuxième temps, les différents montages expérimentaux développés et/ou utilisés seront présentés. Les caractéristiques techniques de résolutions, gamme d'énergie accessible ou positionnement spatial seront présentées et commentées.

2.1 Échantillons et méthodes de caractérisation

2.1.1 Croissance de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone (NTCs) ne sont pas des objets très complexes à produire, ils sont d'ailleurs présents en tant que résidus de combustion dans de nombreux processus impliquant des combustibles carbonés (la combustion de l'essence produit par exemple de nombreux objets carbonés dont des NTCs). Toutefois, les nanotubes ainsi produits ne présentent que peu d'intérêt, les propriétés physiques des nanotubes étant dépendantes de leur géométrie, des ensembles de nanotubes de diamètres très dispersés et présentant de nombreux défauts cristallins ne présenteront pas des
propriétés physiques homogènes. Le challenge est ainsi de produire des nanotubes de bonne qualité cristalline, et de les produire avec une faible dispersion chirale pour ne pas mélanger les propriétés recherchées. Historiquement, c'est avec des arcs électriques sur des électrodes de graphite que les nanotubes de carbone ont été synthétisés par S. Iijima en 1991 [2]. Cette méthode produisait à l'origine des nanotubes multi-parois et de nombreux autres objets carbonés, comme des amas de carbone amorphe ou des fullerènes (les fullerènes étaient d'ailleurs l'objet de la croissance, les nanotubes étant une découverte inattendue). Les propriétés électroniques et mécaniques des nanotubes ont depuis motivé des recherches poussées (et toujours d'actualité) sur les techniques de croissance des nanotubes. Les objectifs actuels sont multiples. D'abord produire des nanotubes de grande pureté structurale, c'est-à-dire exempte de carbone amorphe polluant les parois ou de défaut dans la structure cristalline. Ensuite idéalement produire une seule espèce chirale que l'on aura choisie auparavant. Si la sélectivité s'est améliorée en trois décennies d'études sur les nanotubes, il n'existe pas encore de synthèse mono-chirale. Les méthodes actuelles utilisées aussi bien dans les laboratoires que dans l'industrie sont la croissance par arcs électriques. l'ablation laser et la croissance en phase gazeuse. Tous les échantillons utilisés au cours de ce travail proviennent de croissances en phase gazeuse, l'accent sera donc mis sur la description de cette méthode.

Croissance par arc électrique

Des décharges électriques sont produites sur des matériaux carbonés, qui se subliment et produisent des nanotubes de carbone. La croissance est peu sélective.

Ablation laser

Dans la technique d'ablation laser, un faisceau laser de forte intensité est focalisé sur un matériau carboné (par exemple du graphite) qui se sublime et produit des nanotubes de carbone de très grande pureté cristalline. L'inconvénient de cette méthode est son coût énergétique et sa faible sélectivité en chiralité.

Croissance CVD (Chemical Vapor Deposition)

La croissance CVD consiste à faire « pousser » les nanotubes à partir d'un catalyseur (généralement métallique) de petite dimension balayé par un flux de gaz carboné à haute température (typiquement 800 °C). Les deux méthodes les plus communes sont les méthodes HiPCO (High Pressure Carbon Monoxyde) et CoMoCAT (Cobalt Molybdène Catalyse). Dans une croissance HiPCO, le catalyseur est du fer issu de $Fe(CO)_5^{(g)}$ (pentacarbonyle) et l'apport de carbone vient du monoxyde de carbone $(CO)^{(g)}$. Ce type de croissance est relativement sélectif en diamètre autour de 0,9 nm mais peu en angle chiral. La seconde méthode (CoMoCAT) utilise le même gaz comme apport de carbone, mais le catalyseur métallique est du cobalt. Cette méthode est plus sélective en angle chiral (majoritairement de grands angles chiraux)

avec une majorité de (6,5), mais avec une dispersion en diamètre un peu plus grande. En résumé, la technique de croissance en phase gazeuse est la technique la plus utilisée pour produire des nanotubes à des fins d'applications car c'est la méthode avec le plus de contrôle possibles sur les paramètres de croissance.

Les nanotubes observés sur l'expérience d'absorption sont issus de croissances CVD réalisées en laboratoire, soit provenant d'une collaboration avec le Laboratoire Charles Coulomb, soit au Laboratoire Pierre Aigrain. Les croissances réalisées au LPA et au L2C sont des croissances CVD, mais avec des catalyseurs et des gaz qui varient un peu par rapport aux deux protocoles cités ci-dessus. Les protocoles utilisés produisent des tubes plus larges et très longs.

Les échantillons de nanotubes pour la photoluminescence (PL) utilisés pendant ma thèse sont majoritairement issus de croissances commerciales CoMoCAT. Ils proviennent d'une collaboration avec l'équipe du Prof. Jana Zaumseil, du Physikalisch-Chemische Institut (PCI). Ces nanotubes sont des nanotubes CoMoCAT commerciaux dispersés selon une méthode développée au PCI [60]. Les méthodes permettant de disperser les NTCs feront l'objet de la prochaine sous-section.

2.1.2 Dispersion des nanotubes de carbone

Une fois les nanotubes synthétisés, une étude sur objet individuel nécessite d'avoir une surface propre sur laquelle les nanotubes sont suffisamment isolés les uns des autres pour pouvoir être étudiés individuellement. Les conditions peuvent être réunies sur le substrat de croissance si le catalyseur ne pollue pas toute la surface et que les paramètres de croissance sont ajustés pour obtenir une densité de nanotubes suffisamment faible sur la surface. Dans le cas de nanotubes commerciaux, ceux-ci sont sous forme de poudre sèche. Dans ce cas, il n'est pas possible de simplement mettre de la poudre sur un substrat. En effet les nanotubes de carbone se lient très facilement entre eux de façon non-covalente, par liaisons de Van der Waals. Il se forme dans les poudres des fagots de nanotubes alignés qui ne se sépareront pas lors d'un dépôt en phase « sèche ». La figure 2.1 montre l'aspect d'un fagot de nanotubes. Pour obtenir des nanotubes individuels, il est nécessaire de passer par une étape de dispersion (détacher les nanotubes entre eux et les maintenir éloignés). Cette étape est réalisée en milieu liquide, en ajoutant un polymère qui vient enrober les NTCs et donc les séparer les uns des autres. Le polymère le plus couramment utilisé sur les NTCs (6,5), qui sont au cœur de ce travail, est le PFO-BPy (9,9-di-octylfluorenyl-2,7diyl + bi-pyridine), qui permet d'enrichir en (6,5) une solution de CoMoCAT jusqu'à une pureté chirale de 96-97% [61]. La méthode la plus courante pour « insérer » le polymère autour des tubes lorsque ceux-ci sont regroupés en fagots est l'utilisation d'ultrasons très puissants qui séparent les nanotubes. Mais l'inconvénient de cette méthode est que les ultrasons dégradent les nanotubes : les ultrasons cassent les nanotubes les plus longs (la taille moyenne des nanotubes séparés à la pointe à ultrason dans l'article de A. Graf *et al.* est de $0.61 \,\mu\text{m}$ [60]) et produisent des défauts dans la structure cristalline. Les nanotubes dispersés peuvent ensuite être triés par

ultracentrifugation comme montré sur la figure 2.2. Les nanotubes sont triés par masse volumique, ce qui permet de séparer les espèces chirales (ou du moins d'enlever les fagots restants, plus lourds). Toutes ces étapes ne sont pas réalisées au laboratoire pour les échantillons utilisés pendant ma thèse. Comme mentionné précédemment, les nanotubes utilisés pour la PL sont dispersés dans du toluène par l'équipe de J. Zaumseil. Il faut donc les déposer sur un substrat pour les étudier. La prochaine sous-section présente les substrats utilisés pour les études de PL.

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 2.1 – Fagot de nanotubes alignés observés au microscope électronique en transmission. Tiré de [62].

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 2.2 – Dispersion de nanotubes de carbone en solution à l'aide de l'ultracentrifugation. A : schématisation d'une solution de nanotubes de carbone et de polymère soumis à une force centrifuge. Les objets les plus lourds « tombent » au fond, ce qui conduit à un gradient de masse volumique. B : Photo d'un tube à essai dans lesquels une solution de nanotubes dispersés a été soumis à l'ultracentrifugation. On peut observer les différentes couleurs qui montrent que les nanotubes ont bien été séparés spatialement en fonction de leur masse volumique, comme illustré par le schéma. C : Absorption en fonction de la couche prélevée dans le gradient de masse volumique. Les bandes d'absorption correspondent à une chiralité. Adaptée de [63].

2.1.3 Dépôt d'alumine

Les nanotubes de carbone ne sont composés que d'atomes de surface. Leurs liaisons π , qui sont responsables de leur structure de bande, subissent l'influence de l'environnement, par le biais de charges mobiles ou non, ou l'interaction avec des molécules/atomes de surface. Ces interactions ne sont pas sans effets sur leur propriétés optiques, et plus spécifiquement, l'interaction des excitons avec des potentiels extérieurs modifie grandement l'allure spectrale de l'émission de photoluminescence de certain nanotubes. Pour réduire l'interaction de charges photo-créées à la surface du substrat avec les nanotubes de carbone ou l'adsorption d'eau sur la surface, une fine couche isolante d'oxyde d'aluminium est déposée par évaporation d'aluminium sur la surface. L'épaisseur typique d'Al₂O₃ est de 2 nm à 3 nm. Le substrat utilisé est une lame de silice¹ amorphe très pure pour éviter toute photoluminescence à froid. L'état de surface de départ est important, la surface est vendue polie (rugosité de l'ordre de 1 nm) et propre. La surface est rincée 10 min à l'acétone puis à l'isopropanol pour réduire la quantité d'impuretés, sources de perturbations électrostatiques pour les nanotubes de carbone. Le dépôt d'aluminium se fait sous un vide poussé puis

^{1.} Quartz QX25 de Helma

l'aluminium est laissé à l'air libre dans un environnement pauvre en poussière pour oxyder l'aluminium et produire une couche isolante d' Al_2O_3 . Avant le dépôt de la solution contenant les nanotubes de carbone, la surface est re-nettoyée à l'acétone et à l'isopropanol.

2.1.4 Dépôt à la tournette

Les nanotubes en solution sont déposés sur la surface de l'échantillon grâce à une tournette. Celle-ci permet de faire tourner très rapidement le substrat pendant que l'on dépose un goutte de la solution contenant les nanotubes de carbone (préalablement diluée pour avoir une concentration faible d'objets sur la surface). La vitesse de rotation induit une grande force centrifuge sur la goutte de liquide qui s'étale de façon homogène sur la surface du substrat. L'échantillon est laissé en rotation quelques dizaines de secondes, le temps que le liquide (du toluène, très volatile) s'évapore. Les nanotubes se déposent alors de façon relativement homogène sur la surface. Les paramètres permettant de faire varier la densité surfacique d'objets à la surface sont la vitesse de rotation (qui influe sur l'épaisseur du film de toluène qui se forme) et la dilution de la solution mère. Ces paramètres sont testés pour trouver une densité correcte grâce à une caractérisation Raman. La densité idéale trouvée pour nos échantillons est de l'ordre de 1 nanotube pour 40 μ m², ce qui correspond à une dilution 1 : 40 de la solution mère de NTC fournie par l'équipe de J. Zaumseil et à une vitesse de 3000 tours/s de la tournette.

2.1.5 Caractérisation Raman

Un moyen simple de caractériser la densité de nanotubes sur l'échantillon est d'utiliser la microscopie Raman. La description complète des processus Raman n'est pas présentée ici, mais le lecteur pourra s'orienter vers des publications très complètes pour plus de détails [64, 65, 7]. Succinctement, les processus Raman impliquent l'interaction non-élastique d'un photon avec les électrons via un phonon. Dans les nanotubes de carbone, les processus Raman sont résonnants, c'est-à-dire que la probabilité d'interaction entre le photon et le nanotube est dépendante de l'énergie du photon.

De façon classique, un phonon peut être vu comme une onde de vibration du réseau cristallin. La mécanique quantique permet d'introduire la quantification de ces vibrations, introduisant des quanta d'excitation vibrationnelle. Les phonons sont les quasi-particules permettant de décrire ces quanta d'énergie $\hbar \omega_{\text{phonon}}$, où \hbar est la constante réduite de Planck et ω_{phonon} est la pulsation du phonon. De la même façon que nous avons traité les états électroniques des nanotubes de carbone en partant des états du graphène, la même procédure peut être appliquée pour les phonons. Un nombre important de bandes de phonons sont présentes dans les nanotubes de carbone d'après la théorie des groupes, mais seulement quelques unes interagissent avec la lumière pour des raisons de symétrie [6, 65]. Les bandes les plus étudiées

pour les nanotubes de carbone sont les bandes G (pour *Graphene like*) et la bande RBM (pour *Radial Breathing Mode*, le mode de respiration radiale). La conservation de l'énergie donne :

$\hbar\omega_{\rm photon} = \hbar\omega_{\rm raman} + \hbar\omega_{\rm phonon}$

où $\omega_{\rm photon}$ est la pulsation du photon incident (typiquement produit par un laser), $\omega_{\rm raman}$ est la pulsation du photon diffusé et $\omega_{\rm phonon}$ est la pulsation du phonon créé ou détruit lors de l'interaction. En effet, un processus Raman peut créer un phonon (processus Stokes) ou détruire un phonon présent dans le réseau (processus anti-Stokes). Les mesures réalisées ici ne font intervenir que des processus Stokes. Au sein du processus Stokes, on peut différencier deux types de résonance. Résonance « sortante » : l'énergie du photon diffusé ($\hbar\omega_{raman}$) est en résonance avec l'énergie d'une transition excitonique (S_{22} par exemple). Résonance « entrante » : l'énergie du photon laser ($\hbar \omega_{\rm photon}$) est en résonance avec l'énergie d'une transition excitonique. Pour les nanotubes (6,5) majoritairement présents dans la solution, la transition S_{22} est autour de 2,15 eV. Les échantillons sont excités avec le laser dont l'énergie est la plus proche de S_{22} : le laser vert $(2,33 \,\mathrm{eV})$. C'est a priori une résonance « sortante » que l'on va exciter, car $2,15 + \hbar\omega_{G^{\pm}} \sim 2,35$ eV soit à peu près l'énergie des photons du laser vert. Les signaux recherchés sont les modes G⁺ et G⁻. Ces modes correspondent aux modes de vibrations longitudinaux du graphène (mode G), avec une levée de dégénérescence entre les directions parallèles et perpendiculaires à l'axe de croissance du nanotube. La figure 2.3 illustre ces modes de vibrations ainsi que le mode de vibration de respiration, qui correspond au mouvement en phase des atomes de carbone dans la direction radiale. Les figures 2.4 et 2.5 présentent les énergies des modes de phonon en fonction du diamètre. Les courbes sont issues d'un calcul ajusté sur des données expérimentales [66, 67, 68, 69]. Les nanotubes observés sur les échantillons de photoluminescence sont des (6,5). Nous nous intéressons aux modes G^+ et G^- ainsi qu'au RBM. Les calculs donnent pour les (6,5):

$$G^+ = 1588, 9 \text{ cm}^{-1}, \ G^- = 1534 \text{ cm}^{-1}, \ RBM = 301 \text{ cm}^{-1}$$



FIGURE 2.3 – Schémas montrant les mouvements des atomes de carbone dans les nanotubes pour les modes de vibrations G^{\pm} et RBM, visibles en spectroscopie Raman.



FIGURE 2.4 – Énergie des phonons G^{\pm} dans les nanotubes en fonction du diamètre calculées à partir de paramètres empiriques tirés de [68, 69]. En noir les phonons du mode G^+ , en rouge les phonons du mode G^- des nanotubes semi-conducteurs. En magenta les mesures des énergies des modes G^+ et G^- pour les (6,5) utilisés dans cette thèse.



FIGURE 2.5 – En bleu : énergie des phonons RBM dans les nanotubes en fonction du diamètre calculé à partir de paramètres empiriques tirés de [67]. En magenta, la mesure de l'énergie du mode RBM pour les (6,5) utilisés dans cette thèse.

Les mesures sont effectuées avec un système de spectroscopie Raman automatisée², avec deux lasers d'excitation possibles : 1,96 eV et 2,33 eV. Le laser est focalisé avec un objectif de microscope d'ouverture numérique 0.7. La lumière collectée est filtrée par un filtre passe haut en longueur d'onde (on regarde donc bien la diffusion Stokes) dont le changement en transmission est très abrupte pour permettre d'observer le RBM. Les photons sont dispersés par un réseau de 1800 traits/mm et détectés par une caméra CCD à base de silicium. La figure 2.6 montre un exemple de carte de spectroscopie du mode G⁺ réalisée sur l'échantillon « Hastur », nom donné au deuxième échantillon réalisé avec les NTCs provenant de la solution de (6,5) dispersés en Allemagne. On observe une dizaine de taches blanches plus ou moins grandes et intenses, qui correspondent chacune à un ou plusieurs (6,5), ce que l'on vérifie en faisant une acquisition de quelques minutes sur un nanotube pour observer le mode RBM, signature la plus discriminante pour déterminer la chiralité. La cartographie Raman est particulièrement intéressante sur ce type d'échantillon dont la dispersion en chiralité est très limitée (a priori 83,8 % de (6,5) [60]) car elle permet de repérer rapidement quasiment tous les tubes d'une zone précise de l'échantillon. La plupart pourront être retrouvé ensuite en photoluminescence.

^{2.} Renishaw Invia Raman Microscope



FIGURE 2.6 – Carte de spectroscopie Raman superposée à une image optique de la surface de l'échantillon. La croix et les nombres sont les repères déposés avant les nanotubes. La carte de spectroscopie code l'intensité du mode G^+ en couleur, le blanc étant le plus intense. On observe une dizaine de nanotubes (6,5) dispersés sur la surface balayée.

Les figures 2.7 et 2.8 montrent les pics Raman des modes visibles en excitant un nanotube avec le laser vert. La figure 2.7 montre la position des pics G, à $1525 \,\mathrm{cm}^{-1}$ et $1588 \,\mathrm{cm}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec le calcul du mode G⁺ mais moins bon pour le mode G⁻. La figure 2.8 montre un ajustement lorentzien de la raie du RBM. La position de la raie du RBM est souvent utilisée pour déterminer la chiralité d'un nanotube, du fait de la grande sensibilité de la position du pic au diamètre. Les paramètres d'ajustement sont la hauteur, la largeur à mi-hauteur et la position centrale. Pour la raie du RBM analysée sur la figure 2.8, la position centrale est de $309.8 \,\mathrm{cm}^{-1}$, ce qui concorde avec les observations expérimentales rapportées dans la littérature pour les (6,5) [69]. La procédure a été répétée sur plusieurs taches lumineuses de la cartographie du mode G⁺ pour s'assurer que tous les NTCs observés sont bien des (6,5). On remarquera que le laser vert n'est pas tout à fait adapté à l'observation du RBM des (6,5), car si pour les modes G une résonance sortante est possible, ce n'est pas le cas pour le RBM. On a $\hbar\omega_{\rm RBM} \approx 40$ meV, ce qui donne comme résonance sortante et entrante $S_{22} + \hbar \omega_{\text{RBM}} = 2,19$ eV et $S_{22} = 2,15$ eV respectivement. C'est relativement loin de 2,33 eV si l'on considère que la largeur

à mi-hauteur du RBM en excitation vaut $0,11 \,\text{eV}$ [69]. Cela explique pourquoi il est nécessaire de poser plusieurs minutes pour observer le RBM des (6,5) dans le dispositif et donc le choix de faire des cartographies du mode G.



FIGURE 2.7 – Modes G d'un nanotube (6,5). Il y a quatre pics visibles. En partant de la gauche : un pic G^- qui semble dédoublé, un pic appelé E_2 qui ne nous intéresse pas pour la caractérisation de la chiralité et un pic G^+ très intense.



FIGURE 2.8 – Ajustement du RBM d'un NTC présent sur un échantillon de NTCs déposés à partir de la solution de l'équipe de J. Zaumseil. L'ajustement est réalisé avec une fonction lorentzienne, dont les paramètres sont la hauteur, la largeur à mi-hauteur et la position centrale. La position centrale est de 309.8 cm^{-1} .

2.2 Montages expérimentaux pour la spectroscopie sur objets individuels

Cette section présente les dispositifs expérimentaux utilisés pour réaliser des expériences d'absorption et de photoluminescence sur des objets individuels. Le premier dispositif permet de réaliser de la spectroscopie en lumière blanche polarisée. L'objectif est d'obtenir le spectre d'absorption de NTCs individuels. Le deuxième dispositif permet de réaliser des spectres de photoluminescence sur des objets individuels à température cryogénique. L'objectif est d'explorer les propriétés de piégeage des excitons à basse température.

2.2.1 Spectroscopie d'absorption sur objets individuels

Le dispositif de microscopie en lumière polarisée a été entièrement monté et développé au cours de ce travail. Adrien Jeantet, ancien doctorant au LPA, a supervisé son développement initial pendant l'automne 2015.

Dispositif expérimental pour de la microscopie en polarisation croisée

Le schéma simplifié de l'expérience montrant les éléments clés du dispositif de spectroscopie en lumière polarisée est montré sur la figure 2.9. Ce montage est très similaire à celui utilisé dans l'article de K. Liu et. al paru en 2013 dont l'expérience est inspirée [42]. La source utilisée est un laser impulsionnel³ qui génère un continuum de 400 nm à 2200 nm. Le taux de répétition est de 40 MHz, la durée des impulsions est de quelques picosecondes. Le faisceau sortant de la fibre optique blindée du laser est non polarisé. Il est polarisé par un Glan-Thomson⁴ pour envoyer une polarisation verticale sur un cube séparateur ⁵. Le cube séparateur réfléchit entre 10% et 20%du faisceau laser (de 400 nm à 1000 nm) vers un objectif de microscope 6 à grande ouverture numérique (ON = 0,7) et grande distance de travail (≈ 2 mm). Le faisceau laser est focalisé sur la surface de l'échantillon pour observer des objets individuels. L'échantillon est monté sur une plateforme trois axes piézoélectriques Attocube⁷ pour les petits déplacements précis, ainsi que sur une plateforme trois axes à visses micrométriques pour les déplacements plus importants. Les faisceaux réfléchi et diffusé sont collectés par le même objectif et envoyés sur un analyseur en passant par le cube (~ 80% à 90% de transmission). L'analyseur (modèle identique au polariseur) est positionné par un moteur pas à pas⁸ piloté par un contrôleur⁹ à un angle proche

^{3.} Fianium SC400-4

^{4.} Thorlabs GTH10M-B

 $^{5.\ {\}rm Thorlabs}\ {\rm BS025}$

^{6.} NIKON S Plan Fluor ELWD 60x DIC

^{7.} ANSxyz100 contrôlé par un ANC200

^{8.} Newport PR50PP

^{9.} Newport ESP300

de l'horizontale pour être quasiment en configuration croisée. Les faisceaux projetés sur l'axe de l'analyseur sont dispersés par un réseau dans un spectromètre ¹⁰ puis interfèrent constructivement ou destructivement sur une caméra CCD ¹¹ en fonction de l'orientation microscopique de l'objet. Le signal est observé après un temps de pose permettant de maximiser le nombre de photons observés sans saturer la caméra. Un exemple de spectre du laser blanc est montré sur la figure 2.10.



FIGURE 2.9 – Schéma simplifié d'un dispositif d'extinction en configuration de polarisation croisée. Une source (dans notre cas un supercontinuum) est envoyée sur un polariseur, séparée en deux pour être envoyée dans le bras d'excitation puis focalisée sur un substrat par un objectif. Le faisceau collecté (par le même objectif) est envoyé sur un analyseur en configuration croisée avec le polariseur. Le tout est analysé par un spectromètre à réseaux pour disperser la source blanche.



FIGURE 2.10 – Spectre typique du laser blanc obtenu sur la caméra CCD après être passé dans le montage optique puis dispersé par le spectromètre à réseau.

Dispositif de grossissement accordable

Dans le cadre des expériences de microscopie en lumière polarisée, le maintien d'une polarisation linéaire est extrêmement important. Inspiré par les travaux de K. Liu, j'ai implémenté un système permettant d'ajuster le diamètre du faisceau excitateur pour minimiser la dépolarisation dans l'objectif de microscope [42, 70]. Pour avoir la possibilité de tester rapidement plusieurs ouvertures numériques effectives (ouverture numérique d'un objectif de microscope dont la pupille n'est éclairée que de façon partielle), j'ai installé un télescope de grossissement accordable, constitué de trois lentilles achromatiques. La figure 2.11 présente un schéma du système. Ce système permet d'obtenir un grossissement allant de 0,2 à 5 avec une course de seulement 10 cm sur la longueur totale du dispositif. Les positions des lentilles en fonction du grossissement et la distance totale du trajet optique dans ce système sont présentées sur la figure 2.12. Le dispositif total fait de l'ordre de 30 cm à 40 cm

^{10.} ANDOR SR-500i-D1-R-SIL

^{11.} ANDOR DU416A-LDL-DD

de long avec deux lentilles de focale 10 cm et une lentille de focale 4 cm. Ce système a été implémenté dans le dispositif au cours de ma thèse pour tenter de trouver le meilleur compromis entre dépolarisation et résolution spatiale.



FIGURE 2.11 – Système afocal à grossissement variable composé de trois lentilles achromatiques convergentes. Le schéma donne un exemple pour lequel les focales des lentilles sont $f_1 = 100 \ mm$, $f_2 = 40 \ mm$, $f_3 = 100 \ mm$. Pour obtenir un grossissement M, il faut placer la lentille \mathcal{L}_1 à $d_1 = f_1 + f_2(1 + M)$ de la lentille \mathcal{L}_2 et la lentille \mathcal{L}_2 à $d_2 = f_1 + f_2(1 + 1/M)$ de la lentille \mathcal{L}_3 . Le schéma présente le cas où M = 0, 5.



FIGURE 2.12 – Distances inter-lentilles en fonction du grossissement désiré. En bleu, la distance d_1 entre \mathcal{L}_1 et \mathcal{L}_2 , en rouge, la distance d_2 entre \mathcal{L}_2 et \mathcal{L}_3 et enfin en noire, la distance totale.

2.2.2 Spectroscopie de photoluminescence à température cryogénique

Le dispositif de micro-photoluminescence à température cryogénique existe de longue date dans l'équipe d'optique du LPA. Il a notamment été utilisé et développé par Fabien Vialla, dont les travaux sur la forme des spectres de photoluminescence à froid des NTCs sont utilisés dans ce travail [34, 57]. Le dispositif a subi des changements importants au cours de ce travail, d'abord avec la modification du chemin optique d'excitation pour pouvoir superposer les chemins optiques de trois sources (titane :saphir, laser blanc et laser HeNe) par Théo Claude (doctorant de l'équipe de Nano-Optique du LPA) à l'été 2016, puis avec l'implémentation du dispositif 4f (qui a bénéficié des connaissances en langage C de Gabriel Châtelain, stagiaire pendant l'été 2017), dont la reproductibilité est meilleure que celle des piézoélectriques déjà présent dans le dispositif. Plus récemment, j'ai remonté le dispositif de photoluminescence résolue en excitation (PLE), avec quelques ajouts comme le dispositif de mesure de puissance en temps réel décrit dans le paragraphe 2.2.2. J'ai également entièrement automatisé la mesure de PLE en Labview pour réduire le temps d'expérience à seulement une dizaine de minutes pour typiquement 200 points de mesures.

Dispositif expérimental

Chemin d'excitation. Les nanotubes de carbone disposés aléatoirement sur la surface de l'échantillon sont excités optiquement grâce à un laser titane :saphir¹² accordable sur la gamme de longueur d'onde 730 nm à 1000 nm et pompé optiquement par un laser vert de puissance¹³. Le laser fonctionne en mode continu et est polarisé linéairement. La puissance de sortie fluctue avec un bruit typique de 7% sur une gamme de temps de l'ordre de la dizaine de minutes. Sur des temps plus longs des variations lentes plus importantes peuvent avoir lieu, notamment à cause des changements de température de la pièce.

La sortie du laser est couplée dans une fibre monomode sur la gamme 780 nm à 1100 nm et à maintien de polarisation¹⁴. Cette fibre optique permet d'amener le laser sur le bras d'excitation du dispositif de microscopie. Dans ce chemin d'excitation, le faisceau laser est mis en forme pour produire une excitation adaptée aux nanotubes de carbone :

- 1. le laser est collimaté par une lentille achromatique placée en sortie de la fibre optique
- 2. la polarisation linéaire est ajustée (tournée) par le biais d'une la me $\lambda/2$ achromatique 15

^{12.} Spectra-Physics 3000S-1

^{13.} Spectra-Physics Millenia Pro S-series

^{14.} Thorlabs P3-780PM-FC-5

^{15.} Thorlabs AHWP10M-980

- 3. la puissance est atténuée par un jeu de densités optiques 16 allant de 0 à 3,5
- 4. un filtre spectral passe bas en longueur d'onde¹⁷ permet de filtrer les raies parasites provenant du laser et de la fibre optique
- 5. un obturateur rapide magnétique ¹⁸ permet de bloquer le faisceau d'excitation avec un temps de réponse de quelques millisecondes

Le faisceau laser est séparé de la collection par une lame séparatrice ¹⁹. La partie transmise est envoyée sur une photodiode à base de silicium ²⁰ et permet (après calibration entre les valeurs de voltage indiquées par la photodiode et la puissance en entrée de l'objectif de microscope) de contrôler la puissance incidente sur les NTCs. Le faisceau réfléchi par la lame épaisse est utilisé comme faisceau excitateur. Le trajet entre le séparateur de faisceau et l'objectif de microscope ²¹ passe par un miroir dont l'angle est piloté par un piézoélectrique ²². Ce miroir sert à dévier le faisceau d'un petit angle α pour déplacer la tache d'excitation d'une distance $f'\alpha$ (où f' est la distance focal de l'objectif) dans le plan focal de l'objectif. Toutefois, dévier le faisceau conduirait à rapidement ne plus passer dans l'objectif. Un système afocale dit « montage 4f » est utilisé pour obtenir un faisceau passant toujours dans la pupille de l'objectif mais avec un angle modifié par le miroir. Ce système est équivalent à un télescope de grandissement 1. Le principe est illustré sur la figure 2.13.

18. Prontor Magnetic

- 20. Thorlabs PDA100A-EC
- 21. Mitutoyo M Plan APO NIR 100x
- 22. Newport FSM 300-01

^{16.} OD Newport

^{17.} Plusieurs possibilités : Thorlabs FES 900 par exemple, ou SEMROCK TBP01-800/13-25x36

^{19.} Thorlabs BSX11 : 10 :90 (R :T) sur la gamme $650\,\mathrm{nm}$ à 1100 nm



FIGURE 2.13 – Illustration schématique du principe d'un montage 4f couplé à un miroir dont l'angle est pilotable. En imposant un angle $\alpha/2$ au miroir, le faisceau est dévié d'un angle α . Les deux lentilles permettent de rabattre le faisceau sur l'axe optique à une distance d'exactement 4f du miroir mobile. Le faisceau excitateur rentre donc toujours au centre de la pupille de l'objectif mais avec un angle α . La tache de focalisation dans le plan focal de l'objectif est ainsi déplacée de $f'\alpha$, où f' est la distance focale de l'objectif ou de la lentille de focalisation.

Le miroir pilotable est un miroir monté sur deux piézo-électriques qui permettent de balayer les deux directions angulaires (haut/bas et gauche/droite). Une haute tension (jusqu'à 150 V) est appliquée sur les piézo-électriques. La chaîne de commande de la position est constituée d'une carte d'acquisition²³ comportant des sorties analogiques. Deux sorties sont amplifiées par un amplificateur de tension²⁴ avant que les hautes tensions soient appliquées aux piézo-électriques. Pour une tension identique appliquée sur les deux axes, le déplacement angulaire n'est pas parfaitement identique. Cette différence peut venir de l'effet de la gravité sur l'axe haut/bas. Toutefois, cette différence de réponse ne nécessite pas de calibration particulière pour être corrigée dans la mesure où le miroir possède une lecture optique de sa position. La lecture optique est convertie en volts à l'intérieur du dispositif et peut être lue sur les entrées analogiques de la carte d'acquisition. La figure 2.14 montre les deux courbes reliant la tension lue à la tension appliquée.

^{23.} NI USB6259

^{24.} Newport FSM-CD300B



FIGURE 2.14 – Tension lue par lecture optique convertie en volt à l'intérieur du dispositif du FSM300 en fonction de la tension appliquée par la carte d'acquisition.

Les caractéristiques techniques du miroir pilotable en angle sont les suivantes :

- 1. la répétabilité est de $3\,\mu{\rm rad},$ soit de l'ordre de $6\,{\rm nm}$ sur la surface de l'échantillon.
- 2. l'angle maximal autorisé par le miroir est de 26 mrad, soit $1,5^{\circ}$. Converti en distance dans le dispositif, cela donne $\sim 60 \,\mu\text{m}$. En pratique le miroir est rarement utilisé pour de grands déplacements. Il est surtout utilisé pour balayer la surface de l'échantillon lors de la recherche de nanotubes ou de carte de photoluminescence, sur des distances de l'ordre de la dizaine de micromètres.

L'objectif de microscope est un objectif achromatique dans le visible et le proche infrarouge (480 nm à 1800 nm) d'ouverture numérique 0,7 et de distance de travail 10 mm. L'objectif est monté sur des piézo-électriques²⁵ permettant de bouger dans les trois directions de l'espace sur une course de 200 µm. L'axe z, qui est colinéaire avec l'axe optique de l'objectif, permet d'ajuster la distance entre l'objectif et l'échantillon. C'est donc cet axe qui est utilisé pour régler la focalisation du faisceau laser sur la surface de l'échantillon. Les axes x et y sont moins utilisés car redondants avec le miroir à angle pilotable. Toutefois ils permettent de se déplacer sur une plus grande course et sont donc parfois utilisés pour des déplacements plus grands que typiquement 40 µm.

^{25.} MCL-S02132





FIGURE 2.15 – Schéma du dispositif de micro-photoluminescence à température cryogénique. Une source laser (titane :saphir) est couplée dans une fibre monomode à maintien de polarisation, puis est envoyée sur une lame séparatrice qui réfléchit de l'ordre de 10% de la puissance incidente vers l'objectif de microscope. L'objectif sert à la fois d'optique d'excitation en focalisant le laser sur la surface de l'échantillon, mais aussi d'optique de collection en récoltant les photons émis par les nanotubes de carbone. La lumière collectée est en partie (90%) transmise par la lame séparatrice, puis filtrée et analysée avant d'être envoyée dans le système de détection et de spectroscopie. Celui-ci est composé d'un spectromètre équipé avec deux réseaux de respectivement 300 et 1200 traits par millimètre, ainsi que d'un détecteur bas bruit silicium refroidi à l'azote liquide.

L'échantillon est monté sur une plaque de cuivre disposée sur le doigt froid du cryostat²⁶. Le doigt froid est en contact avec un circuit d'hélium liquide dont le débit est ajusté par un contrôleur de flux²⁷ et une pompe²⁸. Le tout est sous un vide poussé

^{26.} Oxford Microstat-HiRes2

^{27.} Oxford VC31

^{28.} GAST GF3

 $(1 \times 10^{-6} \text{ mbar})$ grâce à un pompage préalable avec une pompe turbo-moléculaire²⁹. L'hélium liquide est acheminé dans ce circuit *via* une canne de transfert plongée dans un dewar d'hélium liquide. La descente en température peut se faire en quelques dizaines de minutes et permet d'atteindre une température de 12 K. La température est mesurée *in situ* par une sonde et peut être contrôlée grâce à une résistance chauffante plus une boucle de rétroaction PID³⁰. En plus des étapes de fabrication de l'échantillon décrites dans la sous-section 2.1.3, il est possible de rajouter une lentille demi-boule³¹ dont la face plane est en contact direct avec le substrat. Cette lentille permet d'augmenter le pouvoir de résolution du dispositif en augmentant l'ouverture numérique effective du dispositif. Le pouvoir de résolution du dispositif est mesuré dans la sous-section 2.2.2. L'intérieur du cryostat, avec le doigt froid, l'échantillon et la lentille demi-boule, est montré sur les trois photographies de la figure 2.16.



FIGURE 2.16 – En haut le profil schématique de l'intérieur du cryostat. En bas les photographies avec les mêmes éléments placés dans le cryostat. L'échantillon (lame de quartz fondu) est posé sur le doigt froid en cuivre. La lentille demi-boule est posée sur l'échantillon et maintenue en position grâce à une croix en PTFE vissée au doigt froid.

Chemin de collection. La collection des photons émis par les NTCs excités se fait avec l'objectif d'excitation. Le chemin suivi est alors identique à celui de l'excitation jusqu'à la lame séparatrice. Celle-ci transmet 90% de l'intensité incidente. Le faisceau collecté traverse alors un dispositif de filtrage spectral ³² (passe haut en longueur d'onde) pour bloquer le faisceau laser également collecté en réflexion sur la surface de l'échantillon par l'objectif. Les photons qui ne sont pas coupés par le filtre sont analysés en polarisation par un ensemble lame demi-onde ³³ plus analyseur ³⁴ (ces deux optiques peuvent être enlevées lorsque cela est nécessaire) piloté

^{29.} Pfeiffer HiCUBE 80 Classix

^{30.} Oxford ITC503

^{31.} Edmund Optics LAH79

^{32.} Thorlab FEL800/FEL900/FEL1000 ou SEMROCK TLP01-1116

^{33.} Thorlabs AHWP10M-980

^{34.} Thorlabs GTH10M-B

par ordinateur ³⁵, puis sont envoyés dans un spectromètre à réseau ³⁶ qui disperse les photons en fonction de leur longueur d'onde avant que ceux-ci soit détectés par une matrice de pixels silicium refroidie ³⁷ ($-120 \,^{\circ}$ C) par de l'azote liquide. La résolution spectrale de ce dispositif dépend du nombre de fentes éclairées et de la taille des pixels de la caméra. Les pixels de la caméra font 20 µm de large. Le spectromètre est équipé avec deux réseaux, l'un de 300 traits/mm et l'autre de 1200 traits/mm. Cela permet d'atteindre des résolutions spectrales (en négligeant l'effet de la quantité finie de fentes éclairées) de respectivement 200 µeV et 50 µeV.

Données techniques

Résolution spatiale du dispositif de microscopie. La résolution spatiale est une donnée importante des expériences menées sur la partie micro-photoluminescence de ce travail. La résolution spatiale peut être déterminée expérimentalement par des mesures de transmission ou de réflectivité sur des cibles présentant des contours nets. La cible choisie est commerciale³⁸ et présente des motifs rectangulaires en chrome sur un substrat transparent. Une image obtenue avec la caméra de visualisation du dispositif de micro-photoluminescence est présentée dans la figure 2.17 A. La mesure de la réflectivité R du substrat est la convolution d'une fonction créneau et de la forme de la tache de focalisation. Une telle mesure est présentée sur le graphe B de la figure 2.17. En prenant la dérivé de R par rapport à x, on obtient la forme de la tache de focalisation. Celle-ci est ajustée par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur (LMH) movenne donne la résolution du dispositif : $LMH = 0.69 \,\mu m$. Cette mesure et l'ajustement dans les conditions expérimentales du chapitre 3 sont présentés sur la figure 2.18. Le trajet optique entre l'objectif de microscope et le substrat comporte un passage dans la vitre du cryostat (qui détériore la focalisation) et un passage par une lentille demi-boule plaquée sur la surface de l'échantillon (pour améliorer la focalisation et l'efficacité de collection). Les différentes grandeurs d'intérêts sont reportées ici (seulement pour une énergie d'excitation de 1,59 eV (780 nm)) :

 $\begin{array}{rll} & \text{\'Ecart type } (\sigma) \text{ de la gaussienne : } & 0,29\,\mu\text{m} \\ & \text{Largeur à mi-hauteur de la gaussienne } (2\sqrt{2\ln(2)}\times\sigma): & 0,69\,\mu\text{m} \\ & \text{Rayon de la tache d'Airy } (r=2,9\times\sigma): & 0,85\,\mu\text{m} \\ & \text{Rayon de la tache d'Airy théorique idéale } (r=\frac{0,61\lambda}{\text{ON}}): & 0,34\,\mu\text{m} \\ & \text{Surface contenant } 95\% \text{ de l'intensité incidente (rayon de <math>2\sigma$): } & 1,09\,\mu\text{m}^2 \end{array}

^{35.} Monture pas à pas Newport PR50-PP et contrôleur Newport ESP301

^{36.} Jobin Yvon iHR320

^{37.} Princeton PYLON

^{38.} Thorlabs R1DS1P



FIGURE 2.17 – Image de la tache de focalisation obtenue avec le laser titane :saphir sur une cible pour déterminer la résolution spatiale du dispositif. A : image optique de la cible faite de lignes de chrome régulièrement espacées. On observe également la tache de focalisation du laser. B : réflectivité en unité arbitraire en fonction du déplacement selon la direction verticale. C : dérivée de la réflectivité en fonction du déplacement vertical. Les pics peuvent être ajustés par des gaussiennes dont la largeur à mi-hauteur donne la résolution spatiale du dispositif.



FIGURE 2.18 – Points noirs : la dérivée de la réflectivité par rapport à la position spatiale de la tache de focalisation sur le substrat cible. En rouge : ajustement gaussien. L'ajustement permet de déterminer la largeur à mi-hauteur (LMH = $0,69 \,\mu$ m) de la tache de focalisation et donc la résolution spatiale du dispositif. Les conditions expérimentales sont : laser à 780 nm, fenêtre du cryostat et lentille demi-boule sur le chemin de focalisation après l'objectif.

Étalonnage de la puissance reçue par l'objectif de microscope en fonction de la tension délivrée par la photodiode à avalanche en fonction de la longueur d'onde. La puissance d'excitation en fonction de la longueur d'onde du titane :saphir est utilisée pour normaliser les courbes de photoluminescence résolue en excitation (PLE). La prise de mesure a été entièrement automatisée pour minimiser les pertes de temps et donc les dérives potentielles. Mais un changement d'excitation nécessite normalement une mesure de la puissance d'excitation qui arrive sur l'échantillon. Il n'est pas possible de calibrer une fois la puissance de sortie du laser en fonction de la position du filtre de Lyot (qui permet de sélectionner la longueur d'onde sortante), car cette mesure n'est pas reproductible. Pour éviter d'avoir à prendre des mesures manuellement à chaque changement de longueur d'onde du laser, une photodiode à avalanche est placée derrière la lame séparatrice 10:90 (voir figure (2.15). Elle permet d'évaluer en temps réel la puissance du laser traversant la lame. Toutefois il n'est pas possible d'utiliser directement cette mesure, car la puissance reçue par l'échantillon dépend de coefficients de transmission/réflexion eux-même dépendants de la longueur d'onde. Un étalonnage du coefficient de conversion C entre la puissance (en Watts) reçue par l'objectif de microscope \mathcal{P}_{obj} et la tension (en Volt) délivrée par la photodiode \mathcal{T}_{PD} en fonction de la longueur d'onde a donc été réalisé. On suppose que le coefficient C est indépendant de la puissance incidente à longueur d'onde constante (pas d'effet de saturation de la photodiode). La mesure est réalisée en relevant des couples puissance/tension mesurés par un puissancemètre (dont la calibration est changée à chaque changement de longueur d'onde du

laser) et de la photodiode. La figure 2.19 présente le résultat de cette calibration et permet d'obtenir un coefficient $C(\lambda)$ empirique. On peut remarquer que le coefficient ressemble beaucoup à l'inverse de la réponse d'une photodiode à silicium (coupure vers 1000 nm, la bande interdite du silicium), ce qui indique que c'est probablement l'élément dont la réponse en longueur d'onde change le plus. La puissance incidente sur l'objectif peut ainsi être mesurée concomitamment aux mesures de photoluminescence sans intervention manuelle.



FIGURE 2.19 – Coefficient de conversion entre la puissance incidente sur l'objectif de microscope (en microwatt) et la tension (en volt) délivrée par la photodiode placée derrière la lame séparatrice.

On pourra noter que les valeurs ainsi mesurées ne sont pas exactement proportionnelles à la puissance par unité de surface expérimentée par les nanotubes. En effet l'objectif de microscope possède une transmission et un pouvoir de focalisation tous deux dépendants de la longueur d'onde. Mais ces variations sont lentes et monotones sur la gamme de longueur d'onde utilisées (voir transmission sur la figure 2.20), leur influence sur les mesures sera donc négligée.

Chapitre 2. Dispositifs expérimentaux



FIGURE 2.20 – Transmission de l'objectif de microscope Mitutoyo 100X NIR en fonction de la longueur d'onde. Tiré du site internet de Mitutoyo.

Conclusion

Ce chapitre a dans un premier temps introduit le lecteur aux méthodes de fabrication des nanotubes de carbone, et aux techniques expérimentales, désormais matures, qui permettent de les trier, de les mettre en solution, et finalement de les déposer sur un substrat. Dans un deuxième temps, les dispositifs expérimentaux permettant deux types de mesures optiques ont été brièvement décrits, et les données techniques importantes présentées avec leurs méthodes de mesure.

3 MESURES D'ABSORPTION DE NANO-OBJETS INDIVIDUELS PAR MICROSCOPIE EN LUMIÈRE POLARISÉE

Sommaire

3.1	\mathbf{Exti}	nction et microscopie en lumière polarisée 54					
	3.1.1	Principe de la détection homodyne					
	3.1.2	Extinction en transmission					
	3.1.3	Extinction en réflexion $\ldots \ldots 61$					
	3.1.4	Microscopie en lumière polarisée					
3.2	Mod	lélisation des signaux					
	3.2.1	Origine de la dépolarisation					
	3.2.2	Mesures de la dépolarisation					
	3.2.3	Procédure de minimisation de la dépolarisation 73					
	3.2.4	Modélisation d'un spectre d'absorption dans un système réel $\ 74$					
3.3	3 Résultats sur des nano-bâtonnets d'or 7						
	3.3.1	Production d'échantillons					
	3.3.2	Mesures d'absorption sur les NBOs					
	3.3.3	Analyse et interprétation des spectres					
3.4	Abs	orption sur des nanotubes de carbone					
	3.4.1	Nanotube de carbone <i>versus</i> nanoparticule d'or 89					
	3.4.2	Nanotubes de Montpellier					
	3.4.3	Imagerie d'absorption sur nanotube de carbone en réflexion 91					
	3.4.4	Spectroscopie d'absorption sur nanotube de carbone $\ . \ . \ 94$					
	3.4.5	Nanotubes de l'ENS $\dots \dots \dots$					
3.5	Conclusion						

Introduction

Ce chapitre s'intéresse à l'interaction lumière-matière sur des nano-objets : les nanotubes de carbone (NTC) et les nano-bâtonnets d'or (NBO). Plus spécifiquement, l'interaction étudiée ici est la diffusion d'un faisceau lumineux par un dipôle (un système à deux niveaux) et son interférence avec le faisceau excitateur. Ce phénomène est connu sous le nom d'extinction, et est très utile pour la spectroscopie d'absorption du fait d'une relation simple entre amplitude diffusée dans la direction de propagation et section efficace d'extinction :

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi}{k} \text{Im}(f(0)) \quad \text{où} \quad \sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$$
(3.1)

où σ_{abs} et σ_{diff} sont respectivement les sections efficaces d'absorption et de diffusion et f(0) est l'amplitude diffusée dans l'axe de la lumière incidente. Cette relation est connue sous le nom de théorème optique [71]. La description macroscopique de cette interaction est vastement étudiée depuis des dizaines d'années à travers la loi de Beer-Lambert (1852), qui rend compte de l'atténuation progressive d'une onde se propageant dans un milieu absorbant. Le phénomène se comprend de façon intuitive dans le cas d'un milieu homogène composé de très nombreux objets microscopiques. Mais la description et la compréhension à l'échelle de l'objet unique sont plus délicates, et la réalisation d'une expérience permettant de mettre en évidence un phénomène d'absorption sur un objet unique est relativement récente puisqu'elle date de 1987 sur un ion piégé [72]. Ce type d'expérience est de nos jours largement répandu et a été utilisé pour observer des objets uniques tels que des molécules [73, 74, 75], des boîtes quantiques [76, 77], des nano-particules d'or [78, 79] ou plus récemment des défauts uniques dans des nano-diamants [80]. Une étude théorique a également montré qu'une extinction totale, c'est-à-dire une transmission nulle du faisceau incident, peut être obtenue sur un système à deux niveaux dans certaines conditions [81]. Expérimentalement, les conditions pour atteindre une extinction totale ne sont toutefois jamais réunies. Le tableau 3.1 donne un aperçu des extinctions obtenues sur divers systèmes, allant de la molécule individuelle aux NTCs et NBOs. Mais au delà du contraste obtenu, représentatif des progrès techniques, le type de source lumineuse utilisée est l'aspect qui nous intéresse le plus dans ces réalisations expérimentales. En effet, l'objectif de ce travail sur l'absorption de nano-objets individuels est d'obtenir des informations spectrales sur les états intrinsèques de ceux-ci. Les expériences de photoluminescence réalisées dans l'équipe sur des NTCs individuels depuis de nombreuses années sont un outil puissant pour la compréhension des aspects fondamentaux régissant la création, les interactions avec l'environnement puis la recombinaison des excitons dans les NTCs. Toutefois l'absorption est un outil complémentaire qui permet d'observer les états qui sont invisibles en photoluminescence. La photoluminescence sonde généralement principalement les états excités de plus basse énergie. Un défi expérimental qui nous intéresse particulièrement est l'observation de l'absorption sur la transition excitonique fondamentale S_{11} à température cryogénique. En effet de nombreuses propriétés observées à température cryogénique, comme par exemple l'émission de photons dégroupés par A. Högele en 2008 [28], pourraient être mieux comprises par l'observation de la S_{11} à froid et son évolution en température. L'objectif des travaux réalisés sur l'absorption au cours de cette thèse est d'observer les propriétés intrinsèques des NTCs *in situ* (c'est-à-dire déposés sur divers substrats) à température ambiante et à température cryogénique. Ce chapitre décrit d'abord la physique de l'extinction puis montre les résultats obtenus et les difficultés techniques rencontrées. Dans un premier temps sur des NBOs puis dans un second temps sur des NTCs.

Année	Émetteur	$\frac{\Delta I}{I}$	Observations	Type de laser	Réf.
1987	Ion	3×10^{-5}	Ion piégé	monochromatique	[72]
1989	Molécule	2×10^{-4}	Double	monochromatique	[73]
			modulation		
2004	Nano-	non donné	déposées sur	source blanche	[78]
	particules		$\operatorname{substrat}$		
	d'or				
2007	Boîte	12%		monochromatique	[82]
	quantique				
2008	Atome de	10%	Atome piégé	monochromatique	[83]
	$^{87}\mathrm{Rb}$				
2011	NTC	4%	Polariseurs	monochromatique	[84]
	(10,2)		croisés		
2011	Molécule	19%		monochromatique	[75]
2011	NTC $(6,5)$	25%	déposés sur	source blanche	[85]
			$\operatorname{substrat}$		
2013	NTCs	$\sim 3\%$	Polariseurs	source blanche	[42]
			croisés,		
			déposés sur		
			substrat		
2017	Défaut	3%	déposés sur	monochromatique	[80]
	dans le		$\operatorname{substrat}$		
	diamant				

TABLE 3.1 – Différentes réalisations expérimentales d'extinction sur nano-objets individuels par différentes équipes. L'année, l'objet, le contraste obtenu, les particularités de la technique expérimentale et la source de lumière utilisée sont indiqués. Les différentes couleurs de texte marquent les conditions expérimentales identiques à celles de ce travail.

3.1 Extinction et principe de la microscopie en lumière polarisée

Cette première section présente le principe de l'extinction puis les différentes équations permettant de déterminer l'interaction des champs produisant les interférences que l'on mesure expérimentalement.

Rayonnement et bilan d'énergie

L'extinction d'un faisceau laser par un dipôle est la somme de l'absorption et de la diffusion dans l'angle solide du faisceau laser (voir figure 3.1). Elle décrit à travers ces deux processus physiques l'interaction de la lumière avec la matière. L'absorption est un processus non-cohérent où les photons sont convertis en une autre forme d'énergie tandis que la diffusion est un processus cohérent où les photons ne sont pas détruits ni modifiés en terme d'énergie. Un faisceau diffusé garde les propriétés de cohérence du faisceau incident. Il est donc capable d'interférer avec celui-ci. La quantité physique généralement utilisée pour quantifier la force de ces interactions est la section efficace : $\sigma(\omega)$ où ω est la pulsation de la lumière. La section efficace $\sigma(\omega)$ est homogène à une surface et représente la surface effective d'interaction de l'objet pour un faisceau incident à la pulsation ω . La section efficace d'extinction s'écrit :

 $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$



FIGURE 3.1 – Représentation schématique des flux d'énergie électromagnétique à travers une sphère autour de l'objet. Le flux incident est représenté en rouge et correspond au vecteur de Poynting du laser Π_{inc} , tandis que le flux d'énergie diffusé est représenté en bleu et correspond au vecteur de Poynting du champ diffusé par l'émetteur Π_{diff} . L'interférence entre le champ diffusé et le champ transmis donne lieu à un flux rentrant que l'on appelle Π_{ext} .

On pose les hypothèses suivantes :

- Le dipôle est un système à deux niveaux parfait, c'est-à-dire dont la largeur spectrale est limitée par le temps de vie de l'état excité. Il est excité à une puissance inférieure à la puissance de saturation.
- Les deux seuls champs traversant une sphère entourant le dipôle (sphère d'intégration sur la figure 3.1) sont le champ incident et le champ rayonné cohérent (\overrightarrow{E}_{inc} et $\overrightarrow{E}_{diff}$).

Dans la limite d'un dipôle faiblement absorbant, le champ incident n'est pas modifié par le dipôle. La figure 3.1 illustre l'extinction par un bilan des flux d'énergie. La moyenne temporelle du vecteur de Poynting donne la direction du transport de l'énergie électromagnétique. Pour le champ total, $\overrightarrow{\Pi} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\overrightarrow{E}_{tot} \wedge \overrightarrow{H}_{tot}^*)$ où $\overrightarrow{E}_{tot} = \overrightarrow{E}_{inc} + \overrightarrow{E}_{diff}$. Le vecteur $\overrightarrow{\Pi}$ peut être décomposé en trois vecteurs.

- vecteur de Poynting du laser : $\vec{\Pi}_{inc} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\vec{E}_{inc} \wedge \vec{H}_{inc}^*)$
- vecteur de Poynting du champ diffusé : $\overrightarrow{\Pi}_{diff} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\overrightarrow{E}_{diff} \wedge \overrightarrow{\Pi}_{diff}^*)$
- vecteur de Poynting de l'interaction des deux : $\overrightarrow{\Pi}_{ext} = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\overrightarrow{E}_{inc} \wedge \overrightarrow{H}_{diff}^* + \overrightarrow{E}_{diff} \wedge \overrightarrow{H}_{inc}^*)$ qui n'existe que dans l'angle solide où les deux champs se recouvrent, c'est-à-dire dans la direction de propagation du champ incident.

On écrit le bilan de puissance en intégrant ces vecteurs sur une sphère entourant le dipôle :

- $\mathbf{P}_{inc} = \oint \overrightarrow{\Pi}_{inc} \cdot \overrightarrow{\mathbf{n}} \, dS = 0$
- $\mathbf{P}_{diff} = \oint \vec{\Pi}_{diff} \cdot \vec{\mathbf{n}} \, dS$
- $P_{ext} = \oiint \overrightarrow{\Pi}_{ext} \cdot \overrightarrow{\Pi} dS$. Le signe permet d'obtenir une extinction positive, par convention.
- $P_{abs} = \oiint \overrightarrow{\Pi} \cdot \overrightarrow{n} \, dS = -P_{inc} P_{diff} + P_{ext} \iff P_{abs} = P_{ext} P_{diff}.$ Dans le cas d'un dipôle non absorbant, par conservation de l'énergie $P_{ext} = P_{diff}.$ Le dipôle redistribue l'énergie incidente.

On définie le facteur β comme le ratio entre P_{diff} et P_{ext} :

$$\beta = \frac{\mathrm{P}_{\mathrm{diff}}}{\mathrm{P}_{\mathrm{ext}}} = \frac{\mathrm{P}_{\mathrm{diff}}}{\mathrm{P}_{\mathrm{diff}} + \mathrm{P}_{\mathrm{abs}}}$$

Le facteur β peut être vu comme un canal de perte pour le flux de photons. Si $\beta < 1$, le dipôle absorbe et une partie de l'énergie est transformée, en énergie thermique par exemple. Une description complète de l'évolution des différents flux d'énergie peut être trouvée dans l'article de M. Striebel *et al.* [86]. Ils montrent notamment que les sections efficace sont décrites par :

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{\mathbf{P}_{\text{ext}}}{\mathbf{P}_{\text{inc}}} = \frac{6\pi}{k^2}\beta$$
$$\sigma_{\text{diff}} = \frac{\mathbf{P}_{\text{diff}}}{\mathbf{P}_{\text{inc}}} = \frac{6\pi}{k^2}\beta^2$$

où k est le vecteur d'onde. On retrouve ainsi que la section efficace d'extinction maximale d'un dipôle parfait est donnée par :

$$\sigma_{\rm ext,max} = \frac{3\lambda^2}{2\pi}$$

Dans le cas d'un NTC, nous sommes loin du cas du dipôle parfait, et la section efficace d'extinction est de ce fait beaucoup plus faible que $\sigma_{\text{ext,max}}$ ($\beta \ll 1$). De plus la section efficace n'est pas celle d'un dipôle, les NTCs étant plus proches des cylindres. La section efficace d'extinction est notamment proportionnelle au diamètre au carré [7, 87].

Diagramme de rayonnement et couplage lumière matière

La mesure de l'absorption par le biais de l'extinction repose donc sur la diffusion de la lumière par un émetteur couplé à un champ incident. Un montage d'extinction peut être conçu de plusieurs façons, notamment en jouant sur la disposition du dipôle dans le plan focal. Le choix de la configuration a un impact sur le signal observé dans la mesure où l'on change l'amplitude des champs qui interfèrent et éventuellement leur phase.



FIGURE 3.2 – Effet du substrat sur le diagramme de diffusion d'un nano-objet dont le dipôle est orienté selon l'axe \overrightarrow{x} . Remarque : le diagramme réel d'émission est plus complexe et sa description va au delà du cadre de cette thèse. Elle peut être trouvée ailleurs [88].

Dans le cas de l'absorption en transmission, on peut imaginer deux configurations :

- 1. un nano-objet suspendu dans le vide
- 2. un nano-objet dans un milieu homogène

L'objet est placé au centre d'un faisceau focalisé, comme représenté sur le schéma de gauche de la figure 3.2. Ce type de configuration a été réalisé sur les NTC suspendus entre deux parois par exemple [84, 70], ou sur des molécules en matrice organique [75].

Le deuxième cas est celui d'un nano-objet déposé sur un substrat. La configuration est représentée sur le schéma de droite de la figure 3.2. La différence d'indice entre les deux milieux (exemple : air/verre) conduit à une extraction de la lumière plus efficace dans l'indice de milieu le plus élevé. Cela change également le champ local vu par le nano-objet, qui interagit maintenant avec E_i et E_r (respectivement le champ incident et le champ réfléchit), et change également le champ collecté qui ne sera plus E_i mais E_t , le champ transmis par le dioptre. Cette configuration a été utilisé sur des objets divers [78, 85, 89, 90, 91]. La sous-section suivante s'attachera à décrire l'interaction des champs.

3.1.1 Principe de la détection homodyne

La somme des deux signaux vus par le détecteur s'écrit donc (en scalaire en projetant sur \vec{x} , et quelque soit la configuration expérimentale choisie) :

$$E_{tot} = E_l + E_{diff}$$

$$I_{tot} = |E_{tot}|^2 = |E_l + E_{diff}|^2$$

$$I_{tot} = |E_l|^2 + |E_{diff}|^2 + 2\text{Re}(E_l E_{diff}^*)$$
(3.2)

avec E_l le champ du laser (E_i en milieu homogène ou E_r en réflexion ou E_t en transmission avec l'objet sur un dioptre), et E_{diff} le champ diffusé par le dipôle. Imaginons un dipôle au centre d'un faisceau optique se propageant selon la direction z. Pour de très petits objets sphériques, la section efficace de diffusion σ_{diff} évolue comme le diamètre de la particule à la puissance 6, tandis que la section efficace d'absorption σ_{abs} évolue comme le diamètre de la particule à la puissance 3 [92]. Il vient que lorsque le diamètre de l'objet considéré est très faible, on a : $\sigma_{diff} \ll \sigma_{abs}$, et donc $\sigma_{ext} = \sigma_{diff} + \sigma_{abs} \approx \sigma_{abs}$. Cela a pour conséquence que dans l'équation 3.2, $|E_{diff}|^2 \ll 2\text{Re}(E_l \times E_{diff}^*)$ et qu'une mesure différentielle (sur et à coté de l'objet) permet d'obtenir un contraste proportionnel au terme mixte, donc évoluant comme le rayon au cube. Cela permet de voir l'absorption sur des objets extrêmement peu diffusant comme des nano-particules d'or de taille aussi petite que 10 nm par exemple [78]. Le signe et la forme du signal observé prennent leur origine dans la différence de phase entre E_l et E_{diff} . La figure 3.3 illustre l'origine de l'interférence entre faisceau diffusé et faisceau excitateur. Dans la plupart des expériences de spectroscopie sur objet unique, le champ excitateur est très fortement focalisé pour s'approcher de la limite de diffraction et ainsi augmenter l'interaction entre excitation et objet. Or la focalisation d'un faisceau gaussien produit un déphasage entre l'onde plane et le faisceau gaussien après la traversée du plan focal de $-\pi$, c'est la phase de Gouy.



FIGURE 3.3 – Schéma de l'illumination d'un dipôle au point focal d'un objectif par un faisceau gaussien (en rouge) où α est le demi-angle d'entrée (ouverture numérique $ON = \sin \alpha$), w₀ la largeur du faisceau au point focal et Z_R la longueur de Rayleigh. Le tracé bleu schématise l'onde diffusée par le dipôle dont l'axe est orienté selon \vec{x} , le vecteur orthogonal au plan yz. La courbe noire représente la phase ϕ acquise par l'onde incidente au cours de la propagation à travers le point focal.

La différence de phase résultante de la phase de Gouy entre faisceau laser et faisceau rayonné vient donc des étapes suivantes :

- 1. Le faisceau laser venant de moins l'infini est focalisé, le changement de phase par rapport à une onde plane se propageant dans la même direction est de $-\pi/2$ dans le plan focal.
- 2. En z = 0, le laser interagit avec le dipôle qui rayonne de façon cohérente un champ dipolaire. En z = 0 le déphasage entre laser et rayonnement ne dépend que de la réponse du dipôle. À résonance le déphasage est de $\pi/2$: la réponse est en quadrature avec l'onde plane incidente.
- 3. En $z \gg z_R$ où z_R est la longueur de Rayleigh, le rayonnement dipolaire est identique en phase à l'onde plane sur le même trajet. Le laser a continué à prendre de la phase de Gouy et s'est déphasé de $-\pi/2$.

La différence totale entre les deux rayons est donc la moitié de la phase de Gouy plus une phase dépendante de la réponse de l'émetteur. À résonance la somme des deux vaut $-\pi$ et l'interférence entre les deux sera destructive. La sous-section suivante détaillera l'interférence des deux champs.

3.1.2 Extinction en transmission

Le champ incident qui est collecté en transmission s'écrit :

$$\overrightarrow{\mathrm{E}}_{l}(z) = \mathrm{E}_{0} \exp(i\phi_{GOUY}(z)) \overrightarrow{x}$$

où E_0 est le champ dans le plan focal de l'objectif à la position de l'émetteur. Le champ rayonné en champ lointain par le dipôle dont l'axe est orienté selon \vec{x} s'écrit :

$$\overrightarrow{\mathbf{E}}_{diff}(z) = \eta \mathbf{E}_0 \chi \exp(i\phi_{GOUY}(z_0)) \overrightarrow{x}$$

où η est un paramètre qui tient compte de l'efficacité de collection, χ est la susceptibilité optique de l'objet (et dépend essentiellement de ω), et enfin $\phi_{GOUY}(z_0)$ la phase de Gouy en z_0 (position de l'objet). La phase $\phi_{GOUY}(z)$ est représentée sur la figure 3.3. Elle rend compte de l'inversion du front d'onde entre moins l'infini et plus l'infini après le point focal. Si z_0 est au point focal, la différence de phase entre le champ transmis loin du plan focal et le champ diffusé vaut : $\phi_{GOUY}(z \gg z_R) - \phi_{GOUY}(z_0) = -\pi/2$ avec z_R la longueur de Rayleigh qui correspond à la distance pour laquelle le diamètre du faisceau vaut $\sqrt{2}$ le diamètre dans le plan focal. La phase absolue n'a pas d'importance pour la suite des calculs, je pose $\phi_{GOUY}(z_0) = 0$ et $\phi_{GOUY}(z \gg z_R) = -\pi/2$. Le signal reçu par le détecteur est le module carré de la somme des champs. Il y a donc trois termes :

$$I_{tot} = |E_l|^2 + |E_{diff}|^2 + 2\operatorname{Re}(\overrightarrow{E}_l, \overrightarrow{E}_{diff}^*)$$
(3.3)

où le terme $2\text{Re}(\overrightarrow{\mathbf{E}}_l, \overrightarrow{\mathbf{E}}_{diff}^*)$ est le terme croisé. En développant le dernier terme, il vient :

$$I_{tot} = I_0 + I_{diff} + 2\text{Re}(\eta E_0^2 e^{(-i\pi/2)} \chi^*) = I_0 + I_{diff} - 2\eta I_0 \text{Im}(\chi)$$

où $I_0 = E_0^2$ et $I_{diff} = |E_{diff}|^2 = \eta^2 I_0 |\chi|^2$. Dans le cas d'un nano-objet, I_{diff} est très inférieur au troisième terme qui est le terme croisé, et l'expression se simplifie en :

$$\mathbf{I}_{tot} = \mathbf{I}_0 (1 - 2\eta \chi'')$$

avec $\chi = \chi' + i\chi''$. Dans le cas d'un système proche d'un système à deux niveaux, la partie imaginaire de la susceptibilité optique est quasi-lorentzienne :

$$\chi(\Delta) = \frac{\Xi}{\Delta - i\Gamma/2} = \frac{\Xi\Delta}{\Delta^2 + (\Gamma/2)^2} + i\frac{\Xi\Gamma/2}{\Delta + (\Gamma/2)^2}$$
(3.4)

où Ξ est un paramètre qui dépend de la taille de l'objet et de la force d'oscillateur de la transition observée, Δ est le désaccord entre l'énergie de l'onde incidente et la résonance du système et Γ est la largeur de la raie d'absorption. La susceptibilité comporte donc deux parties : une, dite dispersive, qui correspond à la partie réelle, et l'autre, dite dissipative, qui correspond à la partie imaginaire. La figure 3.4 montre les comportements respectifs de ces deux parties. Proche de la résonance, la partie réelle varie rapidement et s'annule à $\Delta = 0$, tandis que la partie imaginaire est maximale à $\Delta = 0$.



FIGURE 3.4 – Partie réelle (en noire) et partie imaginaire (en rouge) de la susceptibilité optique d'un dipôle parfait. Les deux courbes sont ajustées en amplitude pour faciliter la lecture. Par rapport à l'équation 3.4, les paramètres sont : $\Gamma = 0.1 \text{ eV}$ et $\Delta = 1, 5 - E$.

Le contraste observé sur le détecteur se lit :

$$C_{trans} = \frac{I_{tot} - I_0}{I_0} = -2\eta\chi'' \tag{3.5}$$

Le signal attendu sur le détecteur est donc un creux de forme lorentzienne pour un système proche d'un système à deux niveaux.

3.1.3 Extinction en réflexion

Dans le cas de la mesure en réflexion, il faut nécessairement un substrat réfléchissant la lumière incidente pour pouvoir interférer avec la lumière retro-diffusée par l'émetteur et ainsi se placer dans des conditions très similaires à celles vues précédemment. Le champ incident qui est collecté en réflexion s'écrit :

$$\overrightarrow{\mathbf{E}}_{l}(z) = r\mathbf{E}_{0}\exp(i\phi_{GOUY}(z))\overrightarrow{x}$$

où r est le coefficient de réflexion à l'interface où est positionné l'émetteur. Le coefficient est choisi réel, ce qui correspond à un substrat non absorbant.

Le champ rayonné en champ lointain par le dipôle dont l'axe est orienté selon \overrightarrow{x} s'écrit :

$$\vec{\mathrm{E}}_{diff}(z) = (1+r)\eta \mathrm{E}_0 \chi \exp(i\phi_{GOUY}(z_0)) \vec{x}$$

où (1+r) vient de l'effet du substrat sur le champ local excitant l'émetteur. Le
signal reçu par le détecteur est donc :

$$\mathbf{I}_{tot} = r^{2}\mathbf{I}_{0} + (1+r)^{2}\mathbf{I}_{diff} + 2\operatorname{Re}(r(1+r)\eta \mathbf{E}_{0}^{2}e^{(-i\pi/2)}\chi^{*}) = r^{2}\mathbf{I}_{0} + (1+r)^{2}\mathbf{I}_{diff} - 2r(1+r)\eta \mathbf{I}_{0}\operatorname{Im}(\chi)$$

seulement dans le cas où r est réel. Dans le cas contraire, r modifie la phase de l'onde réfléchie et impacte l'allure spectrale obtenue sur le détecteur en ajoutant de la partie réelle dans le signal. Le coefficient de réflexion joue également un rôle sur le contraste :

$$C_{reflex} = \frac{I_{tot} - r^2 I_0}{r^2 I_0} = -2 \frac{(1+r)}{r} \eta \chi''$$
(3.6)

Le rapport des contrastes entre configuration en réflexion et en transmission s'écrit :

$$C' = \frac{C_{reflex}}{C_{trans}} = \frac{(1+r)}{r}$$

Dans le cas des expériences menées au cours de ma thèse, différents substrats ont été utilisés. Le plus courant a été de la silice amorphe, qui possède un indice dans le visible de 1, 45, ce qui donne un coefficient de réflexion de $r = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \approx -0$, 18 au passage air/silice en incidence normale. La figure 3.5 montre l'effet du coefficient rsur le contraste en réflexion. L'augmentation de contraste vient de la diminution de l'amplitude réfléchie par rapport à l'amplitude transmise dans le cas d'un émetteur dans un milieu homogène. Un effet remarquable est que pour un passage d'un indice faible à un indice fort (air/silice par exemple), le coefficient de réflexion est négatif, ce qui a pour effet de produire un retard de π sur la phase du champ réfléchi par rapport à la partie transmise. L'interférence observée sur le détecteur sera donc constructive pour un coefficient r < 0 en réflexion, à l'inverse de la transmission.



FIGURE 3.5 – Effet du coefficient de réflexion sur le signal perçu par le détecteur en réflexion divisé par le contraste perçu par le détecteur en transmission. L'augmentation du contraste est de l'ordre de -4 pour un coefficient de réflexion r = -0, 2. La limite de transmission correspond à $C' = \pm C_{trans}$. Elle survient lorsque le coefficient de réflexion est important en valeur absolue.

L'effet du substrat sur le diagramme de rayonnement d'un dipôle placé à une

distance $\ll \lambda$ de l'interface contrebalance le gain de l'atténuation du laser. Comme vu sur la figure 3.2, l'extraction de la lumière est plus importante dans le milieu d'indice le plus élevé, ce qui limite l'effet d'augmentation de contraste introduit plus haut. Pour un indice de 1.45, l'amplitude du champ rayonné est deux fois moins importante dans la direction de réflexion (voir [93]). L'augmentation de contraste est donc négligeable, l'effet d'augmentation C' et l'effet du diagramme d'émission se compensent. Il vient que pour des objets tels que les nanotubes de carbone où la section efficace d'absorption peut être aussi petite que $3 \cdot 10^{-12}$ cm² [94, 91], le contraste sera extrêmement faible (10^{-5} d'après [42]) en transmission comme en réflexion. Il sera nécessaire de mettre en place une technique d'augmentation de contraste pour pouvoir obtenir un rapport signal sur bruit convenable. La sous-section suivante traitera de l'ajout de polariseurs croisés pour augmenter le contraste.

3.1.4 Microscopie en lumière polarisée

Comme vu dans la sous-section sur la configuration en réflexion, un moyen d'augmenter le contraste est de diminuer le champ venant de la source (typiquement un laser) sans pour autant diminuer le champ diffusé sur le détecteur. Il faut pour cela diminuer l'amplitude du champ réfléchi (ou transmis) tout en conservant l'amplitude du champ local vu par le nano-objet, c'est-à-dire en conservant l'amplitude du champ incident. Le contraste maximal sera atteint lorsque les deux champs qui interfèrent ont la même amplitude. Prenons le cas des nanotubes de carbone. L'amplitude du champ diffusé peut être 1000 fois plus faible que le faisceau laser, il faut donc parvenir à diviser l'intensité du laser par 10^4 pour obtenir un contraste proche de 1%. Deux polariseurs croisés ainsi qu'un système parfaitement ajusté et optimisé peuvent permettre d'obtenir une division par 10^8 [95], mais seulement avec un laser monochromatique. Dans le cas d'une source blanche, une division de l'intensité par 10^4 est possible en réduisant le nombre d'optique au minimum, et l'expérience a été réalisée sur des nanotubes de carbone par plusieurs équipes dans les années 2010 [84, 42, 70, 96].

Susceptibilité d'un nanotube de carbone

L'élément clé du dispositif d'absorption en lumière polarisée repose sur la (dé)polarisation de la lumière diffusée par les nanotubes de carbone [97]. Une configuration bien choisie permet à l'analyseur de couper très fortement la lumière réfléchie (ou transmise dans le cas d'une expérience en transmission) de la source tout en n'atténuant que d'un facteur $1/\sqrt{2}$ l'amplitude diffusée par le nanotube, comme schématisé sur la figure 3.6.



FIGURE 3.6 – Inspiré de [42].Représentation schématique de la diminution de l'amplitude du champ laser par rapport au champ diffusé par un dipôle. À gauche, les directions des différents éléments dans le plan orthogonal à la propagation de la lumière. À droite, l'amplitude des champs à différents endroits du trajet optique. La première bulle montre l'amplitude et la direction du champ incident avant l'interaction avec le NTC. La deuxième bulle montre les directions des champs incident et diffusé après l'interaction avec le NTC. Le rapport entre amplitude du champ incident et amplitude du champ diffusé vaut de l'ordre de 10^3 . La troisième bulle montre l'effet de l'analyseur qui projette les deux champs dans la même direction et réduit le rapport d'amplitude à $\sim 10^1$ en faveur du champ incident.

La forme de la susceptibilité du nanotube est un tenseur de rang 2 de dimension 2 car le nanotube peut être considéré dans un plan. Dans la base $\{\vec{u}_{\parallel}, \vec{u}_{\perp}\}$, de vecteurs unitaires orientés respectivement parallèlement et perpendiculairement à l'axe du nanotube, la susceptibilité s'écrit :

$$\chi_{\text{matrice}} = \begin{pmatrix} \chi_{\parallel} & 0\\ 0 & \chi_{\perp} \end{pmatrix}$$

Comme $\chi_{\perp} \ll \chi_{\parallel}$, je pose $\chi_{\parallel} = \chi$ et $\chi_{\perp} = 0$. Cette susceptibilité peut être réécrite dans la base de travail $\{\overrightarrow{x}, \overrightarrow{y}\}$, qui correspondent respectivement à l'horizontale et la verticale :

$$\chi_{\text{matrice}} = \begin{pmatrix} \chi \cos^2 \theta & \chi \cos \theta \sin \theta \\ \chi \cos \theta \sin \theta & \chi \sin^2 \theta \end{pmatrix}$$

où θ est l'orientation du nanotube par rapport à l'horizontal.

Signaux d'absorption en lumière polarisée

En considérant un champ incident polarisé selon \overrightarrow{y} ($\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix}$), l'amplitude des champs s'écrit donc après l'analyseur (en scalaire après projection sur l'axe de l'analyseur) :

$$E_l = (rE_0 \exp(-i\pi/2)\vec{y}).(\cos\delta\vec{x} + \sin\delta\vec{y}) = r \sin\delta E_0 \exp(-i\pi/2)$$
(3.7)

$$\mathbf{E}_{diff} = (1+r)\eta \mathbf{E}_0 \chi(\sin\theta\cos\theta \overrightarrow{x} + \sin^2\theta \overrightarrow{y}).(\cos\delta \overrightarrow{x} + \sin\delta \overrightarrow{y})$$

$$E_{diff} = (1+r)\eta E_0 \chi(\sin\theta\cos\theta\sin\delta + \sin^2\theta\cos\delta) \approx_{\delta \to 0} (1+r)\eta E_0 \chi\sin\theta\cos\theta$$

où δ est l'écart à l'horizontale de l'analyseur ($\delta = 0 \iff$ Analyseur selon \overrightarrow{x}) et θ est l'angle du nanotube par rapport à l'horizontale. Pour $\delta \ll 1$, la composante en sin δ peut être négligée dans le signal diffusé, et $\cos \delta \approx 1$. L'intensité totale sur le détecteur est maintenant :

$$\mathbf{I}_{tot} = r^2 \mathbf{I}_0 \sin^2 \delta + (1+r)^2 \mathbf{I}_{diff} \sin^2 \theta \cos^2 \theta - 2r(1+r)\eta \mathbf{I}_0 \mathrm{Im}(\chi) \sin \delta \sin \theta \cos \theta \quad (3.8)$$

En négligeant toujours le deuxième terme, le contraste s'écrit :

$$C = \frac{-2r(1+r)\eta\sin\delta\sin\theta\cos\theta\operatorname{Im}(\chi)}{r^2\sin^2\delta} = \frac{-(1+r)\eta\sin(2\theta)\operatorname{Im}(\chi)}{r\sin\delta}$$
(3.9)

cette expression comporte deux paramètres importants, l'angle θ qui donne un contraste maximum pour un nanotube à 45° (sin $(2 \cdot \frac{\pi}{4}) = 1$) et une inversion du contraste entre -45° et 45°, et δ l'angle de l'analyseur par rapport à l'horizontale. Si $\delta \to 0$, le contraste tend vers l'infini. Ce résultat vaut pour une polarisation parfaitement linéaire, mais expérimentalement de nombreux facteurs réduisent le degré de polarisation du faisceau provenant de la source. Le premier à prendre en compte est le caractère non idéal des polariseurs. Sans élément optique intermédiaire, deux bons polariseurs croisés mis en série peuvent atteindre une atténuation du faisceau incident équivalent à une densité optique de 5 (la densité optique étant définie comme OD = $-\log(1/T)$ où T est la transmission). La limite vient essentiellement des inhomogénéités dans les prismes de calcite, et il est possible d'atteindre une densité optique de 6 à 7 en réduisant le diamètre du faisceau laser à quelques centaines de microns. Une densité optique de 5 correspond à un angle équivalent de polariseurs parfaits de $\sqrt{10^{-5}} = 0,003$ rad $= 0,17^{\circ}$. Le système réel peut être vu comme un système parfait dont l'angle δ est moyenné sur une largeur de 0,003 rad (soit 0,17°).

Le contraste dans un système réel est donc équivalent à celui d'un système parfait moyenné, comme montré sur la figure 3.7. Le contraste s'annule en $\delta = 0$.



FIGURE 3.7 – Variation de $\frac{1}{\sin \delta}$ lorsque δ est moyenné sur une largeur de 0,17°. Les extrema du contraste se trouvent en $\delta = \pm 0, 17^{\circ}$

L'augmentation de contraste dans un cas quasi-parfait est donc extrêmement importante, de l'ordre de 170 pour $\delta \approx \pm 0,2^{\circ}$. Mais le système comporte d'autres optiques qui vont contribuer à la diminution du contraste par rapport au système quasi-idéal. La prochaine section s'attache à décrire de façon simple les différentes contributions à la dépolarisation qui ont lieu dans le système optique.

3.2 Modélisation des signaux

Au cours de ma thèse, je me suis principalement intéressé à l'absorption en réflexion. Les signaux obtenus sur les nanotubes de carbone fournis par une collaboration avec l'équipe de V. Jourdain au L2C à Montpellier m'ont donné des résultats dont l'interprétation dépend de la compréhension des phénomènes de dépolarisation. Cette section rend compte du travail réalisé dans le but de comprendre le spectre d'extinction d'un objet dans un système réel comportant des éléments dépolarisant.

3.2.1 Origine de la dépolarisation

Dépolarisation cohérente

Une cause très commune et inévitable de dépolarisation est la biréfringence. La biréfringence est le nom donné au phénomène de déphasage entre deux ondes se propageant dans une même direction mais avec des directions de polarisation différentes. Cette différence de phase est liée à la différence de l'indice optique entre les deux directions de polarisation. Pour un matériau dit uniaxe, il existe un indice ordinaire et un indice extraordinaire. C'est souvent le cas lorsque la biréfringence est induite par des contraintes mécaniques, comme une vis de serrage sur une optique par exemple. Soit $\Delta n = n_e - n_o$ la différence entre indice extraordinaire et ordinaire.

Pour une longueur d'onde λ , une optique biréfringente d'épaisseur e peut être décrite par sa matrice de Jones dans la base $\{\overrightarrow{u_e}, \overrightarrow{u_o}\}$, les directions orthogonales où l'indice est respectivement n_e et n_o :

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} e^{2i\pi e n_e/\lambda} & 0\\ 0 & e^{2i\pi e n_o/\lambda} \end{pmatrix} = e^{2i\pi e n_e/\lambda} \begin{pmatrix} 1 & 0\\ 0 & e^{2i\pi e\Delta n/\lambda} \end{pmatrix}$$

Considérons une onde polarisée selon \overrightarrow{y} (la verticale dans mon expérience) par un polariseur parfait et analysée par un polariseur croisé après être passée dans l'optique biréfringente de matrice de Jones B. La matrice B peut être réécrite dans le repère $\{\overrightarrow{x}, \overrightarrow{y}\}$ en introduisant un angle β pour l'axe ordinaire par rapport à l'horizontale (\overrightarrow{x}) (une simplification est faite en supprimant le préfacteur $e^{2i\pi e n_e/\lambda}$ qui n'aura pas d'influence sur la suite) et $\gamma = 2\pi e \Delta n/\lambda$:

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} e^{i\gamma}\cos^2\beta + \sin^2\beta & (1 - e^{i\gamma})\cos\beta\sin\beta\\ (1 - e^{i\gamma})\cos\beta\sin\beta & \cos^2\beta + e^{i\gamma}\sin^2\beta \end{pmatrix}$$

Un onde polarisée selon la direction \overrightarrow{y} passant à travers le système B + analyseur s'écrit donc :

$$\mathbf{E}_{out} = (1 - e^{i\gamma}) \cos\beta \sin\beta$$

D'où une intensité (normalisée par l'intensité incidente sur l'optique biréfringente) en fonction de β : $I_{out} = ((1 - \cos \gamma)^2 + \sin^2 \gamma) \cos^2 \beta \sin^2 \beta$. La figure 3.8 montre la périodicité de l'intensité de sortie en fonction des paramètres β et γ . L'intensité est notamment $\pi/2$ périodique en β , ce qui est dû à l'orthogonalité entre axe ordinaire et extraordinaire. Si la polarisation est selon l'axe ordinaire ou l'axe extraordinaire, la polarisation reste rectiligne et l'intensité I_{out} s'approche de 0. L'intensité de sortie est maximale pour une polarisation à 45° des axes.



FIGURE 3.8 – Intensité sortante I_{out} de l'analyseur dans une configuration polariseur/analyseur croisés avec une optique biréfringente dont l'axe ordinaire fait un angle β avec le polariseur entre les deux. La biréfringence de l'optique est caractérisée par un déphasage $\gamma = 2\pi e \Delta n / \lambda$ où Δn est la différence d'indice entre l'axe extraordinaire et l'axe ordinaire, et *e* est l'épaisseur de l'optique. L'intensité I_{out} est normalisée par l'intensité incidente et atteint 1 lorsque toute la lumière passe à travers l'analyseur (l'optique joue alors le rôle d'une lame $\lambda/2$ à 45° et fait complètement tourner l'onde de 90°).

Pour une observation expérimentale de la biréfringence, il est possible de faire varier β en tournant l'optique autour de l'axe optique. Il est également possible de prédire l'ordre de grandeur de γ , ou du moins de Δn . En effet les optiques utilisées n'ont pas de biréfringence naturelle, c'est-à-dire qu'en l'absence de contraintes mécaniques elles ne présentent pas de biréfringence. Par contre la biréfringence induite peut être dynamique, par exemple lorsqu'une vis de serrage est serrée plus fort pour maintenir l'optique dans une monture, ou statique, par exemple une contrainte figée par refroidissement brutal d'une lentille moulée. L'ordre de grandeur pour du verre sur lequel est appliqué une contrainte de quelques dizaines de N.mm⁻² est typiquement $\Delta n \sim 10^{-4}$ (rapport de Schott), donc pour une épaisseur de 1 mm, le changement de phase est de l'ordre de grandeur de $\pi : \gamma \sim 2\pi \frac{10^{-7}}{10^{-6}} = 0, 2\pi$ pour $\lambda = 1000$ nm. Pour une longueur d'onde donnée, il est possible de compenser n'importe quelle biréfringence avec une la $\lambda/4$ et ainsi obtenir une atténuation à travers deux polariseurs croisés (de très bonnes qualités) de 10^8 [95], mais dans notre cas où une source blanche est utilisée, il n'est pas possible de compenser la biréfringence pour toutes les longueurs d'onde. Il faut donc réduire au maximum les optiques, et sur les optiques restantes réduire au mieux les contraintes liées au serrage des optiques et tester les optiques pour éliminer celles qui ont trop de contraintes résiduelles liées à leur méthode de fabrication. La sous-section 3.2.2 montrera des mesures de biréfringence pour différents types d'optique.

Dépolarisation non cohérente

La dépolarisation non cohérente décrit la lumière qui passe à travers l'analyseur et qui n'interfère pas avec le champs diffusé ni le faisceau laser. Cette dépolarisation peut avoir des origines variées et impliquent des processus plus complexes tels que de la dépolarisation dans la tache focale de l'objectif, la dépolarisation par les couches minces des optiques en incidence oblique (typiquement dans un objectif de microscope) ainsi que les sources de diffusions multiples du faisceau laser qui font perdre la polarisation ainsi que la cohérence. Cette dépolarisation vient essentiellement de l'objectif de microscope, qui est un assemblage complexe d'optiques dans lesquels les faisceaux lumineux traversent de nombreux dioptres avec des angles d'incidence d'autant plus importants que l'ouverture numérique est grande. La dépolarisation dans un objectif de microscope vient d'après Shriback et al. des fortes différences d'angles entre les différents rayons lumineux passant à différents endroit de la pupille d'entrée de l'objectif [98]. Limiter cette dépolarisation revient à essayer de passer le plus au centre possible, ce qui demande de réduire le diamètre du faisceau incident et donc l'ouverture numérique effective. Les résultats publiés dans l'article montrent que l'atténuation d'un faisceau par un système polariseur/analyseur croisés entre lesquels ils disposent un objectif diminue en :

$$\frac{1}{b+a\rho^4}$$

où ρ est la distance (normalisée) au centre de la pupille et 1/b est l'atténuation maximale. La quantité $1/(a+b) \approx 1/a$ correspond donc à la qualité de l'objectif en polarisation lorsqu'il est éclairé en pleine pupille. Dans mon cas, avec l'objectif Nikon ELWD 60x, je mesure une atténuation moyenne de l'ordre de 1000 sur un miroir en argent en éclairant pleine pupille. J'en déduis que $1/a \sim 10^3$. Ensuite, faire passer le faisceau au centre de l'objectif ne doit pas beaucoup le dépolariser en théorie si toute les interfaces sont traversées à incidence normale, donc pour 1/b je prends la valeur de l'atténuation maximale que j'obtiens sans l'objectif : $1/b \sim 10^5$. L'évolution de l'atténuation maximale (en DO) en fonction de ρ est montrée sur la figure 3.9. Le gain sur la tenue de la polarisation procuré par la réduction du diamètre du faisceau en entrée de l'objectif est contrebalancé par la perte de contraste liée à l'augmentation de la surface éclairée lorsque l'ouverture numérique effective diminue. Cette perte est proportionnelle au rapport surface utile sur surface totale. La surface utile est le recouvrement entre la tache focale et la section efficace d'extinction de l'objet. Dans le cas des NBOs, cette surface utile est constante car la section efficace d'extinction est considérée comme ponctuelle devant la tache focale. Dans le cas des NTC, la surface utile peut varier avec le diamètre de la tache focale si le nanotube est plus long que le diamètre de la tache focale. Si la tache focale devient plus grande que le tube, alors la surface utile reste constante. Il y a donc deux types de variation du rapport surface utile sur surface éclairée, dépendants de la dimensionnalité de

l'objet :

$$\frac{1}{R^2}$$
 pour un objet 0D
 $\frac{1}{R}$ pour un objet 1D

La compétition entre surface utile et conservation de la polarisation par l'objectif défini un ρ optimal pour lequel le contraste observé sur le détecteur sera maximal. Plus l'objectif conserve la polarisation en étant éclairé en pleine pupille (soit $\rho = 1$), plus le ρ optimal tendra vers 1. La figure 3.10 montre la courbe de l'atténuation multipliée par le rapport des surfaces pour un objectif où les paramètres sont $a = 10^{-3}$ et $b = 10^{-5}$ (comme sur la figure 3.9) dans les deux cas énoncés plus haut de dimension de l'objet.





FIGURE 3.9 – Atténuation d'un faisceau entre polariseurs croisés passant par un objectif de microscope en fonction de la proportion de la pupille éclairée (ρ)

FIGURE 3.10 – Atténuation normalisée par le rapport $\frac{S_{utile}}{S_{totale}}$ en fonction la proportion de la pupille d'entrée utilisée (ρ).

Ces courbes apportent une information sur la possibilité d'un gain sur le contraste en fonction des différents paramètres de l'expérience : qualité de l'objectif, dimension de l'objet observé, diamètre de la tache focale. Modifier l'éclairage de la pupille d'entrée pour limiter les angles sur les dioptres à l'intérieur de l'objectif (et éventuellement sur un substrat si l'expérience se fait en réflexion) revient donc à diminuer l'ouverture numérique effective en excitation, donc à perdre en focalisation et donc en couplage avec l'émetteur, mais pour un gain conséquent en conservation de la polarisation. La simulation réalisée avec les paramètres de la figure 3.9 pour l'objectif que j'ai utilisé donne des valeurs de ρ optimal autour de 0,3. Cela correspond à une ouverture numérique effective optimale de seulement 0, 3 × 0, 7 = 0, 21.

3.2.2 Mesures de la dépolarisation

L'optimisation du contraste passe par la caractérisation des optiques utilisées entre polariseurs et analyseurs. Dans le cas où un système télécentrique est utilisé (4f), chaque doublet achromatique possède une légère biréfringence due aux contraintes résiduelles et éventuellement aux contraintes de serrage. La mesure de la dépolarisation est faite en mettant la lentille entre polariseur et analyseur. La figure 3.2.2 montre quatre diagrammes de dépolarisation : les deux lentilles utilisées dans le système télécentrique, l'objectif de microscope utilisé pour focaliser la lumière et une lentille de grande ouverture numérique (ON = 0,77) testée comme objectif. Le diagramme représente la dépolarisation en fonction de l'angle de l'optique. L'angle 0 est pris arbitrairement et les optiques sont tournées sur leur axe pour tracer ces diagrammes.



FIGURE 3.11 – Diagramme de transmission d'optiques entre polariseur et analyseurs croisés. Une valeur proche de 0 signifie que la polarisation est bien conservée tandis qu'une valeur élevée implique que la polarisation a été modifiée, de sorte qu'elle peut passer à travers l'analyseur. Les optiques « simples » comme les lentilles (a,b,d) présentent des diagramme de dépolarisation contrastés, qui sont semblables à ce que l'on pourrait obtenir avec une lame biréfringente uniaxe, tandis que l'objectif de microscope (c) dépolarise fortement la lumière (forte transmission à travers l'analyseur) quelque soit son orientation. La mesure a été réalisée de façon qualitative, toutes les courbes sont normalisées par leur maximum et pour cette raison les valeurs de l'axe radial ne sont pas affichées. La plage dynamique de la caméra est en effet trop faible, l'objectif de microscope dépolarisant tellement qu'il est nécessaire de diminuer la puissance du laser pour ne pas saturer la caméra.

Les diagrammes de transmission à travers l'analyseur montre les directions de l'optique pour lesquelles la polarisation a été modifiée (dépolarisation cohérente), ou a été détruite (dépolarisation non cohérente). Il n'est pas possible de trancher entre les deux, un diagramme de transmission quasiment plat comme celui de l'objectif (figure 3.11c) pouvant signifier une forte dépolarisation non cohérente ou une somme de dépolarisations cohérentes qui se moyennent. Il est par contre évident qu'un objectif de microscope est un objet complexe du point de vue de la polarisation, et que c'est cet élément qui sera le plus critique pour atteindre un contraste supérieur au bruit.

Il est également important de noter que les mesures présentées ici sont une moyenne sur toute la gamme de longueur d'onde observée avec le détecteur (ici la caméra CCD). Cela revient à moyenner sur une largeur inconnue dans la direction horizontale (pour rappel $\gamma = 2\pi e \Delta n/\lambda$) la quantité représentée sur le graphe de la figure 3.8. En conclusion, les lentilles peuvent être « alignés » au sens dépolarisation en les faisant tourner autour de l'axe optique jusqu'à se situer au minimum de dépolarisation. L'objectif lui ne peut être aligné de la sorte, il dépolarise quelque soit son angle de rotation autour de l'axe optique. Une lentille de courte focale et de grande ouverture numérique pourrait être utilisée pour minimiser la dépolarisation, mais deux contraintes techniques nous ont fait renoncer à l'utilisation d'une lentille : premièrement la distance de travail doit être importante, de plus de 2 mm, pour pouvoir travailler derrière une vitre de cryostat. Deuxièmement, l'objectif de microscope possède une bien meilleure achromaticité que la lentille.

3.2.3 Procédure de minimisation de la dépolarisation

Nous avons donc vu que plusieurs éléments nous éloignent du cas parfait de la microscopie en lumière parfaitement polarisée :

- 1. Les polariseurs ne sont pas parfaits. Pour un faisce au d'un diamètre de ~ 2 mm, l'atténuation maximale est de l'ordre de $10^5.$
- 2. Toutes les optiques dépolarisent. Dans le cas le plus simple, c'est-à-dire où il n'y a qu'un séparateur de faisceau et l'objectif de microscope, les deux éléments doivent être considérés comme dépolarisant. Le plus problématique est l'objectif, dont le diagramme de dépolarisation montré sur la figure 3.11c ne présente pas d'axe de dépolarisation clair comme pourrait avoir un matériau biréfringent uniaxe.

La dépolarisation en fonction du diamètre du faisceau incident peut être obtenue en faisant la mesure de l'intensité à travers le système représenté sur la figure 3.12. Le faisceau est focalisé sur un substrat de silice amorphe.



FIGURE 3.12 – Schéma simplifié du montage permettant la mesure de l'atténuation en fonction de l'ouverture numérique effective du faisceau incident à travers l'objectif de microscope. La source blanche est envoyée dans un télescope de grandissement accordable dont le fonctionnement est expliqué dans la sous-section 2.2.1. Ce dispositif permet de contrôler l'ouverture numérique effective que l'on envoie dans l'objectif de microscope. La tenue de polarisation est mesurée avec la caméra CCD en faisant tourner l'analyseur autour de la position croisée avec le polariseur.

FIGURE 3.13 – Atténuation moyenne du montage en fonction du diamètre du faisceau incident. La diminution du diamètre du faisceau a pour effet de diminuer l'ouverture numérique effective (ON), de 0,7 au maximum (toute la pupille d'entrée est éclairée) à 0,1 pour un diamètre de l'ordre de 500 µm. Les ajustements (lignes pleines) sont des lorentziennes avec pour paramètres libres la hauteur et la largeur.

0

 δ (°)

-1

Le maximum des ajustements de la figure 3.13 donne l'atténuation maximale à une ouverture numérique donnée. Cette quantité mesurée expérimentalement est la quantité simulée numériquement sur la figure 3.9. On peut voir que lorsqu'il y a tout le système optique (cube séparateur, objectif et substrat en réflexion) entre polariseur et analyseur (la figure 3.9 ne simulait que la dépolarisation de l'objectif), l'atténuation en pleine pupille n'est pas de 10^3 mais a peine 120! L'ouverture numérique optimale est donc assez faible, de l'ordre de 0,10 à 0,20 On peut comparer cette valeur à celle rapportée par K. Liu *et al.* de 0,4 [42], ce qui suggère une tenue de polarisation moins bonne dans notre système.

3.2.4 Modélisation d'un spectre d'absorption dans un système réel

Soit f_{co} l'amplitude du laser dépolarisée de façon cohérente et f_{nc} l'amplitude du laser dépolarisée de façon non cohérente. En injectant ces deux termes dans le

 $\begin{array}{l} \mathrm{ON} = 0.7\\ \mathrm{ON} = 0.4\\ \mathrm{ON} = 0.2 \end{array}$

ON = 0.1

1

 $\mathbf{2}$

champ E_l de l'équation 3.7 de la sous-section 3.1.4, le contraste est modifié de la façon suivante (calcul réalisé avec Léonard Monniello voir le calcul en annexe A et l'article de L. Monniello *et al.* [99]) :

$$C = \frac{-2\eta (1+r)[(\delta + f_{co}\cos\Psi)Im(\chi) - f_{co}\sin\Psi Re(\chi)]}{r(\delta^2 + f_{co}^2 + f_{nc}^2 + 2\delta f_{co}\cos\Psi)}$$
(3.10)

où Ψ est la différence de phase entre les composantes selon \overrightarrow{y} et \overrightarrow{x} du laser. Cette équation permet de se rendre compte de trois points importants :

- 1. Le contraste contient la partie réelle de la susceptibilité optique du l'objet : $\operatorname{Re}(\chi)$. Ce mélange avec la partie imaginaire dans le contraste est dû à la partie cohérente de la dépolarisation : f_{co} .
- 2. Une phase apparaît, appelée Ψ , du fait de la dépolarisation cohérente. La biréfringence des optiques induit des déphasages entre les différents champs que l'on mélange, et ce déphasage peut être dépendant de la longueur d'onde.
- 3. Le contraste est diminué par la dépolarisation incohérente caractérisée par la quantité f_{nc} .

Les figures 3.14 et 3.15 illustrent respectivement les effets de f_{nc} et Ψ . Le contraste maximal observable est diminué lorsque la valeur de f_{nc} augmente. L'effet de Ψ est plus complexe, le mélange de la partie réelle et de la partie imaginaire induit à la fois une modification du contraste, mais aussi une modification du spectre d'extinction observé.



FIGURE 3.14 – Effet de la quantité f_{nc} sur le contraste (normalisé par la valeur maximale à $f_{nc} = 0,05$) en fonction de l'angle de l'analyseur δ . Le contraste maximal est d'autant plus faible et éloigné de $\delta = 0$ que la dépolarisation non cohérente est élevée. Les courbes de couleurs représentent le contraste à résonance en fonction de δ l'angle de l'analyseur. De cyan vers rose, la dépolarisation augmente. La courbe noire marque le maximum du contraste en fonction de la dépolarisation. Chaque courbe de contraste en fonction de δ intersecte cette courbe lorsque le contraste est maximal.

3.3. RÉSULTATS SUR DES NANO-BÂTONNETS D'OR



FIGURE 3.15 – Effet du déphasage Ψ entre les deux composantes du champ incident sur le contraste en fonction de δ . Les quantités f_{co} et f_{nc} de la formule 3.10 valent respectivement 0, 4 et 0, 16.

3.3 Résultats sur des nano-bâtonnets d'or

Pour simplifier l'interprétation des résultats et étalonner le montage d'absorption, le choix a été fait d'étudier un objet déjà connu par ailleurs et dont la réponse optique est plus simple que celle d'un NTC unique ou un assemblage de NTC. Les nano-bâtonnets d'or sont des particules d'or possédant un rapport d'aspect différent de 1. Leur synthèse est bien maîtrisée [100] et permet d'obtenir un grand éventail de longueurs et de rapports d'aspect. Une propriété remarquable des NBOs est que, de façon un peu similaire aux NTCs, leur réponse optique est totalement déterminée par un paramètre géométrique. En l'occurrence, la partie imaginaire de la susceptibilité d'un NBO possède deux résonances. Chaque résonance correspond à une émission polarisée dans une des directions principales du NBO. La résonance à plus haute énergie est la résonance transverse, polarisée dans la direction orthogonale au grand axe du NBO tandis que la résonance à plus basse énergie est polarisée dans le grand axe du NBO. Cette deuxième résonance possède une énergie centrale déterminée par le rapport d'aspect. Pour les NBOs que nous avons choisis, nous voulions une réponse optique dans la gamme de détection de notre détecteur, une caméra CCD à base de silicium, soit une réponse entre 2,5 et 1,2 eV (500 à 1000 nm). Nous avons donc acheté une solution commerciale de NBOS possédant une résonance longitudinale à 1,6 eV et une résonance transverse (qu'on ne cherchera pas a mesurer car en bord de zone de détection du dispositif) à 2,4 eV.

3.3.1 Production d'échantillons

L'objectif de la technique développée est d'observer les spectres d'absorption d'objets individuels pour s'affranchir du moyennage des propriétés intrinsèques des nano-objets qui sont sensibles à des paramètres variables tels que le rapport d'aspect pour les NBOs ou encore la chiralité pour les NTC. Il faut donc avoir accès à des échantillons où les nano-objets sont correctement dispersés sur une surface propre permettant l'étude optique.

Solution de NBOs

La solution mère utilisée est une solution commerciale de NBOs (Sigma-Aldrich 716812-25ML) de longueur 38 ± 4 nm et de diamètre 10 ± 1 nm dispersés dans de l'eau par du bromure de cétyltriméthylammonium (acronyme anglais : CTAB), une longue chaîne carbonée terminée par un N⁺Br⁻et trois groupements méthyles (3.16) . Le CTAB est très largement utilisé dans la production de nanoparticules d'or, car il permet de contrôler le rapport d'aspect lors de l'électro-synthèse [100].



FIGURE 3.16 – Représentation de Cramer du bromure de cétyltriméthylammonium.

Cette solution a été étudiée en absorption d'ensemble sur un petit banc d'absorption réalisé au laboratoire. Une goutte solution est mise dans une cuve de silice d'épaisseur millimétrique¹. Cette cuve est ensuite placée sur le trajet d'une lumière blanche produite par une lampe halogène blanche². La lumière traversant la cuve et le liquide est couplée dans une fibre optique multimode large bande pour être envoyée sur un spectromètre³ afin d'être dispersée par un réseau de 150 traits/mm. Ce spectromètre couvre une gamme allant de 1,4 eV à 2,6 eV. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.17. On peut observer que les NBOs produits par Sigma-Aldrich ont une résonance longitudinale vers 1,6 eV.



FIGURE 3.17 – Spectre d'absorption d'un ensemble de NBOs en solution dans une cuve en silice.

Substrats

Le substrat utilisé a une grande importance dans la qualité de l'échantillon produit. Il doit d'abord être plat et peu rugueux comparé à la longueur d'onde, de

^{1.} Helma QX25

^{2.} Micropack HL2000

^{3.} USB2000 de OceanOptics

sorte que l'intensité réfléchie peut être considérée comme homogène. Cela permet de faire l'hypothèse que la référence prise à côté de l'objet est une bonne approximation du signal réfléchi par le substrat à la position de l'objet en l'absence de l'objet. Le substrat doit également être isotrope, pour avoir un effet minimal sur la dépolarisation du faisceau réfléchi. Enfin le coefficient de réflexion r doit être connu sur la gamme d'énergie étudiée car il intervient dans le spectre observé (voir sous-section 3.1.3). Les substrats utilisés sont fait de SiO₂ amorphe, très peu biréfringent et possédant un indice optique de 1,45.

Dépôt

Les NBOs sont en suspension dans de l'eau, entourés par du CTAB en excès qui a une tête chargée positivement très hydrophile. Il n'est pas aisé de déposer de façon contrôlée ces nanoparticules sur un substrat quelconque car l'hydrophilie des têtes du CTAB aura toujours tendance à empêcher les nanoparticules de quitter le milieu aqueux. Les essais de dépôt de NBOs par tournette n'ont pas donné de résultat satisfaisant à cause de l'hydrophilie trop importante du CTAB. Une autre approche pour le dépôt de ce type d'objet a été mise en œuvre. Il s'agit de produire une couche liquide homogène et d'attendre que l'eau s'évapore, laissant les NBOs répartis sur la surface. En pratique, pour essayer de limiter l'effet de gouttes qui se résorbent en agrégeant tous les objets, le liquide est réduit à une très fine couche en le plaquant entre deux substrats plans, comme schématisé sur la figure 3.18.



FIGURE 3.18 – Schéma de la méthode de dépôt de nano-bâtonnets d'or par évaporation de goutte entre deux substrats de verre ou de silice fondue.

Cette méthode permet d'obtenir des dépôts de nano-bâtonnets d'or dispersés sur la surface du substrat. Elle n'empêche pas la formation de nombreux agrégats mais permet tout de même d'obtenir des objets uniques à des densités surfaciques permettant de travailler sur des échelles de temps de la journée. Une autre méthode utilisée dans la littérature est de changer le surfactant qui entoure les NBOs par un polymère, qui n'est pas aussi hydrophile que le CTAB mais qui permet aussi de bien disperser les objets dans l'eau ou dans un solvant organique [101]. Le problème de cette méthode est que cela consomme beaucoup de matériel de NBOs, et que les étapes d'ultracentrifugation sont délicates à calibrer mais critiques dans l'obtention d'une solution viable. Enfin, une autre méthode possible est de faire de la chimie de surface pour rendre le substrat chargé négativement pour attirer le CTAB chargé positivement [102].

Caractérisation des dépôts

Les NBOs ne sont pas des objets simples à observer. Leur très petite taille les rend quasiment impossible à distinguer des pollutions par une technique de balayage à pointe type microscope à force atomique. Or le dépôt de NBOs dispersés dans du CTAB en large excès dégrade fortement la propreté de la surface du substrat. La technique la plus efficace pour observer les NBOs est la microscopie électronique en transmission (MET). Une image MET prise sur le site internet de Sigma Aldrich est montrée sur la figure 3.19. L'image n'est pas représentative des dépôts fait au cours de ma thèse, la densité y étant bien trop grande pour faire de l'étude d'objets uniques, mais elle donne un aperçu de la dispersion en taille des objets contenus dans la solution à ma disposition.

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 3.19 – Image MET de NBOs produit par Sigma-Aldrich de tailles légèrement supérieures à celles des NBOs de la solution utilisée.

Les images produites sont très précises, mais les MET sont des instruments coûteux et nécessitant une longue formation pour pouvoir être utilisés. Un autre instrument permettant d'observer les NBOs mais avec une précision moins grande est le microscope électronique à balayage (MEB). Le département de physique de l'ENS est équipé d'un MEB sur lequel j'ai pu observer des échantillons de NBOs ⁴ déposés avec la méthode de la goutte écrasée. La figure 3.20 montre deux images MEB de NBOs déposés sur une surface de verre.



FIGURE 3.20 – Images MEB réalisées à l'ENS de NBOs déposés sur un substrat de verre. À gauche un amas de NBOs, à droite un NBO individuel dont les caractéristiques de longueur et largeur semblent correspondre aux spécifications du fabricant.

^{4.} L'observation a été réalisée sous la supervision de José Palomo

3.3.2 Mesures d'absorption sur les NBOs

Les NBOs sont des objets intéressants du point de vue de l'absorption en lumière polarisée car ils ont une réponse en polarisation similaire à celle des NTCs [79]. Ils ont également une section efficace d'extinction qui est plus importante que celle des NTCs. L'ordre de grandeur dans la littérature est $\sigma_{ext}^{NBO} \sim 1 \times 10^{-10}$ cm² [79, 103, 104], tandis que pour les NTCs, $\sigma_{ext}^{NTC} \sim 3 \times 10^{-10}$ cm² [94, 91] pour des (6,5) dont la longueur typique serait de 1 µm. Le signal doit donc être plus intense avec les NBOs qu'avec les NTCs mais avec un comportement similaire en polarisation, ce qui en fait de bons objets pour calibrer l'expérience.

Carte de contraste

Le repérage d'un NBO se fait en balayant la surface de l'échantillon point par point avec le spot laser. Les NBOs sont orientés et disposés de façon aléatoire sur la surface de l'échantillon. Les NBOs dont l'orientation ne favorise pas un contraste fort (voir la figure 3.7) ne seront pas visibles sur les cartes de balayage. La figure 3.21 présente une carte de contraste en absorption. La référence est prise en moyennant des points proches spatialement. La tache concentrique correspond à la réponse impulsionnelle (un NBO étant très petit par rapport à la longueur d'onde) du système optique. Les axes des abscisses et ordonnées sont en volts car c'est l'unité utilisée pour déplacer le miroir pilotable.



FIGURE 3.21 – Carte de contraste obtenue par division de chaque point par la moyenne de l'ensemble des points. L'unité des axes est le volt : 1 volt ~ $10 \,\mu$ m. Le balayage a été réalisé avec le miroir pilotable en angle associé aux lentilles du montage 4f.

Spectre d'absorption

Ce type de carte permet de repérer la position d'un NBO en prenant le centre de la tache. Un spectre d'absorption est ensuite obtenu en prenant une série de spectres avec la tache focale alternant entre un éclairage sur l'objet et à proximité immédiate de l'objet. Dans le cas d'un bruit poissonien, augmenter le nombre N de spectres permet d'augmenter le nombre de coups et d'augmenter le rapport signal sur bruit. L'alternance des mesures objet/référence permet de minimiser l'effet de dérive en puissance du laser, et donc de se rapprocher d'un bruit poissonien. De plus, lorsque le système 4f est utilisé, la précision et la répétabilité des mesures sont très bonnes (de l'ordre de quelques nanomètres). Il est donc possible de revenir de façon fiable sur un NBO trouvé lors d'un balayage spatial sur de grandes distances (par exemple un balayage de 40 µm par 40 µm). Le spectre d'absorption est ensuite formé de deux mesures (voir figure 3.22b), l'une prise sur l'objet et l'autre prise à côté de l'objet et qui sert de référence pour prendre en compte les effets qui ne viennent pas de l'émetteur. En pratique, pour lisser au mieux les inhomogénéités de réponse du substrat, la référence n'est pas unique, elle est composée d'une moyenne de références prises à égales distances de l'émetteur (voir figure 3.22a).



(a) Schéma de la procédure de prise d'un spectre avec sa référence lorsque le montage 4f est utilisé. L'objet est au centre et le faisceau est alternativement focalisé sur l'objet et à côté de l'objet (flèches bleues alternées). Pour minimiser l'effet du substrat, les points des références sont répartis sur un cercle autour de l'objet.



(b) Spectre d'absorption d'un NBO.

FIGURE 3.22 – Obtention d'un spectre de NBO par modulation lente de position.

La figure 3.22b montre un spectre d'absorption d'un NBO supposé individuel. Il présente une résonance marquée vers 1,55 eV, avec une contraste maximal de 3%. Ce contraste est assez faible, mais il peut être dû à une orientation du NBO pas tout à fait idéale (idéale = 45°). On peut maintenant explorer ce contraste en fonction de l'angle de l'analyseur pour essayer d'en extraire de l'information sur le système optique.

Effet de l'angle δ entre polariseur et analyseur sur le contraste

Comme vu dans la sous-section 3.1.4, le contraste change de signe lorsque δ change de signe. Cela traduit le fait que le signe du champ réfléchi change par projection sur l'axe de l'analyseur. Prenons l'exemple d'un NBO orienté à 45° de la polarisation incidente (meilleur configuration possible pour le contraste). La fonction

$$C = \frac{-(1+r)\eta Im(\chi)}{r\sin\delta}$$

est impaire en δ . On doit donc observer une inversion du contraste en faisant varier δ autour de 0. La figure 3.23a montre l'inversion du signe du contraste C lorsque δ change de signe. Pour un système quasi-parfait (pas de dépolarisation, polariseurs quasi-parfaits), le contraste devrait être l'exact opposé pour chaque couple $(\delta, -\delta)$, et le contraste devrait être maximal pour δ proche de $\pm 0, 2^{\circ}$ comme vu sur la figure 3.7. Ce n'est pas le cas en pratique, le système subissant de la dépolarisation. Les extrema du contraste ont lieu pour une valeur de $\delta \approx \pm 1, 5^{\circ}$, ce qui correspond à une atténuation de $\sim 1,5 \times 10^3$. Cette valeur est extraite d'un ajustement des mesures de contraste à résonance par un modèle de contraste avec dépolarisation incohérente (en ne prenant que la partie incohérente de l'équation 3.10, la carte de contraste ne présentant pas d'asymétrie particulière qui pourraient indiquer une forte dépolarisation cohérente). Cet ajustement est montré sur la figure 3.23b.



(a) Contraste obtenu sur un NBO unique (NBO n°13) en fonction de l'énergie (eV) et de l'angle de l'analyseur (δ en °). Le contraste change de signe lorsque δ change de signe.



(b) Contraste autour de la résonance en fonction de l'angle δ de l'analyseur. La courbe n'est pas totalement impaire, il y a un décalage du contraste de l'ordre de 0,005. La position des extrema est ajustée par un contraste avec dépolarisation non cohérente. Une atténuation de $1,5 \times 10^3$ est trouvée pour cette mesure à ~ 1,8 eV, cela concorde avec la mesure directe d'atténuation.

FIGURE 3.23 – Contraste en fonction de l'angle entre polariseur et analyseur.

La cohérence de cette mesure peut être vérifiée en faisant une mesure d'atténuation de la lumière par le système. Il s'agit simplement d'enregistrer l'intensité lumineuse qui sort de l'analyseur pour différents angles de l'analyseur. La valeur de l'atténuation est ensuite extraite de ces mesures par un ajustement polynomial de l'intensité.



FIGURE 3.24 – Ajustement de la loi de malus par un polynôme d'ordre 2 (voir formule 3.11). Les coefficients du polynôme donnent la valeur de l'atténuation pour cette longueur d'onde. L'axe des abscisses est donné en radian pour que l'ajustement donne directement des grandeurs utilisables pour déterminer l'atténuation du système optique. 0,05 radian vaut à peu près 3°.

En effet la loi de Malus nous dit que l'intensité lumineuse sortant d'un système polariseur/analyseur croisés est un cosinus carré : $I(\theta) = I_{max} \cos^2(\theta) + I_{min}$ où θ est l'angle entre polariseur et analyseur croisés. Dans toutes les mesures présentées jusqu'ici c'est δ , l'écart à 90° qui est utilisé, ce qui donne $I(\delta) = I_{max} \sin^2(\delta) + I_{min}$. Une mesure de l'atténuation est le rapport entre maximum et minimum de l'intensité, soit $\frac{I_{max}+I_{min}}{I_{min}}$. Avec une caméra CCD il n'est toutefois pas possible d'avoir une mesure précise des deux extrema, la plage dynamique n'étant pas suffisamment grande (pour rappel, l'atténuation varie entre 10^3 et 10^6 en fonction du système). L'atténuation est donc extraite d'un ajustement de I(δ) (avec δ en radian) par un polynôme d'ordre 2, le développement limité du sinus :

$$I(\delta) \underset{\delta \to \delta_0}{=} I_{max} (\delta - \delta_0)^2 + I_{min} \qquad (3.11)$$

La figure 3.24 montre un ajustement de l'intensité lumineuse en fonction de l'angle de l'analyseur pour une longueur d'onde (en

réalité 1 pixel de la CCD). L'ajustement donne deux coefficients : $I(\delta) = 1, 2 \ 10^7 \delta^2 + 8 \ 10^3$, ce qui donne une atténuation de $1,5 \times 10^3$, concordant avec l'ajustement du contraste en fonction de δ .

3.3.3 Analyse et interprétation des spectres

Statistiques sur les NBOs de Sigma-Aldrich

Les spectres de NBOs obtenus pendant ma thèse montrent une grande diversité de profils, plus ou moins symétriques. La figure 3.25 en donne un aperçu.



FIGURE 3.25 – Spectres de différents NBOs observés sur un substrat de silice amorphe.

Comme vu dans la section 3.2, dans un système parfait la signature spectrale détectée est proportionnelle à la partie imaginaire de la susceptibilité optique du nano-objet observé dans la tache de focalisation de l'objectif. Or, pour des NBOs de tailles de l'ordre de 40 nm, la section efficace d'extinction est quasi lorentzienne [105] :

$$\sigma_{ext}(\omega) = \Xi \frac{\Gamma/(2\pi)}{(\omega - \Omega_R)^2 + (\Gamma/2)^2}$$
(3.12)

où Ξ est un paramètre déterminant la section efficace maximale, Γ est la largeur à mi-hauteur, Ω_R la pulsation de la résonance. Dans notre cas, $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$ du fait de la petite taille des NBOs mais il est difficile de relier quantitativement σ_{ext} au contraste observé sur le détecteur car en pratique cela dépend de l'ouverture numérique de l'objectif, du diagramme d'émission du nano-objet (qui peut être modifié par le substrat), du milieu environnant le NBO et enfin cela dépend fortement de l'atténuation du laser. Toutefois il est possible de retirer quantitativement les paramètres Γ et Ω_R des spectres par un ajustement lorentzien. La figure 3.26 montre deux ajustements lorentziens de spectres d'extinction obtenus sur des NBOs déposés sur de la silice amorphe.





(a) Ajustement Lorentzien d'un spectre d'absorption normalisé (contraste maximum avant normalisation : 3,5%) d'un NBO par la formule 3.12. Les paramètres obtenus sont : $\Omega_R = 1,55$ eV et $\Gamma = 0,18$ eV.

(b) Ajustement Lorentzien d'un spectre d'absorption normalisé (contraste maximum avant normalisation : 7%) d'un NBO par la formule 3.12. Les paramètres obtenus sont : $\Omega_R = 1,50$ eV et $\Gamma = 0,10$ eV.

FIGURE 3.26 – Ajustement Lorentzien de spectres d'absorption de NBOs en réflexion sur de la silice amorphe.

En faisant une statistique de ces paramètres (voir figure 3.27) sur objets uniques, la dispersion en taille peut être comparée aux spécifications de Sigma-Aldrich. Les spécifications de Sigma Aldrich donnent (intervalle de confiance à 95%) :

-L = 38±4 nm

- D = 10±1 nm

Cela donne un rapport d'aspect variant entre 3,1 et 4,7 (valeurs maximales). Or l'énergie centrale de la résonance du plasmon de surface longitudinal est inversement proportionnelle au rapport d'aspect, ce qui nous donne une énergie centrale entre 1,4 eV et 1,7 eV [106]. La figure 3.27 montre les caractéristiques spectrales des NBOs étudiés sur un substrat de verre. Les mesures indiquent la présence d'objets plus proches de la sphère que ce que spécifie Sigma-Aldrich, avec des énergies de résonance allant jusqu'à 1,9 eV, mais les NBOs sont globalement proches d'un rapport d'aspect de l'ordre de 4.



(a) Histogramme de l'énergie centrale mesurée sur un échantillon de NBOs commerciaux de Sigma Aldrich.



(b) Histogramme de la largeur à mi-hauteur mesurée sur un échantillon de NBOs commerciaux de Sigma Aldrich. La largeur est obtenue par un ajustement lorentzien de la RPSL.

FIGURE 3.27 – Statistiques des NBOs de la solution commerciale de Sigma-Aldrich observés en extinction. Ces paramètres sont issus d'ajustements lorentziens du spectre d'extinction (voir explications dans le texte).

Conclusion

Le montage permet donc d'observer de l'extinction sur des NBOs avec un contraste variant de quelques pourcents à plusieurs dizaines de pourcents. Dans le cas de forts contrastes, il est possible que cela soit dû à un agrégat de NBOs, les images MEB ont montré que les NBOs avaient tendance à former des amas. Si les objets qui forment l'agrégat sont peu dispersés en taille et en forme et qu'ils sont à peu près alignés, il est difficile de les différencier d'un objet unique. Dans le cas d'un NBO unique, il est difficile de retirer une valeur quantitative de sa section efficace d'extinction, plusieurs paramètres étant inconnus : l'angle du NBO par rapport à l'axe du polariseur et η (voir sous-section 3.1.2). Mais des valeurs de sections efficaces sont données dans la littérature, et sont de l'ordre de quelques centaines de 10^{-12} cm². On peut donc tenter d'extrapoler le contraste possible pour les NTCs avec ce montage. Pour des nanotubes de carbone de chiralité (6,5), la section efficace d'extinction est 30 fois plus petite que celle des NBOs, le contraste prévu est donc très faible, de l'ordre de quelque 10^{-3} . C'est malheureusement de l'ordre de grandeur du bruit que l'on obtient sur les mesures d'extinction sur NBOs, principalement à cause des inhomogénéités du substrat et des variations de puissance du laser. L'observation de nanotube (6,5) n'est donc pas possible dans l'état actuel de tenue de polarisation du système. La prochaine section montre néanmoins les résultats obtenus sur des NTCs plus gros, dont l'observation est possible du fait de la relation entre section efficace d'absorption et diamètre : $\sigma \propto d^2$. Les NTCs trois fois plus large sont donc neuf fois plus visibles, ce qui les fait sortir du bruit.

3.4 Absorption sur des nanotubes de carbone

L'absorption sur les nanotubes de carbone est motivée par la possibilité d'observer leurs états d'énergie intrinsèques, et non pas seulement les états de plus basse énergie (souvent liées à des défauts ou à l'environnement) comme en photoluminescence. L'absorption en lumière blanche est le moyen le plus rapide et le plus complet d'obtenir un spectre sur une gamme d'énergie importante avec une très bonne résolution spectrale. Elle donne accès aux énergies de transitions excitoniques. Cette section présente les résultats obtenus sur différents échantillons de nanotubes de carbone longs obtenus par croissance en phase gazeuse. Les différents échantillons et leur dénomination sont présentés dans le tableau suivant.

Nom de	Provenance	Substrats	Diamètres typiques
l'échan-			
tillon			
F440	Équipe de V.	Fine (90nm) épaisseur	$1\mathrm{nm}$ à $3\mathrm{nm}$
	Jourdain, du	d'oxyde de silicium	
	L2C à	(SiO_2) sur un substrat	
	Montpellier	de silicium cristallin.	
C59	Échantillon	Oxyde de silicium	Nanotube multi-parois
	produit par J.	amorphe (SiO_2) .	et nanotubes de
	Palomo à l'ENS		diamètre $2\mathrm{nm}$ à $4\mathrm{nm}$

TABLE 3.2 – Tableau récapitulatif des échantillons utilisés pour la spectroscopie d'absorption au cours de ma thèse. L'échantillon F440 nous a été fourni par l'équipe de Vincent Jourdain, du Laboratoire Charles Coulomb, tandis que l'échantillon C59 a été produit au département de physique de l'ENS par J. Palomo.

3.4.1 Nanotube de carbone versus nanoparticule d'or

Les nanotubes de carbone, de la même manière que les NBOs, polarisent fortement la lumière diffusée dans la direction de leur grand axe. On peut donc s'attendre à ce que la réponse en polarisation d'un nanotube de carbone dans le montage d'absorption soit identique à celle des NBOs. La technique expérimentale sera donc la même.

Rapport d'aspect et sections efficaces

Les NBOs sont plus petits que les NTCs (quelques dizaines de nanomètres contre plusieurs centaines, voir plusieurs microns). En suivant le modèle de la sous-section 3.2.1, l'ouverture numérique effective qui maximisera le contraste ne sera donc pas la même *a priori* pour les nanotubes de carbone. Une ouverture numérique plus petite, et donc une tache de focalisation plus grande sera en partie compensée par la longueur du nanotube. La figure 3.28 montre un schéma simple pour visualiser la

différence de dimension des objets et surtout la proportion de la tache de focalisation qu'ils occupent.



FIGURE 3.28 – Comparaison des rapports d'aspect et de la longueur des nano-objets étudiés. Les nanotubes de carbone sont plus fins que les nano-bâtonnets d'or mais ils peuvent être aussi beaucoup plus longs.

La longueur des nanotubes de carbone, lorsqu'elle dépasse le diamètre de la tache de focalisation, est un avantage pour la conservation de la polarisation dans la mesure où l'on pourra utiliser un faisceau excitateur moins bien focalisé, donc moins sujet à la dépolarisation dans l'objectif de microscope. Toutefois les nanotubes de carbone ont des sections efficaces extrêmement faibles, typiquement dix fois plus faibles pour un nanotube de 1 µm de long et 3 nm de diamètre que pour un NBO de 40 nm [70].

Spectres d'absorption

La réponse spectrale des nanotubes de carbone est plus complexe que celle des NBOs. Ceux-ci ne possèdent qu'une résonance (la RPSL) dans la gamme d'énergie allant de 1,3 eV à 2,3 eV (voir figure 3.30) tandis qu'un nanotube de carbone, même mono-paroi et individuel, peut présenter deux ou trois résonances dans la même gamme d'énergie (voir figure 3.29).

élément sous droit, diffusion non autorisée	élément sous droit,
FIGURE 3.29 – Spectre de diffusion Rayleigh d'un na-	diffusion non autorisée
notube semi-conducteur (à gauche) et d'un nanotube	FIGURE 3.30 – Spectre
métallique (à droite). Les profils et les énergies de tran-	d'absorption en transmis-
sition sont très variables d'une chiralité à l'autre. Tiré	sion de différents NBOs de
de [97]	rapport d'aspect variable.
	Tiré de [93]

De plus, la diversité des objets sur un échantillon de nanotubes issus de croissance CVD est bien plus grande que la diversité des NBOs commerciaux utilisés dans la première partie du chapitre. Dans mon cas, les croissances ne sont *a priori* pas très sélectives. Les nanotubes de l'échantillon F440 ont un diamètre assez gros (de l'ordre de 2 nm, mais peut-être parfois beaucoup plus). L'échantillon C59 produit des nanotubes dont le diamètre est de l'ordre de 3 nm, mais avec une proportion de multi-parois importante (1/2 typiquement). Des fagots de nanotubes sont également présents. La probabilité d'observer un nanotube individuel mono-parois n'est pas très élevée sur l'échantillon C59, un peu plus sur l'échantillon F440, mais toujours avec des diamètres assez larges, ce qui situe la transition S₁₁ en dessous de la gamme de détectivité de notre capteur à base de silicium. Sans information complémentaire, il paraît donc très difficile d'assigner une chiralité à partir de l'observation de spectres de résonances de transitions excitoniques d'ordre élevé. Mais ces nanotubes ont l'avantage d'être très longs : leur forme est différentiable des pollutions sur des images même bruitées. Ils sont donc utiles pour tenter de caractériser la sensibilité de notre dispositif en étant sûr de regarder des NTCs. De plus, comparé aux (6,5) qui font l'objet du chapitre 4, ces nanotubes possèdent des S_{33} et S_{44} dans la gamme de notre caméra où le rapport signal sur bruit est le meilleur.

3.4.2 Nanotubes de Montpellier

Échantillon

L'échantillon fourni par l'équipe de Vincent Jourdain du L2C à Montpellier est un échantillon de croissance CVD (voir chapitre 2) qui produit de très longs nanotubes (jusqu'à 1 mm). Les nanotubes produits par ce type de croissance sont relativement larges, de l'ordre de 1 à 3 nm *a priori*. Le substrat est constitué d'une couche de SiO₂ sur du Si.

Caractérisation des nanotubes par d'autres méthodes

Il est possible de caractériser les nanotubes de carbone par d'autres méthodes que l'absorption directe. J'ai réalisé des mesures de caractérisation préliminaires pour tenter d'obtenir une statistique des diamètres. Les mesures ont été réalisées à la fois sur un dispositif de spectroscopie Raman et sur un microscope à force atomique. Le diamètre moyen sur 13 nanotubes mesurés est de 2 nm, avec des occurrences allant de 1 nm à 4 nm. Certaines occurrences jugées comme fagots de NTCs probables ont été retirées de la statistique (diamètre supérieur à 5 nm en mesure AFM).

3.4.3 Imagerie d'absorption sur nanotube de carbone en réflexion

Bien que possible [85], l'observation de NTCs individuels sans polariseur nécessite un dispositif à très grande ouverture numérique peu compatible avec notre volonté d'aller à basse température. Mais avec la technique de microscopie polarisée, il est possible de faire ressortir le signal d'un nanotube par rapport au fond, et ainsi observer directement un nanotube *in situ* sur un échantillon avec un éclairage en champ large [42]. Le montage optique permettant l'observation en champ large de nanotubes au microscope est assez simple, il est similaire au montage présenté sur la figure 3.12 à une différence près : l'ajout d'une lentille devant le polariseur permet d'obtenir un faisceau de très petit diamètre sur la pupille d'entrée de l'objectif de microscope. La focalisation de l'objectif s'en trouve très fortement réduite, et la zone éclairée est ainsi bien plus grande. La figure 3.31 montre un exemple d'imagerie de nanotube. Le contraste y est très important (>10%), ce qui indique probablement la présence d'un fagot de nanotubes agrégés. La figure 3.32 montre le schéma du montage optique correspondant.



FIGURE 3.31 – Image optique d'un nanotube de carbone (le nanotube 2) *in situ* issu d'une croissance CVD réalisée à Montpellier au laboratoire Charles Coulomb dans l'équipe de Vincent Jourdain.



FIGURE 3.32 – Schéma du montage optique permettant d'obtenir des images optiques de nanotubes de carbone sur des substrats réfléchissants. Deux éléments diffèrent du montage de spectroscopie. Une lentille achromatique de longue focale (400 mm) est placée en amont du polariseur pour réduire l'ouverture numérique effective de l'objectif de microscope et ainsi éclairer en champ large. Le chemin de la collection est également modifié pour envoyer l'image sur une webcam (ThorCan DC1545).

L'imagerie d'absorption ne donne pas d'information spectroscopique, en dehors du fait que les tubes observables par cette méthode présentent une résonance dans la gamme de détection de la caméra. Cela permet par contre d'avoir une information précise sur la position des nanotubes, et surtout leur courbure locale. La courbure locale est d'intérêt pour la spectroscopie. Pour rappel, la formule 3.8 montrait la dépendance du contraste en fonction de l'angle formé par le dipôle (ici la courbure locale du nanotube) par rapport aux axes des polariseurs. La figure 3.31 illustre bien cet effet : les zones du nanotube où le contraste est le plus intense sont celles où l'axe local du nanotube s'approche de $\pm 45^{\circ}$. Au contraire les zones les moins contrastées sont celles où l'axe du nanotube est proche d'un des deux axes de polarisation (vertical ou horizontal) : 0° ou 90°. L'image obtenue en éclairant en champ large montre également des inversions du contraste. Le contraste montre une symétrie horizontale et une symétrie verticale, ce qui correspond aux deux axes des polariseurs. En effet lorsque l'angle de la courbure locale du nanotube « traverse » l'axe $\theta = 0^{\circ}$ ou $\theta = 90^{\circ}$. Cela permet de vérifier la formule 3.8, qui prédit une évolution en $\cos \theta \sin \theta$, où θ est l'angle du nanotube par rapport à l'axe de l'un des polariseurs. Dans le cas des NBOs, cet angle est inconnu *a priori*, tandis que dans le cas des NTC il peut être connu si le NTC est suffisamment long (> diamètre de la tache focale). Dans le cas particulier du NTC présenté sur la figure 3.31, le nanotube fait une boucle complète, nous donnant ainsi accès à tous les angles possibles pour l'axe local du nanotube. Le contraste observé comparé au fond proche est relevé en différents endroits du nanotube, et l'angle local est calculé en prenant la tangente en ce point. L'ensemble contraste/angle est présenté sur la figure 3.33.



FIGURE 3.33 – Ronds noirs : contraste en fonction de l'angle (θ) du NTC 2 par rapport au polariseur. Courbe rouge : ajustement par $C_0 \sin(2(\theta - \theta_0))$ (voir formule 3.8) avec $C_0 = 0, 31$ et $\theta_0 = 3^\circ$. Voir le texte pour plus de détail. Ces données sont extraites de l'image du NTC de la figure 3.31 (nanotube 2).

Le contraste observé en imagerie en fonction de l'angle local du nanotube est ajusté par une sinusoïde avec deux paramètres d'ajustement : le contraste C_0 qui est le contraste maximal et θ_0 un décalage au 0. Ce θ_0 prend en compte le fait que le polariseur n'est pas tout à fait en position verticale. Ce décalage est une conséquence de la procédure d'alignement du polariseur décrite dans la sous-section 3.2.3 : l'axe du polariseur est optimisé pour minimiser la dépolarisation à travers les optiques entre polariseur et analyseur croisés. Finalement, l'imagerie d'absorption nous permet de connaître précisément la position des nanotubes ainsi que leur courbure locale. Ces deux informations sont ensuite utilisées pour réaliser de la spectroscopie d'absorption en des endroits choisis des nanotubes observés en imagerie. Le choix est généralement guidé par l'absence de grosse pollution à proximité immédiate du nanotube, ainsi qu'un angle propice à l'observation d'un contraste élevé. Il est utile de noter que ces observations sont relativement rapides en imagerie, et qu'il est donc possible de s'en servir comme d'un outil de caractérisation rapide d'échantillons de croissance de nanotubes.

3.4.4 Spectroscopie d'absorption sur nanotube de carbone

Le montage expérimental est modifié pour permettre non plus de faire de l'imagerie in situ mais de la spectroscopie d'absorption. La lentille de réduction de l'ouverture numérique effective est enlevée pour retrouver une focalisation du faisceau laser sur une tache de l'ordre de quelques micromètres. Comme vu avec les mesures sur les NBOs, la mesure d'absorption se fait en comparant l'intensité collectée avec et sans la présence de l'objet. La sous-section précédente a montré que pour des nanotubes de gros diamètre (a priori de quelques nanomètres), le rapport signal sur bruit est très bon lorsque l'on éclaire en champ large. Le but est maintenant d'obtenir des spectres d'absorption avec un rapport signal sur bruit permettant de distinguer les éventuelles résonances excitoniques des nanotubes observés. Cette expérience est inspirée du travail de K. Liu *et al.*, dont un apercu de ses résultats sont reproduits sur les figures 3.34 et 3.35. Ses travaux ont montré la faisabilité de la spectroscopie d'absorption en réflexion et en transmission (tubes suspendus) sur des nanotubes de carbone individuels sans technique de modulation/démodulation rapide (comme dans les travaux de L. Oudjedi *et al.* [91] par exemple) [42, 70], Un spectre typique de nanotube observé en transmission est visible sur la figure 3.34. On peut y observer deux résonances bien marquées et une inversion du contraste lorsque l'angle δ de l'analyseur passe de -0.04 rad à 0.04 rad.

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 3.34 – Spectres d'absorption d'un nanotube de carbone (24,24). Les nanotubes sont suspendus entre des parois et la mesure est réalisée en transmission. Adapté de [70]. On peut noter que le contraste est faible, seulement 2.10^{-3} , mais que le bruit sur la mesure est extrêmement bas, moins que 1.10^{-4} , ce qui est de l'ordre de 50 fois mieux que sur notre système.

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 3.35 – Largeur à mi-hauteur mesurée en absorption en fonction de l'énergie centrale de la transition excitonique pour une grande variété de chiralités. Adapté de [70]. Les résultats de K. Liu seront le point de référence pour la comparaison des spectres obtenus sur notre montage d'absorption. La figure 3.35 montre la largeur des bandes d'absorption mesurées pour différentes chiralités en fonction de l'énergie de la transition. Une tendance linéaire se dégage et donne une largeur de l'ordre de 4% fois l'énergie centrale. Cette valeur sera utilisée pour comparer à nos valeurs de largeur de résonance.

Spectres de nanotubes de carbone repérés en imagerie

L'échantillon présente différents types d'objets. Certains sont très visibles, comme celui montré par la figure 3.31, et cela nous incite à les considérer comme des fagots de nanotubes plutôt que des nanotubes individuels pour lesquels le contraste attendu est plus faible. La spectroscopie d'absorption s'obtient en réalisant deux mesures : l'une est faite sur l'objet considéré tandis que l'autre est faite dans l'environnement proche de l'objet. Le but est d'obtenir une approximation du signal que l'on obtiendrait si l'on éclairait l'endroit où est déposé l'objet sans que celui-ci soit présent (voir sous-section 3.3.2 pour plus de détail). Pour les mesures sur NBOs, la référence était généralement prise en faisant une moyenne des points sur un cercle autour de la position du NBO. Dans le cas des nanotubes, la référence est prise en deux points symétriques de part et d'autre de l'axe du nanotube.





FIGURE 3.36 – Mesures de spectroscopie du nanotube 2 en réflexion sur l'échantillon. En bleu la référence, obtenue à côté du nanotube. En rouge le signal obtenu en étant focalisé sur le NTC. En gris les lignes correspondant au maxima du spectre d'absorption de la figure de droite.

FIGURE 3.37 – Contraste d'absorption du nanotube 2 en fonction de l'énergie obtenu par division des spectres de la figure de gauche. Les lignes grisées sont des repères des maxima du spectre. Ces lignes sont reportées sur la figure de gauche.

On observe sur la figure 3.37 que tout comme dans la mesure d'imagerie d'absorption, le contraste est très important, de l'ordre de plusieurs dizaines de pourcents dans la partie résonnante du spectre. Ce contraste parait peu compatible avec un nanotube de carbone individuel. D'autre part, la largeur de la résonance est bien supérieure à la centaine de meV, ce qui est incompatible avec les résultats de K. Liu.

Il est possible d'explorer le spectre de ce nanotube en plusieurs endroits de la boucle, pour explorer l'évolution du contraste en fonction de l'angle du nanotube par rapport à la polarisation. La mesure est identique à celle faite en imagerie et est présentée sur la figure 3.33, à ceci près que cette fois-ci le contenu spectral du contraste est accessible. L'inversion du contraste en fonction de l'angle local de l'axe du nanotube n'est plus aussi claire qu'en imagerie. Il y a donc des effets qui viennent modifier le contraste observé entre ces deux montages. La figure 3.38 montre l'évolution du contraste en fonction de l'angle θ du nanotube. Un ajustement par deux termes, l'un en $\sin(2\theta)$ et l'autre en $\sin^2(2\theta)$ montre que le terme au carré (terme de diffusion pure) n'est plus du tout négligeable. Or le rapport entre le terme de diffusion et d'extinction ne dépend pas de la tache de focalisation. En écrivant les deux termes de l'équation 3.8 :

$$C = C_{diff} + C_{ex} \propto \frac{|E_{diff}|^2}{\delta^2} + \frac{Im(\chi)}{\delta}$$

on voit que le terme de diffusion n'aura pas la même évolution en fonction de l'angle de l'analyseur δ . Le rapport de ces deux termes donne :

$$\frac{C_{ex}}{C_{diff}} \propto \frac{2\text{Re}(E_l E_{diff}^*)}{|E_{diff}|^2} \propto \frac{\delta \cdot \text{Im}(\chi)}{|\chi|^2}$$

On observe que la variable δ , l'angle de l'analyseur, est au numérateur. Or le δ peut varier d'une expérience à l'autre, le choix étant fait de façon arbitraire en supposant le δ optimal à partir des mesures réalisées lors de l'alignement. Il est donc possible que la différence observée entre les deux courbes de contraste en fonction de l'angle du nanotube soit due à l'angle de l'analyseur. Plus δ sera petit et plus le terme de diffusion pure sera visible.



FIGURE 3.38 – Évolution du contraste intégré en énergie en fonction de l'angle local du nanotube 2 (points noirs). En rouge, la courbe d'ajustement par la fonction $C = a \sin(2\theta) + b \sin^2(2\theta)$. Les paramètres trouvés pour ajuster le contraste sont a = -0, 22 et b = 0, 1.

Une mesure de microscopie de force atomique permet de vérifier l'hypothèse d'un fagot de nanotubes, qui explique le contraste très important et le spectre très large observés. La figure 3.39 montre le profil moyenné sur quelques micromètres du nanotube 2. La hauteur moyenne du nanotube est de 5 nm, ce qui pourrait indiquer un fagot de plusieurs NTCs. Pour observer en spectroscopie des NTCs individuels, nous avons utilisé une carte MEB réalisée par l'équipe de Montpellier sur l'échantillon F440. Cette carte permet de voir la position des NTCs par rapport à des repères, et certains NTCs visibles sur cette carte MEB ne sont pas visibles en imagerie. Nous nous sommes intéressés à ces NTCs car l'absence de contraste en imagerie suggère un diamètre plus petit, donc une probabilité de fagot plus faible.



FIGURE 3.39 – Profil de hauteur du nanotube 2 mesuré au microscope à force atomique. La hauteur maximale de 5 nm indique avec une très forte probabilité la présence d'un fagot de nanotubes.
Spectre de nanotube de carbone non visibles en imagerie

L'imagerie ne permet pas de voir tous les nanotubes. La limite vient surtout de l'inhomogénéité de l'éclairage avec le laser à travers le montage optique. De nombreuses figures d'interférence sont présentes et dégradent l'image observée sur la caméra. Les motifs d'interférences viennent surtout du polariseur, et un mouvement rapide de la lentille de focalisation qui permet d'éclairer l'échantillon (voir figure 3.32) en champ large brouille les interférences et augmente le contraste. Lorsque le montage est dans la configuration de spectroscopie, le chemin à travers le polariseur est le même quelque soit le point de l'échantillon observé. Le brouillage dû au polariseur en imagerie n'est donc pas présent dans les cartes obtenues par balayage. La figure 3.40 montre l'image obtenue en balayant la tache de focalisation du laser sur l'échantillon. On peut y observer un nanotube faisant plusieurs boucles. Or comme chaque point de ce balayage correspond à une mesure spectrale, il est possible, une fois la cartographie analysée, de remonter à des spectres d'absorption en divers endroits de la carte. Expérimentalement, la mesure est toujours conduite comme suit :

- 1. Les objets sont repérés grâce à une cartographie dont la résolution spatiale est plus petite ou de l'ordre du rayon de la tache de focalisation (~ $1 \,\mu$ m).
- 2. L'analyse des spectres obtenus pendant le balayage de l'échantillon permet de dessiner une carte de contraste sur laquelle il est possible de repérer une forme spécifique de tube.
- 3. Un spectre peut directement être obtenu grâce aux données du balayage. Les points bien choisis permettent de définir un spectre d'absorption (voir figures 3.40 et 3.41).
- 4. Le dispositif expérimental permet si besoin de revenir de façon reproductible sur un point de la zone balayée et de faire un spectre d'absorption en accumulant plusieurs mesures. Cela permet d'augmenter le rapport signal sur bruit qui peut être assez faible avec les données de la carte.

La cartographie permet aussi de vérifier si le spectre d'absorption d'un nanotube de carbone change le long de son axe. Cet aspect pourrait servir pour la caractérisation couplée à la croissance, certains nanotubes pouvant changer de chiralité au cours de la croissance ou s'agréger à d'autres nanotubes. Les figures 3.40 et 3.41 montrent le suivi et l'ajustement du spectre d'absorption d'un nanotube le long de son axe de croissance. Le bruit très important au delà de 2,2 eV correspond à l'atténuation très forte du laser d'excitation au dessus de 2 eV, majoritairement dû au traitement de surface des optiques qui permet d'avoir une meilleure transmission sur la gamme 1,13 eV à 1,91 eV (Traitement de surface « B » chez Thorlabs, qui correspond à 650 nm à 1100 nm) mais dégrade très fortement la transmission au dessus de 2 eV. Un filtrage spatial du laser blanc a également été implémenté pour rendre le faisceau monomode et améliorer la tenu de polarisation mais il réduit les composantes à haute énergie dans le spectre d'excitation.



FIGURE 3.40 – En gris : cartographie de contraste réalisée point par point avec le montage de spectroscopie d'absorption. En couleur : points utilisés pour réaliser des spectres. Le rond correspond au signal sur le nanotube tandis que les extrémités de la ligne de part et d'autre du point sont la référence. Les couleurs correspondent aux données sur la figure de droite. Remarque : le NTC, peu visible, fait plusieurs boucles dans la zone cartographiée, il y a donc plusieurs inversions de contraste.



FIGURE 3.41 – Spectre d'absorption (points) correspondant aux zones montrées sur la carte de la figure de gauche. Un ajustement lorentzien est réalisé pour chaque spectre expérimental et est montré en vert. Les spectres sont décalés verticalement pour un souci de lisibilité.

L'ajustement lorentzien permet de déterminer l'énergie centrale et la largeur de la raie. Pour le nanotube 15, présenté sur la figure 3.40, le spectre est similaire en différents endroits le long de son axe, et les paramètres obtenus par l'ajustement sont compatibles avec l'observation sur la carte d'un même objet. Les paramètres d'ajustement de ces trois positions sont montrés sur le tableau 3.3. La largeur à mi-hauteur permettant d'obtenir le meilleur ajustement pour chaque spectre est situé entre 138 meV et 205 meV, ce qui donne un rapport Γ sur E_0 de l'ordre de 0.08, soit 2 fois la valeur déterminée par K. Liu.

Position (repérée par la	Énergie centrale E_0 [eV]	Largeur Γ [meV]
couleur sur les figures 3.40		
et (3.41)		
Position 1 en rouge	$2,071 \pm 0,007$	205 ± 19
Position 2 en magenta	$2,065 \pm 0,007$	173 ± 19
Position 3 en bleu	$2,070 \pm 0,006$	138 ± 15

TABLE 3.3 – Paramètres des ajustements lorentziens réalisés sur les spectres d'absorption du nanotube 15 (voir figure 3.41).

Les paramètres d'énergie centrale sont très proches mais ceux de largeur à mi-hauteur sont plus dispersés. Les figure 3.42 et 3.43 montrent le résultat des ajustements obtenus sur les spectres le long de l'abscisse curviligne du nanotube. La dispersion des mesures est assez importante sur la largeur à mi-hauteur (Γ) (la déviation standard en largeur vaut ~ 40 meV pour une valeur moyenne de 188 meV).





FIGURE 3.42 – Énergies centrales E_0 obtenues par l'ajustement du signal le long du nanotube 15. La couleur code le contraste observé sur le spectre au point du nanotube où le spectre est construit.

FIGURE 3.43 – Largeurs Γ obtenues par l'ajustement du signal le long du nanotube 15. La couleur code le contraste observé sur le spectre au point du nanotube où le spectre est construit.

Premièrement, la largeur à mi-hauteur varie quasiment du simple au triple lorsque l'on change de zone. Si l'on suppose que le nanotube ne change pas le long de son axe, c'est-à-dire que sa chiralité et ses propriétés optiques restent inchangées, la variabilité de la mesure doit venir de la référence qui n'est pas constante. Cela peut venir de l'inhomogénéité de l'état de surface. Toutefois l'hypothèse la plus probable est que cela vienne du système 4f qui permet de balayer la surface sans bouger ni l'échantillon ni l'objectif. En effet ce système impose que le trajet optique soit différent en chaque point de l'échantillon, le balayage spatial du faisceau excitateur sur la surface correspondant à un balayage angulaire dans les optiques. La dépolarisation induite par les optiques peut donc être différente en chaque point du balayage.

Deuxièmement, le contraste est asymétrique, c'est-dire que le maximum de contraste n'est pas égale à l'opposé du minimum de contraste. Cela ce voit sur l'échelle de couleur qui varie de -0.1 à 0.3. La figure 3.44 montre l'évolution du

contraste en fonction de θ l'angle local du nanotube 15. On retrouve l'asymétrie présente sur la figure 3.38 qui correspondait au nanotube 2 sans qu'une explication claire puisse être avancée.



FIGURE 3.44 – Évolution du contraste en fonction de l'angle local du nanotube 15 (points noirs). En rouge, la courbe d'ajustement par la fonction $C = a \sin(2\theta) + b \sin^2(2\theta)$. Les paramètres trouvés pour ajuster le contraste sont $a = -8.5 \cdot 10^{-2}$ et $b = 2.7 \cdot 10^{-2}$.

Étude des spectres d'absorption et des biais possibles sur le montage d'absorption.

L'échantillon F440 a montré seulement des spectres d'absorption présentant des spectres très larges, alors que la statistique réalisée par microscopie à force atomique et par spectroscopie Raman montre que des nanotubes de petits diamètres compatibles avec des nanotubes individuels existent. Il est donc nécessaire d'essayer de comprendre l'origine des modifications systématiques des spectres d'absorption des objets observés avec notre montage. Les différentes sources de modifications du spectre que nous avons envisagées sont les suivantes :

- Modification du spectre par le système 4f : les références ne traversent pas les optiques avec le même angle que la mesure sur l'objet. Deux mesures sur un même NBO, l'une réalisée avec le système 4f et l'autre avec un piézoélectrique placé sous l'échantillon n'ont pas montré de différences notables.
- 2. Effet de champ local à la surface. La présence d'une couche de 90 nm de SiO_2 sur le substrat de silicium peut modifier le contraste via la modification du coefficient de réflexion.
- 3. Réponse des optiques en polarisation : le nanotube diffuse de la lumière polarisée selon son axe, différent de l'axe de la polarisation incidente dans la configuration optimale de $\theta_{tube} = \pm 45^{\circ}$. Les champs réfléchi et diffusé peuvent subir des coefficients de transmission différents.

Le séparateur de faisceau (utilisé en réflexion à l'aller et en transmission au retour) peut imprimer une distorsion spectrale au spectre du fait d'une différence de réponse entre polarisation dans le plan d'incidence (p) et orthogonal au plan d'incidence (s). Le séparateur de faisceau utilisé pendant les prises de données sur les NTCs est une lame épaisse BSW11 de Thorlabs. Elle possède des coefficients de transmission et de réflexion qui varient selon l'énergie et la polarisation. Nous avons examiné la possibilité que les résonances attribuées aux NTCs soient en partie dues à la différence de réponse en polarisation de la lame épaisse. On peut modéliser la modification du signal d'absorption observé sur le détecteur en utilisant les matrices de Jones du séparateur de faisceau et de l'analyseur. Prenons un système idéal en dehors des coefficients de réflexion et de transmission du séparateur de faisceau, les matrices de Jones s'écrivent (dans la base $\{\vec{h}, \vec{v}\}$ horizontale/verticale) :

$$\mathbf{E}_{i} = \begin{pmatrix} 0\\1 \end{pmatrix} \quad \chi_{\mathbf{m}} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \chi & \chi\\ \chi & \chi \end{pmatrix} \quad A = \begin{pmatrix} 1 & -\delta\\ -\delta & \delta^{2} \end{pmatrix} \quad T_{sf} = \begin{pmatrix} t_{p} & 0\\ 0 & t_{s} \end{pmatrix}$$

où E_i est le champ incident, $\chi_{\rm m}$ est la susceptibilité du NTC sous forme matricielle, A est la matrice de Jones de l'analyseur, T_{sf} la matrice de Jones du séparateur de faisceau en transmission et t_s et t_p les coefficients de transmission selon la polarisation s et p. On applique les matrices au champ incident, on se retrouve avec deux champs en sortie (champ réfléchi et champ du nanotube) à l'ordre le plus bas en δ :

$$E_r = T_{sf} \times E_i = \begin{pmatrix} -t_s \delta \\ t_s \delta^2 \end{pmatrix}$$
$$E_{NTC} = T_{sf} \times \chi_m \times E_i = \begin{pmatrix} t_p \chi \\ -\delta t_p \chi \end{pmatrix}$$

On fait interférer les termes : $I_{out} = |\mathbf{E}_r + \mathbf{E}_{NTC}|^2 = |\mathbf{E}_r|^2 + |\mathbf{E}_{NTC}|^2 + 2\mathrm{Re}(\mathbf{E}_r^h \cdot \mathbf{E}_{NTC}^{h*})$. Les composantes selon \vec{v} sont négligées dans le troisième terme et le terme qui donne le contraste d'absorption, il s'écrit :

$$\operatorname{Re}(\operatorname{E}_{r}^{x}\cdot\operatorname{E}_{NTC}^{x*})=-\delta t_{s}t_{p}\operatorname{Im}(\chi)$$

Le contraste s'écrit donc :

$$C \propto -\frac{\delta t_s t_p \chi}{t_s^2 \delta^2} = -\frac{t_p}{t_s} \cdot \frac{\text{Im}(\chi)}{\delta}$$

Au premier ordre, le contraste peut donc être modulé par le rapport des coefficients de transmission polarisés. On peut essayer de vérifier expérimentalement l'effet du séparateur de faisceau en mesurant le spectre d'absorption d'un même objet avec deux séparateurs de faisceau différents sur le trajet optique. Les figures 3.45 et 3.46montrent les spectres obtenus sur le nanotube 6 ainsi que le rapport entre t_p et t_s . Il n'y a pas de corrélations très visibles entre les deux courbes, ce qui veut dire que les variations de réponse en transmission du séparateur de faisceau ne sont pas la cause la plus importante de modification du spectre.



 $\begin{array}{c} 2 \\ 1.8 \\ 1.6 \\ 1.4 \\ 1.2 \\ 1 \end{array} \xrightarrow{f_{1}} 1.5 \\ 1.5 \\ 1.5 \\ 2 \\ 2.5 \\ \text{Énergie [eV]} \end{array}$

FIGURE 3.45 – Spectres d'absorption en fonction de l'énergie. Chaque couleur correspond à un angle déterminé par la tangente locale du nanotube 6. Le séparateur de faisceau utilisé pour cette mesure est la lame épaisse Thorlabs BSW11. Les spectres sont lissés pour faire ressortir les variations lentes du contraste.

FIGURE 3.46 – Rapport des coefficients de transmission en polarisation t_p et t_s en fonction de l'énergie de la lame épaisse Thorlabs BSW11. Tiré du site internet de Thorlabs.

La couche de SiO₂ présente sur l'échantillon F440 pourrait modifier les spectres mesurés. Pour s'affranchir de ces effets qui peuvent être assez compliqués à prendre en compte à cause des changements à la fois en intensité et en phase sur le champ du NTC et le champ réfléchi, nous avons réalisé des mesures sur un échantillon plus simple produit à l'ENS sur un substrat de SiO₂ amorphe.

3.4.5 Nanotubes de l'ENS

Les nanotubes obtenus par des croissances en phase gazeuse à l'ENS sont majoritairement des fagots ou des multi-parois. Mais ils sont sur un substrat de SiO_2 amorphes sans couche mince. Il est donc intéressant d'essayer d'observer des résonances, même de nanotubes non individuels pour comparer leur largeur à celles obtenues sur les nanotubes de l'échantillon F440. Les figures 3.47 et 3.48 montrent respectivement la cartographie de contraste et les spectres d'absorption réalisés sur deux NTCs de l'échantillon C59. Ces spectres semblent plus facilement interprétables car les résonances sont moins larges que sur l'échantillon F440. Mais l'échantillon est assez pauvre en NTCs et la plupart sont soit des fagots soit des multi-parois d'après des mesures de MET réalisées par José Palomo sur un autre échantillon issu d'une croissance identique.



FIGURE 3.47 – Cartographie de contraste d'une zone de l'échantillon C59. On peut observer deux NTCs très droits parallèles. Ces deux NTCs sont étudiés en spectroscopie d'absorption sur la figure 3.48.



FIGURE 3.48 – Spectres d'absorption des 2 NTCs repérés sur la carte de contraste de la figure 3.47. On peut observer sur le NTC 1 plusieurs résonances tandis que le NTC 2 n'en présente qu'une sur cette gamme d'énergie.

L'ajustement du NTC 1, visible sur la figure 3.49, donne trois lorentziennes dont les largeurs à mi-hauteur sont semblables et de l'ordre de 160 meV. Ces largeurs restent grandes par rapport aux valeurs rapportées par K. Liu mais sur des NTCs multi-parois ou en fagots les résonances peuvent être modifiées par l'interaction entre nanotubes et donc élargies.



FIGURE 3.49 – Ajustement du spectre du NTC 1 par trois lorentziennes de largeur à mi-hauteur $\Gamma \sim 160~{\rm meV}$

3.5 Conclusion

Ce chapitre présente l'étude en spectroscopie d'absorption de nanotubes de carbones et de nano-bâtonnets d'or par le biais d'un dispositif de microscopie en lumière polarisée. Ce dispositif a été monté entièrement au cours de ce travail dans le but d'observer les propriétés intrinsèques des transitions excitoniques des nanotubes de carbone individuels. Les résultats obtenus sur les nanotubes de gros diamètres et sur les nano-bâtonnets d'or ont montré que ce dispositif possède une sensibilité suffisante pour observer des objets de plusieurs nanomètres de diamètre. Les sections efficaces d'absorption des objets visibles sur ce dispositif sont de l'ordre de 1×10^{-10} cm². Pour pouvoir observer la S₁₁ des (6,5) à froid, le dispositif doit être amélioré pour augmenter la tenue de la polarisation. Des mesures d'absorption sur des (6,5) (préalablement repérés en photoluminescence sur le même dispositif) fournis par une collaboration n'ont pas donné de signal sortant du bruit malgré des temps d'acquisition de plusieurs dizaine de minutes. Le facteur le plus contraignant dans notre cas est l'objectif de microscope, qui doit nécessairement posséder une distance de travail supérieure à $\sim 2 \,\mathrm{mm}$ en prévision de mesures à basses températures. Cette condition incontournable nous empêche d'utiliser les objectifs prévus pour une meilleure conservation de la polarisation qui possèdent une distance de travail inadaptée. Le dispositif a toutefois montré la possibilité d'observer des NTCs issus de croissance réalisées au département de physique de l'ENS, ce qui pourra être un atout important pour l'amélioration du contrôle des paramètres de croissance.

DIFFUSION, LOCALISATION ET INTERACTION DES EXCITONS DANS LES NANOTUBES DE CARBONE À TEMPÉRATURE CRYOGÉNIQUE

Sommaire

4.1 Mie	cro-photoluminescence de NTCs à froid	
4.1.1	Photoluminescence typique de NTCs à froid 111	
4.1.2	Piégeage de l'exciton dans les NTCs 112	
4.1.3	Ajustement des ailes de phonons	
4.1.4	Repérage des NTCs 116	
4.1.5	Nanotubes de carbone dispersés par force de cisaillement 118	
4.1.6	Photoluminescence typique de nanotubes $(6,5)$ longs 119	
4.2 Ima	agerie hyper-spectrale super-résolue	
4.2.1	Imagerie hyper-spectrale	
4.2.2	Délimitation spectrale des raies d'émission 126	
4.2.3	Mesures de super-résolution	
4.2.4	Étude en polarisation des raies multiples	
4.3 Incertitudes sur la localisation des sites de piégeage 132		
4.3.1	Incertitude typique dans un cas idéal	
4.3.2	Diffusion spectrale et scintillement	
4.4 Mo	dèle de l'exciton piégé dans les NTCs à basse tem-	
pér	ature	
4.4.1	Statistique sur la distance moyenne	
4.4.2	Statistique sur l'énergie des puits	
4.4.3	Piégeage des excitons dans les NTCs à basse température 153	

4.5 Pho	toluminescence résolue en excitation
4.5.1	Principe de la photoluminescence résolue en excitation 158
4.5.2	PLE sur des NTCs individuels à froid 159
4.5.3	Résonances sur les états noirs
4.5.4	PLE quasi-résonante sur S_{11}
4.6 Diffusion spectrale et corrélations	
4.6.1	Anti-corrélation d'intensité
4.6.2	Corrélations spectrales

Introduction et état de l'art

L'exciton est une quasi-particule formée d'un électron et d'un trou liés via la force de Coulomb. De façon remarquable, l'énergie de liaison des excitons dans les NTCs est significative comparée à l'énergie de la bande interdite. De quelques meV dans les semi-conducteurs tels que GaAs [22], l'énergie de liaison, favorisée par un faible écrantage et un fort confinement, représente quelques centaines de meV dans les NTCs semi-conducteurs [20]. Les excitons sont donc des quasi-particules stables dans les NTCs, à basse température comme à température ambiante. Les propriétés optiques des NTCs sont donc gouvernées par la physique des excitons : leur création, leur diffusion et leur recombinaison. De nombreuses études se sont attachées à mesurer les propriétés des excitons dans les NTCs, comme leur temps de vie [41, 35, 107], leur diffusion [108, 26, 109, 110, 111, 112, 91, 113] et la saturation de la population des états excitoniques [29, 114]. Ces études réalisées à température ambiante nous donnent l'image d'un exciton mobile qui se meut dans un régime diffusif le long du nanotube et qui interagit avec quelques 2.10^4 atomes de carbone avant de se recombiner. Mais l'exploration ne se limite pas aux atomes de carbone du réseau cristallin du nanotube. La fonction d'onde de l'exciton n'est en effet pas totalement confinée dans le nanotube et une partie s'étend sur l'extérieur, rendant l'exciton très sensible à l'environnement diélectrique des nanotubes [115]. Cela explique l'effet drastique de l'environnement sur la photoluminescence des nanotubes. Des études ont notamment exploré la diffusion des excitons en introduisant des sites de recombinaison non-radiatifs de façon statistique sur des NTCs et ont corrélé le niveau de photoluminescence avec le nombre statistique de défauts induits dans les nanotubes [108, 116, 111]. Ces mesures expérimentales réalisées à température ambiante montraient d'une part la sensibilité des excitons à l'environnement, et d'autre part la longueur de diffusion, évaluée de 100 nm à 600 nm, et le coefficient de diffusion, de l'ordre de quelques $cm^2 s^{-1}$ en supposant un temps de vie de l'ordre de la centaine de picosecondes. Toutefois, ce modèle de l'exciton mobile explorant un grand nombre d'atomes de carbone par le biais d'un régime de diffusion de quelques dizaines de picosecondes doit être revisité à température cryogénique. En effet, des études ont suggéré un effet de piégeage efficace des excitons sur des sites de localisation le long de l'axe des NTCs à température cryogénique [117, 33, 118, 119, 34, 30, 120], et une autre étude suggère une évolution en \sqrt{T} de la longueur de diffusion [110]. L'étude publiée par

Mathias Hofmann *et al.* en 2016 propose comme origine de la localisation des puits de potentiel formés à la fois par des défauts non intentionnels dans la structure du nanotube mais aussi par l'interaction avec des objets environnants [30]. Ils évaluent la profondeur de ces puits à quelques dizaines de meV (observation similaire à celle réalisée en champ proche par C. Georgi *et al.* en 2010 [27]) et observent l'apparition de multi-pics d'émission dans les spectres de photoluminescence à basse température. Ils notent deux effets importants :

- 1. La répartition spatiale de la photoluminescence n'est plus uniforme à basse température et se concentre en plusieurs points des NTCs, de façon non contrôlée, interprétée comme des puits de potentiels non intentionnels.
- 2. L'énergie des raies de PL ne sont pas identiques d'un site d'émission à l'autre, ce qui corrobore le côté aléatoire et extrinsèque de la profondeur des puits de potentiel.

À température ambiante, la diffusion est interprétée comme une activation thermique qui permet aux excitons de sortir des puits de potentiel formés aléatoirement par l'interaction avec l'environnement. Une mesure de la longueur de localisation de l'exciton a par ailleurs été proposée par Fabien Vialla *et al.* en 2014 en utilisant la forme des spectres de photoluminescence de nanotubes de carbone individuels [34]. Cette longueur de localisation est variable et dépend des NTCs et de l'environnement. Les longueurs de localisation rapportées dans la littérature varient de 2 nm à 20 nm.

Ces études ont donc permis de déterminer la longueur de localisation de l'exciton à basse température, mais certains aspects restent encore incompris :

- les phénomènes mis en jeu lors de la création des excitons à haute énergie (excitation non-résonnante) et les mécanismes de piégeages ne sont pas bien définis.
- les éventuelles interactions excitons piégés/excitons piégés et excitons piégés/excitons non piégés.
- la longueur de diffusion des excitons à basse température.

La compréhension de ces interactions permettrait notamment de mieux comprendre le caractère d'émetteur de photon unique des NTCs à basse température observé par de nombreuses équipes [28, 121, 107, 37, 38]. L'observation de NTCs présentant de multiples raies d'émission par Théo Claude au LPA en 2016 a été le départ d'une étude se focalisant sur ces questions. La particularité de cette étude repose sur :

- 1. l'origine des échantillons [60], issus d'une collaboration avec le PCI, qui présentent de très nombreuses raies d'émission spectrales, indiquant une très forte concentration en pièges luminescents.
- 2. un montage d'imagerie hyper-spectrale associé à une technique de superrésolution de la localisation.

La PL de chaque raie d'émission aux seins de NTCs individuels a ainsi pu être attribuée spatialement à un site de localisation et ainsi remonter à la distribution des puits de potentiel des NTCs. La super-résolution est utilisée pour déterminer les positions des sites d'émission distants de moins que la limite de diffraction. Cette

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 4.1 – Tirée de [122]. En haut des spectres de photoluminescence réalisés à température cryogénique et sous champ magnétique intense. Chaque spectre correspond à une position du faisceau d'excitation différente sur le NTC. Au milieu la cartographie hyperspectrale de l'émission, les taches de couleur correspondant chacune à une des raies d'émission visibles sur les spectres. En bas, le modèle permettant d'expliquer l'observation de plusieurs raies d'émission à des énergies différentes.

mesure est inspirée du domaine de la biologie, où le suivi de molécules avec une précision nanométrique a permis de nombreuses avancées dans la compréhension des mécanismes de réaction [123]. La super-résolution a également été utilisée sur les NTCs en 2008 pour déterminer les sites de réactions avec l'environnement acide de NTCs déposés sur un substrat [124]. Mais la différence majeure entre la super-résolution usuelle et la super-résolution mise en œuvre dans notre montage expérimentale réside dans l'ajout d'une dimension spectrale. En effet, le but de l'expérience étant de séparer spatialement les différents sites d'émission en se basant sur la différence d'énergie d'émission, il est nécessaire de conserver l'information spectrale lors de la mesure de localisation. L'imagerie hyperspectrale couplée à des balayages spatiaux a été utilisée sur des NTCs individuels à froid en 2014 [122]. L'étude portait sur l'apparition de multiples raies localisées spatialement en des endroits différents d'un NTC individuel à 4,2K sous l'effet d'un champ magnétique intense. L'étude propose un modèle d'excitons localisés par des variations de potentiel mais dont la photoluminescence est éteinte par des mécanismes de recombinaison non-radiative efficaces. La restauration de la luminescence de ces sites sous l'effet d'un champ magnétique serait due à l'exciton noir du centre de zone. La figure 4.1 est tirée de l'article publié en 2014 par J. A. Alexander-Webber et illustre leur travail. Ce modèle rejoint le modèle des excitons localisés par des pièges de potentiel proposé par d'autres équipes. La différence avec nos échantillons semblent venir de la proportion de pièges non-radiatifs, probablement bien plus faible dans notre cas.

La première partie présentera la photoluminescence des nanotubes de carbone à température cryogénique, puis les échantillons utilisés et leurs particularités et enfin la technique de caractérisation Raman. La deuxième partie présentera la technique de super-résolution couplée à l'information spectrale. La troisième partie présentera les résultats et leur interprétation dans le cadre d'un modèle de diffusionlocalisation à basse température. Enfin, deux dernières parties seront consacrées aux études de photoluminescence résolue en excitation et d'évolution temporelle de la photoluminescence.

4.1 Micro-photoluminescence de nanotubes de carbone à température cryogénique.

Cette section présente la photoluminescence de nanotubes de carbone individuels à froid dans notre dispositif expérimental de microscopie confocale. La forme spectrale de l'émission des NTCs sera discutée, ainsi que la nature des échantillons observés et leur originalité. Cette section présente également l'état de l'art des connaissances sur le comportement des excitons dans les NTCs à température cryogénique, et les modèles proposés dans la littérature pour expliquer les observations expérimentales.

4.1.1 Photoluminescence typique de nanotubes de carbone à froid

La photoluminescence des nanotubes de carbone correspond à l'émission de photons à une énergie plus basse que l'énergie des photons utilisés pour exciter le système. L'excitation non-résonnante des nanotubes de carbone (6,5) dans notre système se fait généralement avec un laser titane :saphir à 1,59 eV (780 nm, excitation non-résonnante) ou à 1,45 eV (856 nm, excitation résonnante assisté par un phonon optique). La puissance d'excitation est généralement conservée en dessous de 10 kW cm⁻², ce qui permet de travailler en dessous du régime de saturation [37], et le temps d'exposition nécessaire pour obtenir quelques milliers de coups sur la caméra silicium est généralement de l'ordre de la seconde. Une forme typique de PL de NTC à basse température (≤ 50 K) est présentée sur la figure 4.2.



FIGURE 4.2 – Spectre de photoluminescence typique d'un NTC (9,1) à froid (13 K). Spectre réalisé par Théo Claude sur des NTCs CoMoCAT commerciaux déposés sur une surface de mica. La largeur à mi-hauteur de ce NTC est de 0,77 meV, ce qui est similaire aux largeurs de raie observées sur les NTCs du PCI.

On peut observer une raie principale d'allure lorentzienne dont la largeur à mihauteur varie sur nos échantillons de 0,4 meV à 5 meV. Il y a également deux raies moins intenses de part et d'autre de la raie principale. Ces deux raies peuvent être interprétées comme une interaction de l'exciton avec les phonons acoustiques du NTC [125, 33, 34]. Une étude poussée de la forme des spectres, de la diversité des raies observées en photoluminescence et de l'origine de cette diversité a été réalisée par Fabien Vialla au LPA [34, 57]. De façon schématique, la figure 4.3 montre l'origine de l'allure spectrale des nanotubes et de la diversité des profils observables. La ligne à zéro phonon (ZPL en anglais pour zero phonon line) correspond à la transition excitonique pure. Les deux ailes de phonons, situées de part et d'autre de la raie principale, sont des transitions excitoniques assistées par un phonon. Dans le cas de l'aile rouge, un phonon est émis simultanément au photon lors de la recombinaison excitonique. Au contraire, dans le cas de l'aile bleue, un phonon est absorbé lors de la recombinaison. Le creux entre la ZPL et les ailes de phonon est attribué au gel de certains modes de vibration de basse fréquence, dû à un effet de contrainte mécanique du fait des interactions de Van der Waals entre le NTC et le substrat/matrice [34]. Il est important de noter que des NTCs issus d'une même synthèse déposés sur un substrat donné peuvent présenter des spectres de photoluminescence très variés d'un objet à l'autre du fait de la variété de couplage local à l'environnement et donc de la nature des modes vibrationnels gelés.



FIGURE 4.3 – Tirée de [57]. Représentation schématique du couplage g_q entre le système excitonique ($|e\rangle$, $|g\rangle$) et les phonon acoustiques ($|u_q\rangle$) produisant des états dits habillés. Les trois mécanismes d'émission radiative impliquant respectivement (a) aucun, (b) la création, (c) l'annihilation d'un phonon sont responsables des composantes centrale, rouge et bleue du spectre de PL. A basse température, l'aile bleue est moins intense que l'aile rouge car la probabilité de trouver un phonon dans le système est exponentiellement décroissante avec l'abaissement de la température (facteur de Bose-Einstein).

4.1.2 Piégeage de l'exciton dans les nanotubes de carbone

Un des résultats du modèle de l'exciton couplé aux phonons du nanotube est de montrer que l'exciton est nécessairement localisé spatialement le long du nanotube à basse température [33, 34]. Cette localisation est une caractéristique fondamentale pour les études de photoluminescence, car toutes les interactions de l'exciton avec d'autres particules sont très dépendantes de la longueur de localisation [109, 33, 119]. Leur émission n'est donc pas une émission typique d'un système 1D mais plutôt une émission d'un système 0D couplée à un bain de phonons 1D. Une des caractéristiques d'un émetteur 0D est l'émission de photons uniques. La démonstration du caractère uniques des photons émis par les NTCs à basse température a été réalisée pour la première fois en 2008 par A. Högele *et al.* [28]. Des mesures d'auto-corrélation ont également été réalisées dans l'équipe de Nano-Optique du LPA par Adrien Jeantet en 2016, et ont également montré une émission 0D sur des nanotubes issus de synthèse CoMoCAT [37], comme ceux étudiés dans cette thèse. Les travaux publiés par M. Hoffman *et al.* [30] montrent la transition entre comportement des excitons à température ambiante et comportement à 4 K. La figure 4.4 montre une partie des résultats mettant en évidence cette transition.

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 4.4 – Adaptée de [30]. (a) Mesure de topographie par microscopie à force atomique d'un nanotube long déposé sur un substrat. (b) Profil de hauteur du nanotube. (c,d,e) Localisation des excitons sur des sites de piégeages non intentionnels le long de l'axe du nanotube lorsque la température du système est progressivement abaissée : 295 K, 77 K et 4,2 K. (i,j,k) Énergie d'émission du nanotube en fonction de l'abscisse curviligne du nanotube. On remarque qu'à froid un même tube possède plusieurs raies d'émission à différentes énergies. Chaque raie est spatialement localisée le long de l'axe. La longueur de la barre d'échelle sur chaque figure est de 1 µm

La localisation se fait donc par des puits de potentiel le long de l'axe des nanotubes. L'origine de ces pièges a été explorée par plusieurs équipes et les publications associées montrent des origines diverses allant de la molécule adsorbée sur la surface [110, 126, 127], l'interaction avec le polymère [128, 34, 129], avec des charges piégées sur la surface de l'échantillon [124, 43], des défauts dans la maille cristalline du nanotube [130] ou encore des fonctionnalisations de la surface par des molécules [131, 132, 133, 134, 135]. Concernant cette dernière origine de piégeage, la fonctionnalisation intentionnelle de la surface des nanotubes pour stabiliser l'exciton est maintenant un champ actif de la recherche scientifique sur les source de photons uniques. La fonctionnalisation des NTC par des groupements éther ou époxy par exemple a montré la faisabilité de sources de photons uniques très robustes à température ambiante [132]. La figure 4.5 illustre de façon schématique les puits de potentiel créés par les défauts et les interactions avec l'environnement dans les NTCs. Les défauts non-intentionnels ont une profondeur typique de 10 meV à 30 meV [30, 27] tandis que les pièges obtenus par fonctionnalisation sont plus profonds, de l'ordre de 100 meV à 300 meV [131, 136, 137].

Nos échantillons de NTCs venant du PCI à Heidelberg présentent des pièges non-intentionnels. Ils ont un comportement en température similaires à ceux observés par Hofmann *et al.*. À T ≤ 50 K, la PL des NTCs (6,5) se décomposent en plusieurs

raies d'émission. Toutefois, la distance entre les sites de piégeage le long des NTCs semble plus faible dans notre cas, avec des multiples raies d'émission observables sur des nanotubes de 1 µm à 2 µm tandis que les NTCs de M. Hofman (cf figure 4.4) [30] présentent quelques raies pour une taille de ~ 10 µm. Cette différence est probablement due à la différence entre les deux méthodes utilisées pour obtenir les NTCs [138, 60], résultant en des densités et nature de défauts différentes.



FIGURE 4.5 – Représentation schématique des défauts ou interactions à l'origine du piégeage des excitons à basse (pour les défauts non-covalents) et haute (pour les défauts covalents) température. Les différentes origines sont des charges piégées dans le substrat, dans le polymère, des molécules d'eau adsorbée à la surface ou dans le NTC ou encore des liaisons covalentes, par exemple avec des oxygènes formant une fonction epoxy à la surface du NTC.

4.1.3 Ajustement des ailes de phonons

On veut déterminer la largeur des puits qui localisent les excitons le long des nanotubes de carbone. Pour avoir un ordre de grandeur, on utilise le modèle des ailes de phonons développé par Fabien Vialla, où l'exciton localisé sur une distance σ est couplé à un bain de phonons 1D. En pratique, il n'est pas nécessaire d'utiliser le modèle complet pour déterminer la longueur de localisation à partir des spectres de photoluminescence. L'ajustement de l'intensité I d'une portion de l'aile de phonon en fonction du désaccord par rapport à la ZPL nous donne accès à la longueur de localisation de l'exciton par la formule suivante déterminée par Yannick Chassagneux en analysant les résultats du modèle complet :

$$I(\Delta E) = I_0 \cdot \exp(-\frac{\Delta E}{0,75\hbar v_s/\sigma})$$
(4.1)

où v_s est la vitesse du son dans les nanotubes de carbone $(2 \times 10^4 \text{ m s}^{-1})$ et σ est la longueur de localisation de l'exciton, c'est-à-dire à peu près la zone sur laquelle est confiné l'exciton. Il se trouve que loin de la ZPL, la forme du spectre est approximativement exponentielle. Ce résultat a été obtenu de manière empirique en analysant les résultats du modèle complet. La figure 4.6 montre des spectres présentant des ailes de phonon issus d'une simulation réalisée par Yannick Chassagneux. On peut observer sur l'axe des ordonnées que la pente de l'aile de phonon rouge possède toujours une zone où elle est ajustable par une exponentielle avec un coefficient de 0,75. Le coefficient 0,75 de la formule 4.1 est issu de cette observation qui permet de déterminer σ avec un ajustement plus simple que l'ajustement complet de la forme du spectre. La formule 4.1 ne fonctionne que sur l'aile rouge des spectres de PL.



FIGURE 4.6 – Origine de la formule 4.1 : les spectres en bleus représentent des simulations de spectres de PL de NTCs pour divers paramètres de largeur de confinement et de bande interdite de phonons (modes gelés). L'axe des abscisses est une énergie normalisée par rapport à la ZPL. Le facteur de normalisation est $\hbar v_s/\sigma$, ce qui permet de faire apparaître des pentes sur l'aile de phonon rouge dont le coefficient directeur est $\frac{1}{0.75}$.

La figure 4.7 montre l'ajustement de l'aile rouge d'une raie de PL du nanotube 14 par la formule 4.1. La valeur de σ qui donne le meilleur ajustement est de 4,4 ± 8 nm.

Rayon de Bohr	Longueur de	Longueur de	Rayon de la
de l'exciton	localisation	diffusion	tache d'Airy
$\sim 1 \mathrm{nm} [139, 109,$	$4\mathrm{nm}$ à $10\mathrm{nm}$	100 nm à	$0,85\mu{ m m}$
140]		$800\mathrm{nm}$ [116,	
		112, 108, 141]	

TABLE 4.1 – Grandeurs caractéristiques du rayon de l'exciton, de la longueur de localisation de l'exciton, de la longueur de diffusion de l'exciton ainsi que de la taille de la tache d'excitation.



FIGURE 4.7 – En noir : spectre de photoluminescence du nanotube de carbone 14 à basse température (12 K) excité à 1,59 eV. L'origine de l'axe des énergies est prise sur la ZPL du pic de photoluminescence. En rouge l'ajustement lorentzien de la ZPL, avec une largeur à mi-hauteur de 870 µeV. En bleu les données utilisées pour l'ajustement de l'exponentielle décroissante de l'aile de phonon (en magenta). L'ajustement de l'aile de phonon donne une longueur de localisation de l'ordre de 4 nm.

La longueur de localisation des excitons peut être comparée aux autres grandeurs caractéristiques du système. Le tableau 4.1 regroupe les différentes grandeurs liées à notre expérience. La longueur de localisation est très petite devant la taille de la tache de focalisation, ce qui valide notre hypothèse d'un émetteur ponctuel devant le faisceau d'excitation.

4.1.4 Repérage des nanotubes dans le dispositif de micro photoluminescence

Comme introduit dans le chapitre 2 sur les techniques expérimentales, le dispositif de micro-photoluminescence comporte deux moyens de mouvoir la tache de focalisation du laser sur la surface de l'échantillon, et donc de rechercher des nanotubes qui

photoluminescent. Les platines de translations piézo-électriques sont généralement utilisées pour atteindre grossièrement une zone de l'échantillon. Le miroir piloté est lui utilisé pour toutes les mesures en balavage. Expérimentalement, l'idéal sur ce type d'échantillon quasiment mono-chiral est de repérer tous les nanotubes d'une zone assez grande (par exemple $\sim 200 \,\mu\text{m}$ par $200 \,\mu\text{m}$) en spectroscopie Raman puis de les retrouver en photoluminescence grâce aux repères. En pratique ce n'est pas réellement possible à cause d'une incertitude supérieure à 200 µm sur le positionnement de la lentille demi-boule sur l'échantillon. En effet, une fois la lentille demi-boule plaquée contre la surface, la zone « explorable » est considérablement réduite, car les conditions pour que le trajet optique ne soit pas trop dégradé par la présence de la lentille implique de rester dans une zone de l'ordre de 100 µm à 200 µm autour de l'axe optique de la lentille demi-boule. C'est une condition contraignante, d'autant plus que la fixation ne permet pas d'ajuster la position de la lentille demi-boule de façon précise (voir la sous-section 2.2.2 pour une photo de la demi-boule fixée), mais la lentille représente un gain suffisant sur l'efficacité de collection pour compenser ce défaut de positionnement « aléatoire » sur la surface. La spectroscopie Raman peut être faite *a posteriori*, lorsque les expériences de PL sont terminées. Elle permet de voir tous les (6,5) et donc de vérifier qu'il n'y a pas de gros amas de NTC non luminescents à proximité des NTC étudiés en PL. Elle permet également de vérifier la présence du mode RBM à 310 cm⁻¹. La figure 4.8 montre l'accord spatial entre carte d'intensité du mode G⁺et carte de PL de la même zone de l'échantillon RAQ-Heidelberg-02 (RAQ pour Repères, Alumine, Quartz).



FIGURE 4.8 – Cartes de balayage réalisées en spectroscopie Raman (à gauche) et en PL (à droite). Ces cartes peuvent être comparées grâce à la présence des repères, partiellement visibles sur l'image optique en arrière plan. On observe les mêmes tubes des deux côtés avec une exception, invisible en spectroscopie Raman et marquée par le signe ?, qui peut être due à la polarisation du laser d'excitation Raman (polarisation horizontale).

4.1.5 Nanotubes de carbone dispersés par force de cisaillement

Les nanotubes étudiés ici ne sont pas dispersés avec la même technique que les NTC habituellement étudiés dans l'équipe. L'équipe de J. Zaumseil disperse les nanotubes issue de poudres commerciales de CoMoCAT avec un appareil industriel de « Shear Force Mixing », autrement dit un appareil permettant d'exercer de très grandes force de cisaillement dans un liquide. Pour arriver à obtenir des force de cisaillement suffisamment importantes pour séparer des NTC accolés entre eux, le liquide contenant la poudre circule dans des capillaires très fins. Le profil de vitesse du liquide dans le capillaire présente alors un très fort gradient et permet de décoller les tubes les uns des autres. La solution contient également un polymère, le PFO-BPy, qui vient enrober les NTC individuels et les empêchent de se ré-agglomérer en amas [142]. Deux effets importants résultent de l'utilisation d'un appareil à force de cisaillement plutôt qu'une pointe à ultrason :

1. Les nanotubes séparés par force de cisaillement sont plus longs que ceux séparés par ultrasons. En effet les forces de cisaillement apportent beaucoup moins d'énergie dans le système et la probabilité de briser les NTCs est moindre. 2. Il y a *a priori* moins de défauts créés dans la structure cristalline des nanotubes. Or certains défauts sont des sites de recombinaisons non radiatives pour les excitons, ce qui rend certains nanotubes non luminescents [26, 111, 143]. Réduire le nombre de défauts résulte en une proportion de NTC brillants plus grande dans le cas d'une dispersion par cisaillement, et donc un rendement quantique de PL plus élevé.

Ces deux points sont présentés dans les résultats de A. Graff [60], et adaptés sur la figure 4.9. Pour les NTC dispersés par force de cisaillement, la longueur moyenne est de 1,82 µm et leur rendement quantique de PL par unité de longueur est de l'ordre de 2,3% soit proche de deux fois le rendement quantique des NTC dispersés à la pointe à ultrasons. Les nanotubes déposés sur l'échantillon sont donc plus longs et ont moins de défauts que ceux étudiés précédemment dans l'équipe de Nano-Optique du LPA.

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 4.9 – Adapté de [60]. À gauche les histogrammes de longueur des NTC en fonction de la méthode utilisée pour les disperser. La technique utilisant les forces de cisaillement produit des tubes nettement plus longs que les autres techniques. À droite le rendement quantique de photoluminescence en fonction de la concentration en (6,5) pour les différentes techniques. La dispersion par cisaillement produit une solution dont le rendement quantique est plus important que pour les autres techniques de dispersion.

4.1.6 Photoluminescence typique de nanotubes (6,5) longs

Les spectres de photoluminescence sont mesurés grâce à un détecteur très bas bruit associé à un spectromètre à réseau. La plupart des mesures sont réalisées à froid. Le dispositif permet de descendre à 12 K avec une très bonne stabilité en température. La figure 4.10 montre deux exemples de spectres de PL pris sur l'échantillon RAQ-Heidelberg-01 et un spectre de PL d'un NTC typique des échantillons provenant de sources CoMoCAT commerciales utilisées au LPA. Les spectres de NTCs issus de la dispersion du PCI présentent tous de multiples raies d'émission, dont la plupart ne peuvent pas être attribuées à des ailes de phonon. Il semble donc y avoir plusieurs pics de photoluminescence au sein de NTC *a priori* individuels. L'individualité d'un (6,5) est difficile à prouver, mais les mesures Raman montrent des largeurs de raie RBM assez fines, de l'ordre de 6 cm⁻¹, ce qui est compatible avec des nanotubes individuels [144], et la densité de NTCs sur la surface de l'échantillon est suffisamment faible pour que la probabilité d'en trouver 2 collés soit petite.



FIGURE 4.10 – A et B : Spectres de PL de deux (6,5) obtenus dans des conditions expérimentales très similaires : excitation laser continue à 1,59 eV, densité de puissance d'excitation de l'ordre de 5 kW cm⁻² et temps de pose de l'ordre de la seconde. C : Spectre de PL d'un (9,1) réalisé par Théo Claude sur un NTC CoMoCAT commercial.

4.2 Imagerie hyper-spectrale super-résolue de nanotubes de carbone individuels à froid

L'hypothèse proposée pour expliquer la présence de multiples raies d'émission est la présence de plusieurs sites de localisation au sein d'un même nanotube, comme déjà proposé dans l'article de M. Hofmann en 2016 sur la localisation des excitons (voir figure 4.4). Toutefois dans notre cas, les différents sites de localisation semblent très proches les uns des autres. Une tache de focalisation de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 0,7 µm permet d'exciter en moyenne 10 raies de photoluminescence. Ce qui nous donne potentiellement 10 sites de localisation dans une longueur aussi petite que 1 µm (dans l'hypothèse d'un tube droit, ce qui n'est toutefois pas forcément le cas). Cette section présente la mise en œuvre d'une technique de super-résolution (SR) permettant de conserver l'information spectrale.

Super-résolution d'objets ponctuels

Pour déterminer la position des pièges le long des NTCs, nous avons réalisé des mesures de SR. La SR permet, sous certaines conditions, de déterminer la position d'un objet avec une résolution bien supérieure au critère de Rayleigh en faisant son image sur un détecteur. Ces conditions sont :

- 1. l'objet doit pouvoir être considéré comme ponctuel devant la taille de la tache de diffraction.
- 2. l'expérimentateur doit connaître la forme de la fonction d'étalement du point (Point Spread Function en anglais, PSF).
- 3. la taille des pixels du détecteur doit être inférieure à la taille de la PSF (l'ajustement ne peut pas être réalisé sur un seul point).

Si ces trois conditions sont réunies, l'image de l'objet réalisée sur une caméra donne une tache dont la forme est directement la forme de la PSF. Cette tache peut donc être ajustée et le centre déterminé avec une incertitude qui dépend simplement du bruit sur les pixels du détecteur. La figure 4.11 illustre de façon très schématique ce principe de SR. L'image optique d'un objet de très petite taille est envoyée sur une matrice de pixels. Le système est conçu de sorte que l'image de l'objet s'étale sur plusieurs pixels. Cette tache est ajustée par la PSF et permet de recouvrer le centre de la tache qui correspond à la position de l'objet.

1 acquisition, N pixels de détection de la PL



FIGURE 4.11 – Schéma explicatif de la super-résolution d'un émetteur ponctuel. Un objet luminescent est imagé sur un détecteur. La forme de l'image est ajustée par la PSF dont le centre donne la position de l'objet avec une incertitude qui dépend essentiellement du rapport signal sur bruit.

On peut remarquer des points importants pour l'analyse du signal :

- la précision de la détection de sa position est relativement insensible aux variations temporelles de l'émission (la précision diminue néanmoins si le nombre de photons détectés chute drastiquement).
- la précision de la SR ne dépend que du bruit sur les pixels du détecteur, qui est généralement un bruit de grenaille.
- la SR est indépendante de la forme de l'excitation. L'expérimentateur doit seulement s'assurer que les photons formant l'image sur le détecteur viennent exclusivement de l'objet et pas de sources de pollution lumineuse à proximité de l'objet (ce qui implique également dans le cas de la PL non-résonnante de filtrer le laser d'excitation).

La figure 4.12 présente un exemple de SR utilisée pour localiser très précisément des boîtes quantiques sur un substrat. Les auteurs éclairent une surface de 50×50 μ m² à une énergie permettant d'exciter des boîtes quantiques de InAs/GaAs. Ils proposent un dispositif expérimental permettant de déterminer la position de ces boîtes quantique par rapport à des marques de repérages avec une incertitude de quelques nanomètres. Cette expérience correspond exactement aux critères énoncés précédemment : les boîtes quantique sont très petites devant la PSF, la PSF est connue et ajustée par une gaussienne, et la résolution du détecteur permet d'avoir une vingtaine de pixels dans la gaussienne. Cet exemple montre la possibilité de localiser des émetteurs dans un dispositif de PL à température cryogénique proche de notre propre dispositif.

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 4.12 - Adapté de [145]. A : image optique de la surface de l'échantillon. Les repères (bords + A1) sont visibles grâce à la réflexion de l'éclairage tandis que les boîtes quantiques sont visibles grâce à leur PL. B : profil de l'intensité de PL d'une boîte quantique en fonction de la position en x. En bleu les points expérimentaux et en rouge un ajustement par la PSF du système. C : sélection des différentes sous-zones qui feront l'objet d'un traitement en SR. On peut observer les taches de PL de trois boîtes quantique, qui donnent une idée de la forme de la PSF du système optique. D : Superposition de l'image optique et des positions des boîtes quantiques déterminées avec la SR (croix noires) avec une incertitude de l'ordre de quelques nanomètres.

Il présente tout de même un inconvénient majeur (pour nous) qui est que l'information spectrale (le spectre des boîtes) n'est pas accessible dans la mesure de SR. De plus, les émetteurs ne sont pas distant de moins que la tache d'émission, ce qui constitue une différence fondamentale avec nos échantillons. Prenons l'hypothèse d'un NTC présentant trois raies d'émission bien distinctes spectralement correspondant chacune à un site de localisation le long du NTC. Supposons une distance typique entre pièges plus proche voisins d'une centaine de nanomètres. On a trois objets considérés comme ponctuels dont les taches d'émission vont se recouvrir en grande partie. Il n'est alors plus possible d'ajuster l'image par la PSF. Une solution pour retrouver des conditions de SR usuelle serait de faire une séquence d'acquisition en filtrant spectralement une à une les raies d'émission (avec une filtre passe bande très sélectif par exemple). Les trois images auraient à nouveaux une forme identiques à la PSF mais avec des centres positionnés à trois positions différentes. Le problème de cette technique est que le changement de filtre induit une incertitude sur la position de la tache qui ne permet plus de se prononcer sur l'écart relatif de position entre les sites de localisation. En effet un filtre optique va toujours légèrement modifier le trajet optique jusqu'au détecteur et ainsi rendre la mesure de position non significative en relatif. Pour obtenir la localisation des différents sites d'émission d'un NTC, nous avons donc mis en œuvre une technique proche de la SR usuelle mais permettant de conserver l'information spectrale.

Super-résolution hyperspectrale

En comparaison d'un dispositif de SR classique, notre dispositif comporte un réseau de diffraction pour disperser l'émission des NTCs et un moyen de balayer spatialement la surface de l'échantillon. Le laser d'excitation est balayé sur la surface et un spectre de PL est mesuré en chaque point. Contrairement à la SR usuelle, la forme de la tache d'émission ne nous importe pas. C'est la forme de l'excitation multipliée par la forme de l'absorption qui va donner une tache ajustable par la PSF. Un biais de cette technique vient de la zone sur laquelle l'absorption a lieu, car pour pouvoir ajuster les taches de chaque raie par la PSF, il faut supposer que la zone d'absorption est très petite devant la taille de la PSF. Or il se trouve que l'absorption se fait dans des états à une énergie plus haute que S_{11} , sur des états *a priori* non localisés. Ce n'est qu'une fois que la relaxation vers le niveau S_{11} a eu lieu que la localisation apparaît. Le comportement de l'exciton entre l'état initial et l'état piégé pourrait donc avoir un impact important sur nos mesures et cet aspect sera discuté dans l'interprétation des résultats.

Dans l'hypothèse simple où l'intensité d'émission est directement proportionnelle à l'intensité d'excitation au niveau du site de localisation, la figure 4.13 schématise le principe de la SR hyperspectrale.

- 1. L'excitation balaye la surface de l'échantillon selon un quadrillage prédéfini.
- 2. En chaque point, le spectre de PL du NTC est mesuré.
- 3. L'intensité de PL de chaque raie est mesurée en sommant les pixels du détecteur sur lesquels s'étale la raie (typiquement une dizaine de pixels pour une raie de 2 meV avec un réseau de 300 traits/mm).
- 4. L'intensité de PL de la raie j en fonction de la position $I_j(x, y)$ est ajustée par la PSF.
- 5. Le centre de l'ajustement donne la position du site de localisation responsable de la raie d'émission j.

L'ajustement est réalisé sur toutes les raies et permet de remonter à la position de tous les sites d'émission.

4.2. IMAGERIE HYPER-SPECTRALE SUPER-RÉSOLUE



N acquisitions, 1^{*} pixel de détection de la PL

FIGURE 4.13 – Schéma explicatif de la technique de super-résolution mise en œuvre dans notre montage optique, voir texte.

4.2.1 Imagerie hyper-spectrale de la photoluminescence de nanotubes de carbone

Expérimentalement, les mesures de spectres de PL sont réalisées de façon synchronisée avec un balayage spatial de la zone d'intérêt par le faisceau d'excitation. La mesure est entièrement automatisée pour raccourcir la durée de l'expérience et ainsi limiter les effets de dérives spatiales. Le lecteur sera déjà familier avec le dispositif de balayage spatial constitué d'un miroir à angle pilotable et de deux lentilles achromatiques, évoqués dans le chapitre 2, et utilisés pour réaliser la carte de photoluminescence présentée sur la figure 4.8. La lecture optique intégrée dans le miroir pilotable permet en outre de prendre en compte l'écart systématique de position par rapport à la consigne. La figure 4.14 illustre ce « champ de déformation » de la consigne, probablement dû à l'amplificateur de tension du contrôleur et à la pesanteur qui s'applique différemment sur l'axe horizontal et l'axe vertical.

^{*} pixel équivalent en détection = somme des pixels de la CCD sur lesquels la raie d'émission est dispersée



FIGURE 4.14 – Champ de déformation de la position entre la consigne indiquée en bleue et la position réelle atteinte par la tache de focalisation en rouge.

Le repérage des NTCs s'effectue en déplaçant la tache d'excitation sur la surface de l'échantillon. L'acquisition de spectres ne peut se faire de manière continue, chaque mesure nécessite un temps de pose de l'ordre de la seconde. Le balayage est donc constitué d'un nombre N de points répartis sur une zone de l'échantillon avec un maillage dont le pas est un compromis entre résolution et temps d'expérience. Plus le pas entre chaque point de mesure est grand et plus l'expérience est rapide pour couvrir une surface donnée, mais la probabilité de manquer un NTC devient plus grande. La largeur à mi-hauteur de la tache d'excitation est de 0,69 µm, le pas présentant un bon compromis est du même ordre de grandeur. Les cartes typiques de repérages sont des cartes de $25 \times 25 \ \mu\text{m}^2$ avec un pas de 0,6 μm et un temps d'exposition de 2 s, soit un temps total de près d'une heure. Une fois le balayage terminé, les données spectrales de chaque point sont analysées pour trouver des signatures spectrales correspondant à des NTCs. Une carte spatiale de l'intensité intégrée de la PL est ainsi produite et permet de repérer les NTC, comme présenté sur la carte A de la figure 4.15. Le dispositif permet ensuite de revenir de façon reproductible sur les positions des NTC et un balayage avec un maillage plus fin est alors réalisé. En considérant une source d'émission ponctuelle (taille de la zone sur laquelle l'exciton est confinée très inférieure à la taille de la tache de focalisation), la taille de la tache d'émission en mode balayage est identique à la taille de la tache d'excitation. Pour discrétiser la tache d'émission en une dizaine de points, un pas de $50\,\mathrm{nm}$ à $100\,\mathrm{nm}$ est adopté, comme sur la carte B de la figure 4.15.

Une fois le balayage de SR réalisé, les données hyper-spectrales peuvent être analysées dans le but de remonter à la position centrale de la tache d'émission de chaque raie d'émission. La prochaine section traite de l'étape de délimitation spectrale des raies de luminescence, étape qui a une influence importante sur le résultat de la localisation des sites de piégeage.

4.2.2 Délimitation spectrale des raies d'émission

La première étape pour déterminer la position spatiale associée à une raie spectrale est de déterminer les limites spectrales de cette raie. C'est un point délicat qui sera discuté dans la partie traitant des incertitudes. En effet la délimitation entre deux raies spectrales proches n'est pas forcement très simple s'il y a un recouvrement entre les deux raies. La figure 4.16 montre deux exemples représentant un cas « simple » de délimitation et un cas « difficile » de délimitation. Dans la mesure du possible, nous analysons tous les nanotubes observés en PL, mais dans certains cas comme le cas de droite de la figure 4.16, il n'est pas possible de découpler les raies d'émissions, et le choix même de la limite des raies n'est pas évident. Dans ce cas là, la mesure de SR n'est généralement pas faite. On notera également qu'une autre méthode, qui consisterait à déterminer l'intensité des raies par un ajustement de leur profil, n'est pas très adaptée aux profils de luminescence des nanotubes qui possèdent des ailes de phonon de formes et d'intensités variables.



FIGURE 4.15 – Cartes d'intensité de PL intégrée sur la gamme d'énergie allant de 1,19 eV à 1,26 eV. A : Carte d'une surface de $12 \times 12 \text{ }\mu\text{m}^2$ montrant trois taches de PL dont la plus intense est encadrée en noir et est située autour de [X = -2.5, Y = -5]. B : Carte de la zone rouge de A avec un maillage spatial plus fin. C : vue en 3D projetée de B. Les échelles de couleur sont toutes linéaires avec le nombre de coups.



FIGURE 4.16 – Spectres de PL de deux nanotubes de l'échantillon RAQ-Heidelberg-02 présentant de multiples raies d'émission. À gauche sur le tube n°14 les raies sont facilement distinguables les unes des autres tandis qu'à droite sur le tube n°21 les profils se recouvrent. La délimitation des raies doit prendre en compte les ailes de phonons (PSB) qui peuvent être présentent de part et d'autre de la ZPL.

La figure 4.17 montre la délimitation des raies sur le tube n°2. Sur cet exemple, les ailes de phonon ne sont pas très marquées pour les raies rouge et violette, et indiscernable sur les raies bleue et verte. De plus, la raie bleue semble constituée de deux raies. Des vérifications *a posteriori* des résultats permettent généralement de trancher entre trois cas possibles pour expliquer deux raies spectralement proches :

- 1. Deux sites d'émissions émettent à une énergie très proche mais à une distance normalement séparable avec notre technique de SR.
- 2. Deux sites d'émission émettent à une énergie très proches et à une distance qui les rend indiscernables en SR.
- 3. Un seul site émet mais produit une raie non lorentzienne, par exemple à cause de sauts de l'énergie centrale de la raie sous l'effet d'un champ électrostatique fluctuant.

La vérification *a posteriori* permet généralement de voir lorsque nous sommes dans le cas n°1, car la gaussienne codant l'intensité de PL de la raie en fonction des coordonnées $\{x,y\}$ est alors plus large que pour les autres raies. Pour le différentiation entre cas n°2 et n°3, nous ne sommes pas en mesure de trancher. On peut émettre l'hypothèse qu'une mesure d'auto-corrélation d'intensité permettrait de se faire une idée, un site unique ne possédant *a priori* pas la même statistique d'émission que deux sites, mais ce type de mesure n'a pas encore été implémenté dans le dispositif.



 $\label{eq:Figure 4.17-Délimitation des pics sur les spectres de photoluminescence. La carte en couleur représente une partie (une ligne selon la direction horizontale) des spectres mis côte à côte d'un balayage spatial de la zone autour du nanotube$

4.2.3 Ajustement gaussien des taches d'émission : superrésolution

La SR consiste à dire qu'un émetteur peut être localisé non pas seulement par la zone qui caractérise son émission, mais également par la forme de la distribution spatiale de l'intensité. La forme de l'intensité d'émission est modélisée par une gaussienne bidimensionnelle, qui est en réalité une approximation de la fonction d'étalement du point du système optique. En effet, en considérant que l'objet est ponctuel devant la taille de la fonction d'étalement, l'image obtenue est identique à la fonction d'étalement. La sous-section 2.2.2 montrait le bon accord entre le profil d'intensité de la tache de focalisation et un ajustement gaussien de LMH 0,69 µm. Toutefois, les paramètres de la gaussienne issus de cet ajustement ne seront pas réinjectés directement comme paramètres de la gaussienne bidimensionnelle car la focalisation n'est pas immuable dans le dispositif expérimental. Les paramètres d'ajustement de largeur de la gaussienne γ_x et γ_y seront donc laissés libres dans les procédures d'ajustement (expérimentalement γ_x et γ_y ne sont pas tout à fait équivalents, la tache étant légèrement elliptique). La fonction d'ajustement est :

$$G(x,y) = G_0 \exp(-\frac{(x-x_0)^2}{2\gamma_x^2}) \exp(-\frac{(y-y_0)^2}{2\gamma_y^2})$$
(4.2)

avec x, y les coordonnées spatiales, G_0 le maximum de la gaussienne, γ_x et γ_y les largeurs de la gaussienne dans les directions x et y, et x_0 et y_0 les positions du centre de la gaussienne dans les directions x et y. Les paramètres déterminés par l'ajustement sont $\{G_0, x_0, y_0, \gamma_x, \gamma_y\}$.

La figure 4.18 montre l'ajustement pour une raie d'émission du nanotube n°2. Pour chaque raie, la modélisation gaussienne de l'émission renvoie la position d'un émetteur supposé ponctuel.



FIGURE 4.18 – Résultats de l'ajustement gaussien 2D de l'intensité d'émission de la deuxième raie d'émission délimitée dans la figure 4.17. Sont présentés ici les données expérimentales (en haut à gauche), l'ajustement gaussien bidimensionnel (en bas à gauche), le résidu en valeur absolue (en bas à droite) et l'aire de délimitation de la raie d'émission sur le spectre d'émission (en haut à droite).

La procédure d'ajustement est réalisée avec l'algorithme *nlinfit* de Matlab pour chaque raie de la figure 4.17. Le résultat sur les paramètres x_0 et y_0 (respectivement le centre de la gaussienne selon x et le centre selon y) sont reportés sur la figure 4.19, et montrent un écart de l'ordre de 50 nm à 200 nm entre les sites de piégeages voisins. Pour ce nanotube, les sites sont étalés surtout selon la direction x, avec une longueur totale de l'ordre de 500 nm. La mesure directe de la forme du nanotube sur le substrat nous est inaccessible, car la surface de cet échantillon est trop rugueuse (une rugosité inférieure au nanomètre est présente à l'achat, mais le dépôt de l'alumine puis de la solution qui contient un fort excès en PFO-Bpy rendent la surface plus rugueuse) pour permettre d'observer facilement les nanotubes au microscope à force atomique. Cependant, il est possible de remonter à l'orientation locale du nanotube en chaque point d'émission car les photons émis sont polarisés parallèlement à l'axe local du nanotube. La sous-section suivante présente l'analyse en polarisation de chacune des raies d'émission.



FIGURE 4.19 – Positions des centres d'émission de chaque raies spectrale. Le code couleur est identique à celui choisi sur les figures 4.17 et 4.18. Le nanotube représenté n'est pas à l'échelle et représente une possibilité de l'arrangement spatial d'un nanotube permettant d'expliquer la position des sites de piégeage. Le point d'interrogation signifie que l'on ne sait pas réellement si le nanotube possède cette forme.

4.2.4 Étude en polarisation des raies multiples

L'étude en polarisation de l'émission a plusieurs objectifs. Tout d'abord, comme indiqué dans la sous-section précédente c'est un moyen de connaître la direction locale de l'axe du nanotube. Mais c'est également un moyen de déceler la présence de multiples nanotubes. En effet, si deux tubes non parallèles forment un amas, la réponse en polarisation de l'émission (c'est également vrai en absorption) ne sera pas celle attendue pour un NTC unique. Les mesures de polarisation sont modélisées par la fonction suivante avec α l'axe de l'analyseur :

$$I(\alpha) = a\cos^2(\alpha - \alpha_0) + b\sin^2(\alpha - \alpha_0)$$

où *a* et *b* sont les poids selon les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe du nanotube, respectivement et α_0 est l'angle de l'axe du nanotube. Dans le cas d'un nanotube individuel, le rapport entre *a* et *b* peut être important [146, 147]. La figure 4.20 montre l'ajustement pour la raie n°2 du nanotube 2. On peut voir que l'angle local est de $-14^{\circ} \pm 3^{\circ}$, et que le rapport a/b vaut ≈ 34 , ce qui est compatible avec un nanotube individuel.



FIGURE 4.20 – Ajustement de l'intensité intégrée sur la raie d'émission n°2 (en vert sur les figures 4.17 et 4.18) de la mesure en polarisation. En noire les données expérimentales. En trait vert l'ajustement par la fonction $I(\alpha) = a \cos^2(\alpha - \alpha_0) + b \sin^2(\alpha - \alpha_0)$. En zone pleine verte la direction donnée par le paramètre α_0 et l'intervalle de confiance donné par Matlab. Les deux paramètres qui nous intéressent sont b et α_0 . Le paramètre b permet de déceler l'éventuelle présence d'un autre nanotube orienté différemment tandis que le paramètre α_0 nous donne l'orientation locale du nanotube à l'endroit du site de piégeage.

L'ajustement est réalisé pour chaque raie. L'incertitude indiquée est issue de l'intervalle de confiance à 95% de Matlab sur les paramètres d'ajustement. La figure 4.21 montre l'ajustement de chaque raie en polarisation avec le même code couleur que sur les figures précédentes. Cela nous permet de reporter l'axe local du nanotube sur chaque site de localisation, comme représenté sur la figure 4.22.



FIGURE 4.21 – Ajustement de l'intensité intégrée en fonction de la polarisation de chaque raie d'émission.



FIGURE 4.22 – Position et figure de polarisation de chaque site d'émission du nanotube n°2. Les couleurs sont celles utilisées sur le spectre de la figure 4.21. On peut voir que la polarisation présente un fort contraste dans chaque cas. Le NTC représenté en fond n'est pas à l'échelle (beaucoup plus large qu'un NTC) pour une question de visibilité et ne représente qu'une configuration possible.

Ce traitement du signal permet donc de remonter à la fois à la position spatiale de chaque raie d'émission, et donc de connaître la répartition spatiale des pièges le long des nanotubes, mais aussi de vérifier que le nanotube est individuel avec les mesures de polarisation. Il est toutefois important de connaître l'incertitude relative à ces mesures, notamment sur la position pour savoir si les distances mesurées entre pièges sont pertinentes. La section suivante traitera des incertitudes expérimentales associées aux mesures de SR et les différents effets y contribuant.

4.3 Incertitudes sur la localisation des sites de piégeage

Cette section a pour objectif de vérifier si les résultats obtenus en SR sont significatifs au vu de nos incertitudes expérimentales. Les incertitudes de localisation de la position des sites d'émission viennent de plusieurs sources. Il y a tout d'abord une incertitude liée à notre hypothèse de départ sur la forme de l'absorption. En effet, puisque l'ajustement des gaussiennes est réalisé sur les cartes de balayage de l'excitation, la position mesurée pour chaque raie est en réalité la position de la zone du NTC qui va contribuer à la PL de cette raie. Or, comme expliqué précédemment, si l'absorption n'a pas lieu au même endroit que l'émission, nous avons un biais sur la détection de la localisation. Cette erreur sera explorée plus loin dans le chapitre, car elle est intimement liée au modèle proposé pour décrire la dynamique des excitons dans les NTCs à froid.

Il y a ensuite des incertitudes liées à des erreurs systématiques. La première est la dérive de l'échantillon sous l'effet de mouvement mécanique. Le cryostat est stabilisé en température, ce qui limite en grande partie la dérive mécanique, mais la canne de transfert repose en partie sur le cryostat et induit des contraintes. La dérive dans notre dispositif peut toutefois être quasiment indécelable sur des temps de l'ordre de l'heure en jouant sur la canne de transfert pour minimiser les contraintes mécaniques qu'elle applique sur le cryostat.

La deuxième est le recouvrement spectrale entre les raies d'émission. Si deux sites de localisation distants l'un de l'autre émettent des photons à une énergie proche, le recouvrement spectral aura tendance à rapprocher les sites lors de l'ajustement spatial. Un moyen de limiter l'effet du recouvrement spectral est de pré-ajuster les données avec des raies d'émission de forme lorentziennes. L'ajustement simultané des deux raies permet de supprimer l'effet du recouvrement mais demande un temps de calcul bien plus grand et n'est pas adapté à toutes les formes de raies (aile de phonon).

Il y a enfin les incertitudes statistiques, qui viennent du bruit entre les acquisitions. Ce bruit a de multiples origines, et il a la particularité de dépendre énormément du NTC. En effet, les NTCs ont une statistique d'émission qui dépend de leur sensibilité à l'environnement. Certains sites de localisation sont plus au moins enrobés de PFO-BPy par exemple, ce qui conduit à une différence d'écrantage des charges extérieures au NTC. De façon générale, les NTCs ont une statistique d'émission super poissonienne. Les deux premières sous-sections traiteront de l'étude d'un cas idéal avec une distribution poissonienne de l'intensité dans le temps, puis d'un cas réel avec une distribution super poissonienne de l'intensité dans le temps.

4.3.1 Incertitude typique dans un cas idéal

Dans un cas idéal, le nombre de photons détectés dans chaque intervalle de temps correspondant à un point du balayage suit une distribution poissonienne. Soit un émetteur émettant en moyenne N photons sur l'intervalle de temps ΔT et possédant une statistique poissonienne. La probabilité d'observer k photons dans l'intervalle de temps ΔT est :

$$\mathcal{P}(k) = \frac{\mathbf{N}^k}{k!} e^{-\mathbf{N}}$$
La particularité de cette distribution est que son espérance est égale à sa variance. Cela signifie que l'écart type de la mesure est \sqrt{N} , d'où un rapport signal sur bruit qui évolue en $\frac{N}{\sqrt{N}} = \sqrt{N}$. La précision de la SR est de ce fait potentiellement illimitée, car l'augmentation du nombre de coups permet de diminuer le bruit relativement au signal. En faisant l'hypothèse d'un nombre de points (pixels) suffisant, l'incertitude sur l'ajustement d'une position d'une distribution spatiale gaussienne de l'intensité varie proportionnellement à $\frac{1}{\sqrt{N}}$ où N est le nombre total de photons détectés [148, 149, 150]. On peut voir les résultats comparés d'une expérience de super-résolution et de simulations de l'incertitude sur le pointé du centre de la tache sur la figure 4.23. Avec un nombre de photons total $N \sim 10^3$, l'incertitude est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 4.23 – Adapté de [149]. Les images montrent l'évolution du bruit sur la détection en fonction du nombre total N de photons détectés. La courbe représente l'incertitude sur la localisation selon l'axe horizontal en fonction du nombre total de photons N. Les points sont issus de mesures d'ajustement gaussien 2D sur des protéines fluorescentes, la courbe en pointillés est une simulation tandis que la courbe en trait plein est issue d'un modèle théorique. L'écart entre la prédiction et les données est expliqué par un problème sur la prise en compte du bruit électronique dans l'article. Le coefficient de la pente est toutefois le même pour les trois : -1/2. Ce qui confirme l'évolution de l'incertitude en $\frac{1}{\sqrt{N}}$.

La statistique poissonienne permet donc *a priori* d'arriver à la précision limite qui serait dans notre cas la longueur de localisation de l'exciton. Les expériences sont donc toujours réalisées avec un compromis entre avoir plus de coups dans la gaussienne et rester le plus proche possible d'un comportement poissonien. Les leviers sont la puissance d'excitation et le temps d'intégration. Diminuer la puissance d'excitation permet de limiter les évènements de diffusion spectrale et de scintillement tandis qu'augmenter le temps d'exposition permet d'avoir un meilleur rapport signal sur bruit. Le comportement non poissonien de l'émission est traité dans la section suivante.

4.3.2 Diffusion spectrale et scintillement : statistique d'émission Super-Poissonienne

Les nanotubes sont exclusivement constitués d'atomes de surface. Les excitons sont donc très sensibles à l'environnement électrostatique. Les deux phénomènes les plus couramment observés dans nos échantillons sont le clignotement et la diffusion spectrale, tous deux étant des variations temporelles de l'émission. Or la différence fondamentale de notre dispositif en termes de bruit sur les pixels par rapport à un dispositif de SR classique est justement le couplage entre temps et espace. Les variations temporelles de l'intensité d'émission peuvent être à l'origine d'un bruit non poissonien sur les pixels des cartes spatiales d'intensité.

Diffusion spectrale de l'émission

La diffusion spectrale regroupe tous les processus qui désignent une modification de l'énergie centrale ou de la forme de la raie d'émission. La diffusion spectrale est généralement causée par des charges photo-créées dans l'environnement proche du nanotube [43]. L'effet Stark associé décale alors les raies d'émission vers une énergie plus basse [24, 120]. De la même façon, lorsqu'une charge disparaît, la raie subit un décalage vers une énergie plus haute. Les échelles de temps caractéristiques de la diffusion spectrale ainsi que son amplitude sont dépendantes de l'expérience [151]. De facon générale, plus l'intensité du laser d'excitation est élevée et plus la diffusion spectrale est importante et fréquente [28, 121] (voir l'annexe B). La figure 4.24 illustre un processus de saut spectral de la raie n°1 (code couleur rouge) du NTC n°2. La raie d'émission se décale brusquement (en 1 à 2 secondes) de 2,4 meV, ce qui représente dans ce cas 1,5 fois la largeur à mi-hauteur du profil lorentzien de la raie avant le saut. La conséquence expérimentale d'un tel saut peut être une baisse d'intensité dans la carte de SR. En effet, si le saut est d'amplitude suffisamment grande pour que la raie sorte des bornes d'intégration de la PL définie dans la sous-section 4.2.2, l'intensité mesurée chute. Cet effet arrive à cause du couplage entre espace et temps dans notre expérience. Dans une expérience classique de SR, tous les pixels qui servent à l'ajustement sont pris sur le même intervalle de temps, découplant de fait les variations temporelles sur l'émission avec le bruit sur les pixels. Dans notre cas, c'est justement ce couplage qui va induire la grande majorité des erreurs de localisation. Le NTC n°2 montre dans les données expérimentales une baisse d'intensité forte sur un pixel proche du centre de la gaussienne, qui se retrouve dans les résidus de l'ajustement. Ce trou dans la carte d'intensité modifie la valeur du centre de l'ajustement, comme montré sur la figure 4.25. On peut y observer deux cartes d'intensité spatiale de la PL, obtenue avec deux délimitations spectrale de la raie n°1 différentes. Le profil 2D de l'intensité est ajusté avec la formule 4.2 pour chaque carte, et les résultats sont indiqués en rouge. Le fait de prendre en compte la diffusion spectrale change à la fois la taille et la position de la gaussienne à deux dimensions. Une trace temporelle de la PL est prise pour chaque NTC mesuré en SR pour pouvoir voir les éventuels sauts et tenter de les prendre en compte quand cela est possible. Il est parfois peu pertinent d'élargir la zone d'intégration d'une raie, par exemple si la raie subit des sauts spectraux qui la font se recouvrir avec une autre raie. Dans ce cas, la diffusion spectrale n'est pas prise en compte et génère une plus grande incertitude sur la position du site.

Au delà des incertitudes, on peut également se poser la question de la signification physique des sauts spectraux pour un site de localisation. En effet, l'hypothèse adoptée précédemment est que la diffusion spectrale ne change pas la position du site de localisation mais seulement l'énergie des niveaux du puits de potentiels, donc l'énergie d'émission de l'exciton piégé. Mais on peut imaginer des mécanismes où le saut spectral est une signature d'une reconfiguration locale du minimum de potentiel. Nos mesures ne nous permettent pas de savoir si la raie d'émission change de position lorsqu'elle saute spectralement. L'occurrence des raies présentant une diffusion spectrale en saut étant relativement faible dans nos données expérimentales, par simplicité nous resterons dans l'hypothèse d'une position spatiale inchangée.



FIGURE 4.24 – Trace temporelle de l'émission du NTC n°2. À gauche, une trace temporelle constituée de 500 acquisitions de 1 s chacune. L'axe des ordonnées correspond à l'axe du temps et chaque ligne est un spectre de PL obtenu par intégration d'une seconde. On observe des variations de position spectrale des raies à différentes échelles de temps et différentes amplitudes. À droite, un grossissement d'une zone de la trace temporelle de gauche. On peut observer la diffusion spectrale de la raie n°1 (code couleur rouge sur les figures de super-résolution) du NTC n°2. On peut voir un phénomène de saut spectral à l'échelle de la seconde mais dont l'état final est stable sur quelques dizaines de secondes. La trace temporelle de gauche permet de se rendre compte que la raie n°1 subit une dizaine de sauts en une dizaine de minutes.



FIGURE 4.25 – Exemple de l'effet de la diffusion spectrale sur les mesures de superrésolution. La raie n°1 du NTC n°2 diffuse avec une amplitude spectrale mesurée et présentée sur la figure 4.24. À gauche : la carte d'intensité de la raie n°1 lorsque les bornes d'intégration spectrale sont prises comme indiquées en trait rouge sur l'insert représentant une trace temporelle. La raie peut sauter en dehors de la zone mesurée lors du balayage. En trait pointillé rouge sur la carte d'intensité, le contour à 1 γ de la gaussienne d'ajustement obtenue avec cette mesure. Au milieu : la carte d'intensité de la même mesure mais avec des bornes différentes, comme indiquée sur l'insert . Cette fois-ci la diffusion spectrale est prise en compte. Le contour de l'ajustement est en trait plein rouge. L'écart sur les positions trouvées est représenté sur la figure de droite. Les valeurs des axes X et Y sont celles utilisées sur la figure 4.22. La position sans prise en compte de la diffusion spectrale est numérotée 1. La position de l'ajustement avec les bornes d'intégration élargies est numérotée 2. L'écart obtenu entre les deux ajustements est de 16 nm, soit 10% de la distance au plus proche voisin de ce site d'émission.

Clignotement de l'émission

Le clignotement correspond à l'intermittence de l'intensité de PL. Ce phénomène est très commun dans les systèmes à basse dimension et peut survenir à des temps caractéristiques variant de la nanoseconde à la minute [152, 153, 154]. L'origine du clignotement est généralement attribué à l'interaction de l'exciton avec des charges dans l'environnement local du NTC. Le clignotement se traduit par une statistique d'émission non-poissonienne, avec un écart type supérieur à celui d'une distribution poissonienne. Les fluctuations de l'intensité d'excitation du laser (qui n'est pas stabilisé en puissance) peuvent aussi induire un bruit non-poissonien sur l'émission. La figure 4.26 montre l'évolution temporelle de l'intensité de photoluminescence d'une raie du NTC n°2 (la raie n°2, représenté par la couleur verte sur les figures des sections précédentes). On peut y observer des variations rapides avec parfois des sauts d'intensité, ainsi qu'une variation lente non négligeable. Les variations lentes peuvent être liées aux fluctuations de puissance du laser, mais peuvent aussi venir de l'environnement. L'histogramme de l'intensité est représenté à droite de la trace temporelle, et est ajusté par une distribution normale. La fonction d'ajustement est :

$$H(I) = H_0 \exp(\frac{-(I - I_0)^2}{2\sigma_I^2})$$

où H₀ n'a pas de signification physique, c'est un paramètre de normalisation qui dépend du nombre d'occurrences totales, I_0 est l'intensité moyenne émise par l'émetteur et $\sigma_{\rm I}$ est l'écart type de l'intensité émise. La différence avec une loi de probabilité poissonienne se trouve surtout dans le rapport entre $\sigma_{\rm I}$ et I₀. Une loi de Poisson peut être ajustée par la fonction H, et si $I_0 \gg 1$, on a $\sigma_I \approx \sqrt{I_0}$. Sur la figure 4.26, l'ajustement de l'histogramme de la distribution de l'intensité de la raie n°2 du NTC n°2 donne une valeur moyenne $I_0 = 318 \text{ coups/s}$ et un écart type $\sigma_I = 45 \text{ coups/s}$. On peut comparer ce $\sigma_{\rm I}$ avec l'écart type d'une distribution poissonienne de même valeur moyenne. Cette distribution est simulée en points bleus sur la figure 4.26 (avec un pas plus petit sur l'histogramme pour ne pas sous-échantillonner la gaussienne), et ajustée par une gaussienne en trait plein. L'ajustement donne $\sigma_1^{poisson} = 17 \text{ coups/s ce}$ qui est très proche de $\sqrt{I_0} = 17, 6$. Les variations temporelles de l'intensité des NTCs produisent donc bien une statistique d'émission super-poissonienne, c'est-à-dire une distribution dont la largeur à mi-hauteur est supérieure à la largeur d'une distribution poissonienne de même moyenne. On peut également s'intéresser aux évènements rares, c'est-à-dire lorsque l'intensité est en dehors de l'intervalle $I_0 \pm 2\sigma_I$ qui est l'intervalle contenant 95% des occurrences. Les limites de cet intervalle sont tracés en traits pointillés vert sur la figure 4.26. Les points de I(t) qui en sortent sont marqués en rouge. On peut observer deux séries de points situés autour de 15s et 95s qui sortent de l'intervalle $I_0 \pm 2\sigma_I$. Ces deux séries comptent respectivement 7 et 8 points, un point correspondant à une seconde. Ces séries sont typiques d'un émetteur qui clignote sur des temps caractéristiques plus grands que le temps d'intégration. Cela peut induire des corrélations sur les pixels de nos mesures de SR. Ces corrélations seront discutés dans la sous-section suivante.



FIGURE 4.26 – À gauche : trace temporelle du maximum d'intensité de l'émission de la raie de PL n°2 du NTC n°2 éclairé avec le Ti :saphire à 1,59 eV avec un temps de pose de 1 s. À droite : l'histogramme de l'intensité de PL (points noirs) et son ajustement par une gaussienne (trait noir). Les paramètres sont : intensité moyenne de 312 coups/s et écart type de 45 coups/s. Une simulation d'une distribution poissonienne de même intensité moyenne est tracée en points bleus, avec un ajustement gaussien en trait bleu qui donne un écart type de 17 coups/s, ce qui est très proche de $\sqrt{312} = 17, 6$.

Incertitudes dues à un bruit super-poissonien

Cette section présente trois méthodes pour estimer les incertitudes statistiques sur la SR. La première est une méthode expérimentale : la même expérience est reproduite plusieurs fois et la dispersion des résultats donne un ordre de grandeur de l'incertitude. La deuxième méthode est une estimation des incertitudes obtenue en simulant des données expérimentales avec comme levier la distribution du bruit que l'on utilise pour générer les signaux. La troisième méthode est une estimation de l'incertitude par le calcul, tiré des travaux de L. Novotny et B. Hecht [155]. Dans le cas des incertitudes simulées ou calculées, l'hypothèse d'un bruit non corrélé entre les pixels sera toujours posée. La validité de cette



FIGURE 4.27 – Simulation de deux bruits, non corrélé à gauche et corrélé à droite. Le paramètre de temps moyen pour le bruit corrélé simulé est de l'ordre de 3 fois le temps d'un pixel, ce qui donne des corrélation étalées en moyenne sur trois pixels. Le balayage est réalisé ligne par ligne, ce qui se manifeste par une corrélation horizontale.

hypothèse dépend principalement du rapport entre temps de mesure et temps typique de clignotement/diffusion spectrale. En effet si les variations d'intensité ont lieu sur des échelles de temps supérieures au temps séparant les mesures de deux pixels d'un balayage, il peut y avoir une corrélation sur le signal. Cet effet est illustré très schématiquement sur la figure 4.27, où l'on peut observer un bruit non corrélé et un bruit corrélé. Dans la sous-section précédente, un exemple de trace temporelle de l'émission était donné sur la figure 4.26. Le temps moyen passé dans un état très brillant ou très peu brillant (c'est-à-dire avec respectivement une intensité supérieur à $I_0 + 2\sigma_I$ ou inférieure à $I_0 - 2\sigma_I$) est de l'ordre de 3s, avec la série la plus longue de 8 s. Or le temps d'intégration dans les mesures de SR est généralement de 2 s, ce qui veut dire qu'une corrélation du bruit peut apparaître sur nos signaux. Toutefois, des simulations réalisées avec un bruit corrélé sur quelques pixels montrent des incertitudes similaires (plus grande typiquement de 50%) à celles présentés dans la partie suivante sur les incertitudes simulées. Ces simulations sont présentées dans l'annexe C. Le fait que l'intensité de l'émission possède une petite mémoire temporelle à l'échelle du temps d'intégration sera donc négligée dans le reste de l'étude.

Incertitudes statistiques expérimentales

Pour connaître l'incertitude statistique de notre mesure, le moyen le plus sûr est de réaliser un grand nombre de fois l'expérience et regarder la dispersion des mesures. Mais pour des raisons évidentes de temps, nous ne pouvons pas réaliser un grand nombre de SR sur chaque NTC étudié. L'incertitude sera donc généralement déduite de façon indirecte par des méthodes présentées ci-après. Mais pour vérifier

la cohérence de ces méthodes indirectes, nous avons réalisé 10 fois une mesure de SR sur le même NTC. Le NTC n°4 présente 3 raies d'émission, visibles sur la figure 4.28. La troisième raie, située vers 1,248 eV n'est pas assez intense pour sortir du bruit sur des acquisitions de 1 s à 2 s (le spectre présenté est une somme de 1000 spectres de 1 s). L'ajustement gaussien de la position des sites d'émission est donc fait sur les deux premières raies, en intégrant l'émission sur la ZPL plus les PSB pour chaque raie (les PSB sont indiquées en bleu sur la figure). La mesure a été réalisée 10 fois, et les résultats sont présentés sur le graphe de droite de la figure 4.28. La position du site de localisation de la raie n°1 est choisie comme centre à chaque fois et la position de la raie n°2 est reportée sur le graphe en relatif de cette origine. La distance moyenne est de 80 nm entre ces deux sites de localisation. La dispersion (1σ) est de 14,7 nm sur l'axe x et de 12,4 nm sur l'axe y. La dispersion sur la distance totale est de 12 nm. Cette incertitude déterminée expérimentalement est suffisamment faible comparée à la distance entre les deux sites pour pouvoir dire que la mesure est significative. Les paramètres de l'expérience (nombre de coups, temps d'intégration et nombre de pixels) sont reportés dans le tableau 4.2. Ils seront utilisés pour comparer l'incertitude expérimentale avec les simulations.

Raie n°	1	2	
Temps d'intégration	1 s		
Nombre de pixels	11 pixels		
Nombre de coups maximum (intégrale de la raie)	1500	300	

TABLE 4.2 – Paramètres des expériences de super-résolution sur le NTC n°4.



FIGURE 4.28 – Super-résolution des deux raies du NTC n°4. La première raie est toujours choisie comme origine (croix noire en (0, 0)). La deuxième raie est positionnée par rapport à la première. Les points en bleu représentent les différents points de mesures. Le point noir représente la moyenne des positions. Les barres d'erreur en noir représentent l'incertitude à 2σ calculée avec l'écart type des 10 mesures. L'écart type selon la direction verticale donne $\sigma_y = 12, 4$ nm tandis que l'écart type selon la direction horizontale donne $\sigma_x = 14, 7$ nm. La distance moyenne entre les deux sites de localisation vaut 80 nm avec un écart type de 12 nm.

Incertitudes statistiques simulées

Il est possible de simuler des jeux de données à ajuster par une gaussienne. Les simulations permettent d'évaluer l'incertitude statistique en fonction de la distribution de bruit utilisée pour générer les signaux. Les distributions de bruit étudiées sont toutes des cas particuliers d'un cas général où l'écart type au carré $\sigma_{N_{pho}}^2$ d'un signal de moyenne N_{pho} vaut :

$$\sigma_{N_{\rm pho}}^2 = e^2 + \beta N_{\rm pho} + \alpha N_{\rm pho}^2$$

avec e, β et α des paramètres. Dans le cas poissonien, $e = 0, \alpha = 0$ et $\beta = 1$. Dans le cas d'un bruit poissonien plus un bruit électronique ne dépendant pas du nombre de photons détectés, $e \neq 0, \beta = 1$ et $\alpha = 0$. Enfin dans le cas d'un bruit non poissonien, e, β , et α peuvent prendre des valeurs non nulles. Le paramètre e est déterminé en étudiant le bruit sur les acquisitions de noirs (sans signaux de NTCs) et vaut $e = \sqrt{8}$. Le paramètre β sera toujours pris égal à 1 car nous supposons qu'au mieux ($\alpha = 0$), nous avons une distribution poissonienne du bruit et donc $\beta = 1$. Le seul paramètre laissé libre est donc α . Il est dépendant des NTCs et de la puissance d'excitation. Généralement, plus la puissance est élevée, plus α est grand. C'est physiquement la conséquence d'un nombre de charges photo-créées dans l'environnement du NTC croissant avec l'intensité du faisceau d'excitation.

Les simulations sont réalisées en faisant varier plusieurs paramètres. Pour un ensemble de paramètres, la procédure est la suivante : un signal plus un bruit aléatoire est généré à partir de la formule 4.2 (gaussienne 2D). Ce signal bruité est ajusté par une gaussienne 2D. On répète ces deux opérations un grand nombre de fois (typiquement 200) et on regarde la dispersion des paramètres obtenus par ajustement. L'écart type sur le centre de la gaussienne représente l'incertitude statistique simulée sur la SR des sites de localisation. La figure 4.29 montre deux figures sur l'évolution de cette incertitude en fonction de plusieurs paramètres. On observe que :

- 1. l'incertitude décroît dans tous les cas lorsque le nombre de photons dans la gaussienne augmente. Toutefois, dans le cas non-poissonien, la diminution atteint un palier dépendant de la valeur de α .
- 2. dans le cas d'un bruit non-poissonien, l'incertitude décroît lorsque que le nombre de pixels dans la gaussienne augmente.

Concernant le premier point, l'incertitude sur la position atteint un palier qui dépend du niveau de bruit en N_{pho}^2 (paramètre α). Plus le paramètre α est grand et plus le palier est élevé. Le tableau 4.3 récapitule les résultats des simulations. Concernant le deuxième point, l'augmentation du nombre de pixels n'a pas d'influence dans le cas d'un bruit poissonien mais est un bon levier pour diminuer l'incertitude de position lorsque le bruit est plus important.

En utilisant les données de la distribution de l'intensité de la raie n°2 du NTC n°2 (figure 4.26), on peut estimer la valeur du paramètre α . Mais cette estimation n'est valable que pour cette raie, et dans les conditions expérimentales de la prise de données. Dès lors que les conditions expérimentales changent, la valeur de α peut changer car elle n'est pas intrinsèque au nanotube. La distribution a un écart type de 45 coups/s pour une valeur moyenne de 312 coups/s, ce qui donne $\alpha = (45^2 - 8 - 312)/312^2 = 0,017$. L'incertitude typique simulée avec ces paramètres est de 12 nm. Cette incertitude est petite (5 à 15%) comparée aux distances mesurées en SR dans le NTC n°2, qui varient de 80 nm à 230 nm (voir figure 4.22).

On peut essayer de comparer l'incertitude simulée avec l'incertitude mesurée. L'incertitude expérimentale entre deux sites a été mesurée sur le NTC n°4 et elle vaut 12 nm. Une trace temporelle du même NTC permet d'ajuster les valeurs de moyenne et écart type de l'intensité et de déduire : $\alpha_{\text{raie 1}}^{\text{tube 4}} = 0,016$ et $\alpha_{\text{raie 2}}^{\text{tube 4}} = 0,020$. Les incertitudes simulées donnent respectivement 10 nm et 12 nm, soit une incertitude sur la distance entre les deux sites de localisation de 16 nm. Cette valeur est en bon accord avec l'incertitude mesurée expérimentalement. Cette méthode est toutefois discutable sur un point : la valeur de α est déterminée avec la tache laser ajustée en position pour maximiser le signal. Or le clignotement des NTCs est d'autant plus important que la puissance d'excitation est élevée. On peut donc supposer que pendant le balayage de SR, lorsque la tache n'est pas centrée sur le site d'émission, la distribution de bruit se rapproche d'une distribution poissonienne. Le paramètre α devient un paramètre dépendant des pixels. Prendre une valeur constante de α calculée pour une intensité élevée d'émission (donc une excitation élevée) donnera

α	0		0,001		0,02		0, 1	
G_0 [coups]	10	10^{5}	10	10^{5}	10	10^{5}	10	10^{5}
$\operatorname{std}(x_0)$ [nm]	61	0,3	52	2, 2	56	11	62	23

TABLE 4.3 – Synthèse de l'incertitude en fonction du paramètre G_0 et de α . Ces résultats sont issus des simulations présentées sur la figure 4.29.

une borne supérieure de l'incertitude sur la SR.



FIGURE 4.29 – Écart type sur la position d'un émetteur calculée à partir de la dispersion des résultats de l'ajustement d'un signal généré avec un bruit aléatoire. À gauche l'écart type du paramètre x_0 , le centre de la gaussienne, en fonction du nombre de photons G_0 . Le nombre de pixels N_{pixels} est le nombre de points dans l'intervalle $\pm 3\gamma_x$, qui contient donc 99% de l'intensité dans le cas idéal. Les différentes courbes correspondent à différentes distributions de bruit. On observe un phénomène de saturation de la diminution de l'incertitude lorsque le bruit n'est pas poissonien. Le palier d'incertitude minimale atteignable est d'autant plus faible que la quantité de bruit proportionnel à G_0 est faible. À droite l'écart type du paramètre x_0 , le centre de la gaussienne, en fonction du nombre de pixels dans la gaussienne. Le nombre de pixels est le même sur les axes x et y. Le nombre total de pixels dans la gaussienne est gardé constant, ce qui implique que le nombre de coups par pixels est décroissant lorsque le nombre de pixels augmente.

Incertitudes statistiques théoriques

Soit le bruit $n_{i,j} \equiv \sqrt{\langle N_{i,j}^2 - \langle N_{i,j} \rangle^2}$, avec $N_{i,j}$ le nombre de coups mesurés par le détecteur à la coordonnées (x_i, y_j) du balayage. L'incertitude théorique est

obtenue par un calcul tiré de [155], dans lequel G est l'ajustement gaussien, $p \equiv (G_{0,min}, x_{0,min}, \gamma_{x,min}, y_{0,min}, \gamma_{y,min})$ est le jeu de paramètres qui minimise le résidu de l'ajustement et Δ est un nombre qui dépend du nombre de paramètres d'ajustement. Il vaut 5,9 pour 5 paramètres. L'incertitude sur l'ajustement de x_0 est :

$$\sigma_{x_0} = \Delta^{1/2} \left(\sum_{i,j} \frac{1}{n_{i,j}^2} \left(\frac{\partial G_{i,j}}{\partial x_0} \right)_p^2 \right)^{-1/2}$$
(4.3)

Ce calcul permet d'estimer la sensibilité de l'ajustement par rapport à un paramètre (ici x_0 est pris comme exemple mais cela peut être n'importe lequel des paramètres ajustés). En effet, au premier ordre le χ^2 est une parabole¹ en fonction de x_0 autour de son minimum $x_{0,min}$. σ_{x_0} représente l'écart sur x_0 pour avoir $\chi^2 - \chi^2_{min} = \Delta$. Cela représente l'intervalle de confiance à 1- σ .

Dans la limite du bruit poissonien (*i.e.* $n = \sqrt{G}$), la formule 4.3 donne :

$$\sigma_{x_0} \propto \frac{\gamma_x}{\sqrt{\mathcal{N}}}$$
 avec $\mathcal{N} = \sum_{i,j} G_{i,j}$ le nombre total de coups détectés

Dans l'hypothèse d'un bruit proportionnel au signal G, l'incertitude augmente fortement par rapport au cas poissonien, et l'incertitude dépend alors essentiellement du pas du balayage s utilisé :

$$\sigma_{x_0} \propto \left(\frac{\gamma_x}{L_x}\right)^2 s$$

où L_x est la longueur du balayage selon x et γ_x est la largeur de la gaussienne selon x. Dans ce cas, il est intéressant d'avoir un pas plus petit pour augmenter le nombre de pixels dans la gaussienne, ce qui est visible sur le graphe de droite de la figure 4.29. Cette formule suppose de connaître les $n_{i,j}$ qui sont les valeurs du bruit sur chaque pixel. En pratique, on peut extrapoler ces valeurs en prenant la valeur du bruit issue des traces temporelles (comme la mesure réalisée sur la figure 4.26). En appliquant cette formule aux deux exemples étudiés jusqu'ici (NTC n°2 et NTC $n^{\circ}4$), on obtient des incertitudes de l'ordre de quelques nanomètres. Ces valeurs sont résumés dans le tableau 4.4. Les valeurs du NTC n°2 semblent faibles, surtout au regard de la longueur de localisation de l'exciton qui est à peu près du même ordre de grandeur. L'incertitude calculée ne modélise peut-être pas très bien l'incertitude lorsque le nombre de coups dans la gaussienne est élevée, ce qui est le cas pour le NTC n°2. Pour avoir une idée de la force de la composante non poissonienne dans l'émission des NTCs étudiées en SR, un histogramme des valeurs de α est présenté sur la figure 4.30. On peut voir que le NTC n°4, utilisé pour déterminer l'incertitude de façon expérimentale possède un α légèrement plus faible que la valeur moyenne mais reste du même ordre de grandeur. La valeur de l'incertitude typique sera donc prise égale à deux fois l'incertitude déterminée avec le NTC n°4 : $\sigma_{\text{typique}} = 25 \text{ nm},$

^{1.} $\chi^2 = \sum_{i,j} (N_{i,j} - G_{i,j})^2$

4.3. INCERTITUDES SUR LA LOCALISATION DES SITES DE PIÉGEAGE

n° du NTC :	NTC n°2				NTC n°4	
n° de la raie de	Raie n°1	Raie n°2	Raie n°3	Raie n°4	Raie n°1	Raie n°2
PL :						
α	0,027	0,017	0,009	0,043	0,016	0,020
σ_x calculé via	9,8	7,4	5,2	9,5	11,1	19,2
4.3 en nm						
σ_y calculé via	9,3	8,2	6,3	11,3	9,3	16,9
4.3 en nm						
Incertitudes		-	-		~ 12	2 nm
expérimentales						
entre deux raies						

TABLE 4.4 – Tableau récapitulatif des valeurs de α et des incertitudes sur le positionnement des sites de localisation.

et nous donne un ordre de grandeur de la précision de nos mesures.



FIGURE 4.30 – Histogramme des α calculés avec la méthodes des traces temporelles (méthode décrite dans le paragraphe sur les incertitudes simulées). L'axe des abscisses est en représentation logarithmique. La valeur médiane de α est 0,034. Le NTC n°4, qui m'a servi pour estimer les incertitudes de façon expérimentale, possède un α moyen de 0,018 (voir 4.4).

4.4 Modèle de l'exciton piégé dans les NTCs à basse température par des pièges non intentionnels

Cette section présente les résultats issus des mesures de SR hyperspectrale. Dans un premier temps la statistique sur l'écart spatial entre les sites de localisation est présentée et commentée puis la statistique de la profondeur des puits de potentiels est présentée. Ces premières informations constitueront la base du modèle de l'exciton piégé, décrit dans une troisième partie.

4.4.1 Statistique sur la distance moyenne entre deux pièges excitoniques : longueur de diffusion des excitons dans les nanotubes de carbone à température cryogénique

La distance moyenne < L > entre deux sites de localisation voisins dans les NTCs CoMoCAT du PCI est $< L >= 127\,\mathrm{nm}$ en prenant en compte toutes les distances mesurées dont la valeur dépasse 25 nm, la valeur retenue comme incertitude typique. La figure 4.31 représente l'histogramme des distances entre voisins proches. Les points de distance inférieure à 25 nm ont été mis à 0. On peut essayer de déterminer les biais possibles sur cette mesure de distance moyenne et leur effet probable sur la distribution des distances mesurées :

- 1. il y a un biais de sélection, les NTCs comportant un grand nombre de raies n'étant pas propices aux mesures de SR. La taille de la tache de focalisation étant toujours du même ordre de grandeur, la présence de nombreuses raies implique une densité plus élevée de sites de localisation. Ces NTCs produirait des distances inter-sites potentiellement assez faibles.
- 2. les raies d'intensité trop faible ne sont pas visibles sur des temps d'acquisition courts. Par exemple dans l'exemple du NTC n°4 visible sur le graphe de droite de la figure 4.28, on peut voir une troisième raie à 1,247 eV de ~ 6 10^3 coups sur une somme de 800 spectres, mais elle est invisible sur un spectre de 1 s (6 $10^3/800 = 7,5$ coups en moyenne, trop peu par rapport au bruit électronique). Or, si une raie n'est pas étudiée, un site de localisation n'est pas localisé. Si le site non localisé est entre deux autres sites, alors la mesure de distance conduit à une mesure fausse et plus élevée pour la distance entre ces deux sites. La queue longue observée sur l'histogramme de la figure 4.31 pourrait être une conséquence de la non prise en compte de raies dans la mesure de SR.
- 3. le recouvrement des raies de PL peut induire un rapprochement entre les sites de localisation. Le recouvrement a tendance à élargir la distribution des distances entre sites de localisation.

On peut ajuster l'histogramme des distances par une distribution poissonienne. Les valeurs à distance élevée ne sont pas bien ajustées par une distribution poissonienne mais l'origine des ces points peut-être due à un biais comme discuté dans le point n°2 ci-dessus. L'espérance de cette distribution poissonienne ajustée est de 71,5 nm, ce qui est assez éloigné de la valeur moyenne des valeurs mesurées. Mais on peut penser que cette valeur est plus proche de la réalité à cause des biais de notre procédure de SR, qui ont tendance à augmenter les valeurs de distances entre sites observées. Un autre moyen de déterminer la valeur moyenne de la distance entre sites est de faire un calcul rapide en divisant le nombre moyen de raies de PL observées sur les spectres par la taille de la tache d'excitation. En effet *a priori* seules les raies qui sont situées sur des sites de piégeages sous la tache d'excitation vont être visibles (en négligeant l'effet de l'absorption, sur lequel nous reviendront plus tard dans cette section), or la largeur à mi-hauteur de la tache d'excitation est de l'ordre de 0,69 µm, et le nombre moyen de raies observées est de 10 ± 2 , l'incertitude venant des raies qui se confondent avec des ailes de phonon. La distance moyenne entre sites déduite de ces deux valeurs est de l'ordre de 70 ± 14 nm, une valeur plus faible que celle obtenue en faisant la moyenne de nos mesures, et plus cohérente avec l'ajustement poissonien de notre distribution. On notera tout de même que ce calcul suppose un nanotube droit et toujours plus grand que la taille de la tache de focalisation, ce qui n'est probablement pas toujours le cas.



FIGURE 4.31 – Histogramme des distances (en nm) entre sites de localisation plus proches voisins au sein d'un NTCs. Cette distribution de distance est ajustée par une distribution poissonienne de moyenne $\lambda = 70 \pm 25$ nm. L'incertitude expérimentale étant de l'ordre de 25 nm, les distances déterminées à moins de 25 nm ne sont pas intégrées dans l'ajustement. Il y a 33 valeurs de distance comprise entre 0 et 25 nm, ce qui représente 12% du total.

4.4.2 Énergies d'émission : profondeur des puits de potentiel de localisation des excitons

La position en énergie de la ZPL de chaque raie est déterminée par la profondeur du puits de potentiel par rapport à l'exciton libre. M. Hofmann *et al.* proposent dans [30] une gamme d'énergie pour les puits non intentionnels de l'ordre de 10 meV à 30 meV. La figure 4.32 montre l'histogramme des énergies centrales des raies de PL obtenu sur une cinquantaine de NTCs. Cette distribution d'énergie s'ajuste bien par une gaussienne centrée à 1,234 eV. Pour en déduire une différence d'énergie , il faudrait pouvoir comparer la position de la ZPL de chaque raie par rapport à l'exciton libre à l'endroit du NTC où l'exciton est localisé. Cette information est inaccessible, mais on peut extrapoler l'énergie de l'exciton non-localisé de mesures de PL à température ambiante. La photoluminescence à température ambiante sur (6,5) individuels donne des raies centrées en moyenne à 1,25 eV, soit 16 meV au dessus de la moyenne des raies de PL à 13 K. On peut ajouter à cette valeur le décalage dans le bleu de l'énergie de la bande interdite lorsque l'on abaisse la température, modélisé par R. Capaz [156]. Le décalage calculé pour des (6,5) est de l'ordre de 11 meV entre 295 K et 10 K. La profondeur moyenne de nos puits est donc probablement de l'ordre de 27 meV. Cette valeur est toutefois à considérer avec précaution, le décalage de l'énergie de la bande interdite prédit par la théorie n'étant pas très clair sur les mesures en température présentes dans la littérature [24, 25, 30].



FIGURE 4.32 – En bleu l'histogramme des énergies centrales (en eV) des raies observées sur les spectres. En rouge un ajustement gaussien de la distribution centré sur 1,234 eV. En pointillés orange l'efficacité quantique théorique de la CCD en fonction de l'énergie. La sensibilité devient inférieure à 10% en dessous de 1,15 eV. Dans cette zone en dégradé gris, les raies de PL sont très peu intenses sur la CCD et donc difficilement détectables.

La figure 4.33 présente une descente en température réalisée sur le NTC n°56. La position des raies de PL est déterminée par des ajustements lorentziens. Le calcul de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température tiré de R. Capaz *et al.* est présenté sur le graphe de droite en ajustant l'énergie à 295 K pour qu'elle corresponde à l'énergie mesurée de la raie de PL à chaud. La position des raies de plus haute énergie ne semblent pas suivre cette loi. Cette observation ressemble à celle faite par M. Hofmann en 2016, qui observait des comportements divers sur l'évolution en température des positions des raies. La présence de raies de PL nettement au dessus de la prédiction théorique pour l'exciton libre (non-localisé) est le plus étonnant. On voit avec l'histogramme de la figure 4.32 que la présence de raie de PL à haute énergie est courante, jusqu'à 1,270 eV. Pour obtenir une localisation dans un puits,

même peu profond (quelques meV), il faudrait un décalage vers le bleu de plus de 30 meV, ce qui est bien supérieur à la valeur prédite.



FIGURE 4.33 – Étude en température des raies de PL du NTC n°56. À gauche les spectres de PL intégrés pendant 10 s avec une puissance de 5 kW cm⁻² à différentes température indiquées à chaque fois au dessus du spectre. On voit une différence de forme de spectre de PL par rapport à 295 K dès 200 K. Les raies de PL commencent à se séparer vers 50 K. À droite en carrés rouge la position de toutes les raies de PL par rapport à la position de la raie à 295 K (en meV) en fonction de la température (en Kelvin). Les barres d'erreur correspondent à l'écart type mesuré sur cette position avec plusieurs acquisitions successives de 1 s. Une grande barre d'erreur indique que la raie n'est pas stable, soit parce que l'énergie thermique est encore trop grande pour que l'exciton soit bien piégé dans le puits, soit parce la raie de PL subit de la diffusion spectrale. En trait noir le calcul de la variation de l'énergie de la bande interdite en fonction de la température pour un (6,5) d'après R. Capaz *et al.* [156]. Le zéro est mis à la main en prenant la valeur de la position de la raie à 295 K. Cette valeur est de 1,236 eV (un peu plus bas que la moyenne des NTCs à chaud).

En conclusion, la profondeur des puits est incertaine, nos échantillons présentant des raies de PL à froid jusqu'à des énergies plus grandes que la valeur prédite pour l'exciton non localisé à froid. On peut résumé nos observations en deux points :

- 1. il existe des raies de PL à froid à haute énergie (c'est-à-dire à une valeur plus grande que la PL à froid de l'exciton libre modélisé par R. Capaz [156])
- 2. la différence d'énergie entre les raies à hautes et à basses énergies peut atteindre 100 meV, ce qui est très largement supérieur à k_bT à 300 K.

De ces deux observations, on pourrait penser que le profil de potentiel dans les NTCs est très accidenté, présentant des fluctuations très importantes sur des distances assez courtes, et que de ce fait les excitons sont pour la plupart localisés même à température ambiante, ce qui rejoindrait l'observation faite en champ proche par C. Georgi en 2010 [27]. Cela remet en question le caractère homogène de la raie de



FIGURE 4.34 – Spectres de PL du NTC n °56 à 295 K et 13 K en points cyans et bleus ajustés par respectivement une et treize lorentziennes (traits pleins rouges). Ce sont ces ajustements qui donnent les largeurs de raies compilées sur la figure 4.35.



FIGURE 4.35 – Largeur des raies de PL du NTC n°56 en fonction de la température. Les points rouges correspondent à la moyenne de la largeur pour une raie sur 50 spectres (à température fixée), tandis que les barres d'erreur correspondent à l'écart type sur ces 50 mesures. En insert en haut à gauche la valeur moyenne de la largeur des raies de PL en meV à chaque température en Kelvin (moyenne des points rouges pour chaque température).

photoluminescence à température ambiante qui pourrait correspondre à plusieurs raies très élargies par les interactions aux phonons.

4.4.3 Piégeage des excitons dans les NTCs à basse température

La présence de nombreux pièges au sein d'un même nanotube à des distances de quelques dizaines ou quelques centaines de nanomètres semble être vérifiée par les expériences réalisées sur quelques dizaines de nanotubes. La profondeur typique des puits de potentiel permettant de localiser les excitons est incertaine mais *a priori* de l'ordre de 10 meV à 50 meV, ce qui est bien supérieur à $k_{\rm B}T \approx 1 \text{ meV}$ à 15 K. La figure 4.36 schématise le processus de piégeage des excitons en partant de leur création à haute énergie proche du continuum de S_{11} . Ce processus peut être découpé en 4 parties :

1. L'exciton lié ou non lié est créé à une énergie de quelques centaines de meV au dessus de l'état fondamental. Dans notre cas, l'excitation est généralement réalisée à 0,2 eV au dessus de la PL, ce qui correspond à une absorption assistée par un phonon sur un état non brillant car de moment non nul (que l'on appelle exciton noir KK') [157, 158, 159]. L'absorption n'est pas localisée, elle peut *a priori* avoir lieu partout sur le nanotube. Toutefois elle est d'autant plus probable que l'intensité d'excitation est élevée. C'est la première hypothèse de base de notre mesure de SR.

- 2. L'exciton relaxe vers l'état d'énergie excité de plus basse énergie par des processus non radiatifs très efficaces. Le temps typique de relaxation est inférieur à la picoseconde [41]. Ce temps étant très court, on peut faire l'hypothèse que l'exciton se trouve spatialement à l'endroit où il a été créé par absorption. C'est la deuxième hypothèse de base de notre mesure de SR.
- 3. Le temps de vie des excitons à froid dans ce type d'échantillon est de l'ordre de plusieurs dizaines voire centaines de picosecondes [35, 160, 37]. La longueur de diffusion est inconnue dans les nanotubes à température cryogénique, mais elle a été mesurée à température ambiante sur ensemble [116] et sur tube unique [112, 108]. La valeur mesurée sur des (6,5) individuels à température ambiante par J. Crochet *et al.* en 2012 est de 546 ± 5 nm [112]. Plus récemment, la longueur de diffusion a été mesurée de 200 nm à 800 nm sur des (6,5) individuels à température ambiante par X. Ma *et al.* [141]. Une longueur de diffusion moyenne de 500 nm à 300 K semble donc être une bonne approximation. La longueur de diffusion L_D s'écrit comme la racine du produit de deux termes, le coefficient de diffusion D et le temps de vie de l'exciton τ_{ex} :

$$L_{\rm D} = \sqrt{2D\tau_{\rm ex}}$$

Le coefficient de diffusion peut être exprimé grâce à la relation d'Einstein [110] :

$$D = k_B T \tau_{\rm scat} / M$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T est la température, τ_{scat} est un temps de diffusion élastique et M est la masse effective de l'exciton. D'après [110], l'inverse du temps de diffusion élastique possède une dépendance linéaire en température :

$$\tau_{\rm scat}^{-1} \propto A_{\rm ph} T + \Gamma_0$$

où A_{ph} quantifie la force de l'interaction entre excitons et phonons acoustiques et Γ_0 est un terme d'interaction exciton/défauts. Au total, la longueur de diffusion vaut :

$$L_{\rm D} = \sqrt{\frac{2k_{\rm B}T\tau_{\rm ex}\tau_{\rm scat}}{M}}$$

En supposant le temps de vie des excitons constant en fonction de la température [160], la longueur de diffusion évolue comme la racine de la température lorsque $A_{ph}T \ll \Gamma_0$ et est constante lorsque $A_{ph}T \gg \Gamma_0$. L'ordre de grandeur de ces paramètres a été mesuré par K. Yoshikawa en 2010 sur des NTC individuels entre 40 K et 300 K. Dans cette étude, le paramètre A_{ph} est estimé à 0,04 meV K⁻¹ tandis que le paramètre Γ_0 est estimé à 5 meV [110]. En utilisant les valeurs de la largeur à mi-hauteur des raies : $\Gamma(T)$ mesurées pendant la descente en température du NTC n°56 et reportées sur les figures 4.34 et 4.35, on peut estimer nos paramètres : $A_{ph} \approx 0.07 \text{ meV K}^{-1}$ et $\Gamma_0 \approx 0.7 \text{ meV}$, ce qui donne $L_D \sim 360$ nm à 10 K en prenant 500 nm à température ambiante. Ce modèle est toutefois très incomplet car des modèles récents proposent justement que le déphasage de l'exciton est lié à d'autre phénomènes, et que la description par les phonons acoustiques ne reproduit pas correctement les tendances observées dans les mesures à basse température [33, 34, 161]. L'estimation de L_D par ce moyen peut donc être biaisée. L'autre possibilité pour évaluer L_D est de se baser sur des mesures de mobilité électroniques dans les NTCs. Une mesure de mobilité réalisée entre 80 K à 300 K a montré un comportement en $\frac{1}{T}$, suggérant que le coefficient de diffusion était constant avec la température [162] pour les électrons. Ce résultat pourrait être transposable aux excitons neutres d'après une étude expérimentale réalisée par B. A. Ruzicka *et al.* en 2012 [163]. Dans l'hypothèse d'un coefficient de diffusion constant et d'un temps de vie constant, la longueur de diffusion est également constante avec la température.

4. L'exciton rencontre un piège suffisamment profond par rapport à k_BT et se piège dans un état du puits, localisé sur quelques nanomètres [33, 34, 161].

Ce modèle repose en grande partie sur le fait que la longueur de diffusion doit être suffisamment grande à basse température pour permettre aux excitons de rencontrer un site de localisation, ce qui est supporter par les études réalisées sur le coefficient de diffusion [162, 163, 110].



FIGURE 4.36 – Représentation schématique du piégeage des excitons. (1) un exciton est créé à haute énergie par absorption d'un photon, assisté d'un phonon ou non. (2) il se désexcite très rapidement (quelques dizaines de femtosecondes) jusqu'au niveau de l'exciton non piégé (S_{11}) . (3) l'exciton diffuse dans la structure de façon aléatoire. Sur son trajet il explore le profil de potentiel du nanotube. (4) l'exciton se piège dans un puits de potentiel suffisamment profond ((a) ou (d)) et y reste jusqu'à sa recombinaison, radiative ou non.

La longueur de diffusion peut être vue comme une longueur équivalente d'absorption. En effet, dans l'hypothèse simple où les excitons se localisent sur le premier puits de potentiel qu'ils rencontrent, la probabilité pour un exciton de se localiser dans un puits dépend de la distance entre le lieu où l'exciton à été créé par absorption et le puits. On peut faire une analogie avec une marche aléatoire à 1D avec des sites de piégeage. Si la longueur de diffusion L_D est suffisamment grande par rapport à la distance moyenne entre sites $(\overline{d_{ppv}})$, la probabilité peut être simplifiée en un triangle dont le maximum (1) est situé sur le site de localisation considéré, et le minimum (0) est atteint sur les sites plus proches voisins. Ce modèle est représenté sur la figure 4.37. Soit une position de création d'exciton x. La probabilité pour le site de localisation i situé en x_i de capter l'exciton s'écrit :

$$\mathcal{P}_{i}(x) = \begin{cases} 0 & \text{si l'exciton est situé au dela du site } i-1 \\ \frac{x-x_{i-1}}{x_{i}-x_{i-1}} & \text{si l'exciton est entre le site } i \text{ et le site } i-1 \\ \frac{x-x_{i+1}}{x_{i}-x_{i+1}} & \text{si l'exciton est entre le site } i \text{ et le site } i+1 \\ 0 & \text{si l'exciton est situé au dela du site } i+1 \end{cases}$$





FIGURE 4.37 – À gauche : représentation schématique du modèle de probabilité de piégeage en fonction de la distance de création de l'exciton au site de piégeage. La « zone d'attraction » d'un puits, c'est-à-dire la zone pour laquelle la probabilité qu'un exciton se piège dans ce puits est non nulle, est décrite au premier ordre par une fonction triangle centrée sur ce puits et dont la largeur dépend de la distance avec les autres puits ($\overline{d_{ppv}}$), dans l'hypothèse où cette distance est inférieure à la longueur de diffusion L_D. À droite un cas particulier où la répartition des pièges est très asymétrique, et dont les conséquences pour la SR sont discutées dans le texte.

On peut discuter ce modèle sur plusieurs points.

- La simplification qui conduit à une probabilité en triangle suppose une longueur de diffusion très grande devant la distance entre sites voisins pour que la probabilité de présence d'un exciton après diffusion soit égale en tout point du NTC en l'absence des puits. Cette hypothèse n'est pas vraiment réaliste mais elle permet de voir le problème de façon simple et donne qualitativement une idée de la « longueur équivalente d'absorption ».
- 2. Dans le cas d'une grande inhomogénéité dans la répartition spatiale des puits,

comme schématisé sur le schéma de droite de la figure 4.37, le barycentre de la probabilité de localisation dans le puits rouge n'est pas à la même position que le site de localisation. La SR « voit » donc le puits décalé par rapport à cette position réelle. Cela rejoint la problématique de la zone d'absorption d'un puits qui influe sur la tache ajustée par la PSF. Si la zone d'absorption est centrée sur le site, elle n'influe que sur la largeur de la gaussienne, ce qui ne rentre pas directement dans notre mesure de position. Mais dans le cas où cette zone est asymétrique, la position du site est décalée. La question importante est de savoir de combien cela peut décaler un site. Dans un cas très asymétrique, où un site voisin est à 50 nm et l'autre site voisin à 200 nm, le barycentre est décalé de 50 nm vers le site le plus loin. Cet écart est significatif comparé aux incertitudes, et il est possible que ce biais soit présent dans nos mesures. Mais ce modèle simple du triangle est d'autant plus valable que la distance entre sites est petite. Si la distance $\overline{d_{ppv}}$ est du même ordre de grandeur que la longueur de diffusion, la probabilité chute plus vite qu'un triangle à mesure que l'on s'éloigne du site de localisation (voir la ligne en pointillé rouge schéma de droite de la figure 4.37, qui ne représente pas une formule analytique mais simplement une tendance possible), ce qui limite l'effet de l'asymétrie.

En conclusion, nos mesures montrent des distances inter-sites de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Ces distances sont mesurées avec une technique de SR hyperspectrale dont les biais possibles ont été discutés et ne semblent pas remettre en cause la tendance générale observée. Des interrogations restent néanmoins : la longueur de diffusion a une grande importance dans notre modèle de localisation et elle reste inaccessible avec nos mesures. On peut simplement faire l'hypothèse que la longueur de diffusion est au moins égale à la distance moyenne observée entre sites de localisation voisins. La trajectoire au sens spatiale et énergétique de l'exciton entre sa création et sa localisation est également une question importante pour comprendre l'observation de multiples raies d'émission. La prochaine section traite de mesures d'intensité de PL en fonction de l'énergie de l'excitation. Ces mesures donnent des informations sur les états accessibles à l'exciton avant de se piéger, et donc du profil énergétique des NTCs à froid.

4.5 Photoluminescence résolue en excitation

La photoluminescence résolue en excitation (PLE) est une technique expérimentale très utile pour sonder les propriétés d'absorption des objets à faible section efficace d'absorption, mais aussi les voies de désexcitation des états excités. Dans une certaine mesure, c'est une alternative à la mesure directe du chapitre précédent. La PLE explore à la fois l'absorption et le lien entre absorption et photoluminescence. Cette section présente les expériences de PLE réalisées sur les NTCs particuliers du PCI. La première sous-section présente rapidement le principe, puis les observations réalisées à température cryogénique sur les NTCs longs sont présentées dans deux sous-sections traitant respectivement des résonances sur les états de l'exciton noir KK' et des résonances sur S_{11} .

4.5.1 Principe de la photoluminescence résolue en excitation

La PLE consiste à mesurer le spectre d'émission d'un émetteur en fonction de l'énergie d'excitation. L'information obtenue permet généralement d'assigner une chiralité lorsqu'il s'agit d'un NTC individuel, ou de connaître les espèces chirales en présence lorsqu'il s'agit d'un ensemble. En effet, l'excitation d'une chiralité possède toujours une résonance très marquée sur S_{22} . Le couple d'énergie S_{11} , S_{22} permet presque toujours d'assigner de façon certaine une chiralité pour les NTCs de petit diamètre. La PLE a également permis par le passé de sonder le ratio entre S_{11} l'énergie d'émission et S_{22} l'énergie de la résonance en excitation, et d'en tirer des informations assez fondamentales sur les propriétés optiques des NTCs [17, 164]. Néanmoins, la PLE permet aussi de voir des résonances en excitation autres que la transition excitonique S_{22} [165, 166, 167]. Ces résonances ne sont pas des transitions exci-



FIGURE 4.38 – Schéma de principe de la PLE et comparaison des états visibles en PLE par rapport à l'absorption.

toniques pures, elles impliquent des phonons couplés à des états excitoniques. La figure 4.38 montre un diagramme d'énergie schématique qui illustre la différence entre absorption et PLE. L'absorption permet de sonder tous les états qui absorbent des photons, quelque soit le processus impliqué (mécanisme à un photon, un photon et un phonon etc). La PLE ne permet de voir que les états qui absorbent et qui relaxent vers l'état brillant dont l'intensité de PL est mesurée. Dans les études de spectroscopies sur NTCs, la bande de phonon la plus marquée et la plus étudiée est visible à la fois en absorption et en PLE, elle est nommé X_2 et est située à 1,45 eV

pour les (6,5). L'absorption sur (6,5) individuels était un des objectifs de ma thèse mais les difficultés techniques pour réaliser un spectre d'absorption sur ces petits objets (cf chapitre 3) ont rendu l'observation expérimentales des (6,5) impossible pour le moment. Pour sonder les propriétés des NTCs longs présentant des multi-raies d'émission, j'ai donc réalisé des expériences de PLE, qui sont moins difficiles mais plus indirectes que les expériences d'absorption du fait du caractère hors résonance de la collection par rapport à l'excitation. L'expérience repose donc sur un filtre qui permet d'avoir une bonne réjection du laser, ce qui est similaire aux besoins de la PL.

4.5.2 PLE sur des nanotubes de carbone longs, individuels et à température cryogénique

Dans notre cas, la PLE est un outil intéressant pour essayer de comprendre le lien entre absorption et états confinés dans un puits de potentiel le long du nanotube. Plus spécifiquement, un des objectifs est de sonder les chemins de relaxation des excitons d'un état excité à haute énergie vers les états localisés. Les raies d'émission possèdentelles toutes les mêmes résonances en excitation? La figure 4.39 montre les résultats d'une expérience de PLE réalisée sur un NTC (NTC n°51²) a priori individuel, à température cryogénique (13 K) avec comme source d'excitation le laser titane :saphir continu accordable. Le pas choisi en excitation est de 1 nm, ce qui correspond à un pas en énergie variable allant de 2,1 meV vers 770 nm à 1,2 meV vers 1000 nm. Le temps d'acquisition est de 2s avec une puissance d'excitation variable (dépendante de l'énergie d'excitation mais mesurée à l'aide d'une photodiode, étalonnée selon la procédure décrite dans la section 2.2.2) de l'ordre de 1 kW cm⁻². La mesure présentée sur la figure 4.39 est constituée de 200 mesures, et l'ensemble dure de l'ordre de la dizaine de minutes. La durée relativement courte de la mesure permet de négliger tout effet de dérive spatiale de l'échantillon sur l'intensité mesurée. La mesure sur le NTC 51 montre deux résonances en excitation, à 1,45 eV et 1,34 eV. Ces deux résonances sont visibles sur toutes les raies d'émission en même temps. On peut s'en apercevoir sur la carte de PLE de la figure 4.39 mais aussi sur les sommes de chaque raie de PL en fonction de l'énergie d'excitation présentées sur la figure 4.40. La résonance X_2 (1,45 eV) ne semble donc pas affecté par la localisation des excitons : il n'y a pas d'énergie de résonance spécifique pour chaque raie de PL. Comme cette résonance est due à l'état noir KK' qui possède un moment non nul, on peut penser que l'impulsion associée à cet état excitonique prévient tout mécanisme de localisation. Cette résonance est détaillée plus loin dans cette section.

On peut noter plusieurs choses sur la carte de PLE de la figure 4.39. Premièrement des résonances Raman sont visibles et indiquées par les traits en pointillés noirs. La ligne située $196 \pm 1 \text{ meV}$ au dessus de l'émission correspond à la raie G⁺ du spectre

^{2.} Ces mesures ont été réalisées par Raouf Amara au cours de son stage de Master 2 pendant l'été 2018

Raman présenté sur la figure 2.7 de la section 2.1.5. La ligne située $217 \pm 1 \text{ meV}$ au dessus de l'émission est attribuée au mode M dans la littérature [165, 168]. Les caractéristiques des phonons impliqués sont indiqués dans le tableau 4.5. On retrouve ces raies impliquant des phonons optiques sur les PLE différenciées entre raies de PL de la figure 4.40. Ce pic dépasse peu de la résonance X_2 très large mais est tout de même visible sur les trois raies de PL situées de 1,24 eV à 1,25 eV en émission. La position du pic est indiqué sur chacune des trois PLE concernées par une ligne verte en trait plein sur la figure 4.40. Le pic est positionné à 196 meV au dessus de chaque raie de PL. Il correspond à une résonance sortante du mode G sur les états localisés.

$\Delta E [meV]$	Nom	Point de symétrie	Nombre de phonons impliqués	Branche
196	G^+	Г	1	iLO [65]
217	М	Г	2	oTO [168]

TABLE 4.5 – Tiré de [165]. Caractéristiques des modes de phonons visibles sur la carte de PLE des (6,5). iLO signifie *in plane Longitudinal Optical (phonon)* et oTO signifie *out of plane Tangential Optical (phonon)*.

Deuxièmement on peut noter la présence d'un ensemble de raies vers 1,34 eV, soit $\sim 90 \text{ meV}$ au dessus de S_{11} . Cette résonance a également été observée par d'autres équipes, et notamment évoquée par P. M. Vora *et al.* en 2010 [159]. Elle pourrait être le résultat d'un processus similaire à celui invoqué pour expliquer la résonance X_2 qui fait intervenir des phonons optiques perpendiculaires à la surface des NTCs (phonons optiques).



FIGURE 4.39 – PLE réalisée à 13 K sur le nanotube n°51. La procédure utilisée est décrite dans le texte. A : Somme de tous les spectres de PL de la PLE. On observe deux massifs : l'un vers 1,225 eV constitué d'une raie large (~ 5 meV de LMH) l'autre vers 1,245 eV, constitué de 3 raies proches et de largeur de l'ordre du meV. B : Carte de PLE, où l'axe des abscisses donne l'énergie d'émission, l'axe des ordonnées l'énergie d'excitation et le code couleur l'intensité de PL. Le code couleur est logarithmique. C : Intensité de la PL sommée sur la gamme 1, 18 – 1, 28 eV en fonction de l'énergie d'excitation. On peut observer une résonance très large autour de 1,45 eV qui correspond à l'absorption sur l'exciton noir KK' à l'aide d'un phonon de 160 meV, ainsi qu'une résonance plus marquée vers 1,34 eV, qui n'est pas attribuée avec certitude (voir texte).



FIGURE 4.40 – PLE du nanotube n°51 à 13 K détaillée en fonction des raies d'émission. Le graphe du haut montre la somme des spectres de PL obtenus en PLE superposée à la mesure d'absorption sur ensemble. Les zones de cette somme qui sont colorées sont les bandes d'intégration utilisées pour délimiter les raies d'émission. Le graphe du bas montre l'évolution de l'intensité de PL de chaque raie en fonction de l'énergie du laser avec le même code couleur. L'axe des abscisses est en relatif par rapport au maximum de l'absorption sur ensemble (énergie de S_{11}). On peut voir que toutes les raies présentent les deux parties résonnantes décrites dans la figure 4.39. Ces deux résonances sont situées à 90 meV et 200 meV. En pointillés bleus le spectre d'absorption sur ensemble est également représenté, et montre des résonances aux mêmes énergies que la PLE du NTC n°51. En trait noir le spectre de PL du NTC n°51 excité à 1,59 eV, soit 345 meV au dessus de 1,245 eV. Le trait en pointillés verts montre l'emplacement d'un pic de résonance commun à toutes les PLE et dont l'énergie n'est pas dépendante de l'énergie d'émission. Cette résonance n'est pas clairement attribuée dans la littérature et est discutée dans le texte. Les traits pleins en vert marquent l'emplacement du pic de résonance du phonon optique G pour les trois PLE où il est présent.

4.5.3 Résonances sur les états noirs

Résonance X_2

Les résonances situées en dehors des transitions excitoniques S_{ii} sont des résonances impliquant généralement un phonon. C'est le cas de la résonance à 1,45 eV, située de 180 meV à 220 meV au dessus de S_{11} [157, 166, 167, 169, 170]. Cette résonance assistée par phonon a déjà été observé sur des ensembles de (6,5) [167, 158, 171], mais aussi sur (6,5) individuel [172], et est nommé X_2 . Cette résonance résulte de l'interaction de l'exciton dit « KK' » avec des phonons du bord de la PZB. Ces excitons sont appelés excitons KK' du fait du moment de leur centre de masse, situé proche des points K et K' de la structure de bande du graphène. A cause de ce moment élevé, les excitons noirs KK' ne peuvent pas se coupler directement aux photons, porteurs d'un moment très faible. C'est donc un processus impliquant un phonon d'énergie $\hbar \omega_{ph}$ possédant le bon moment qui permet à un photon de créer ou détruire un exciton noir KK' d'énergie $E_{11} + \Delta E_K$ où E_{11} est l'énergie de l'exciton brillant et $\Delta E_{\rm K}$ est la différence d'énergie entre exciton brillant et exciton noir KK'. La figure 4.42 illustre le diagramme d'énergie et les processus impliquant l'exciton noir. La résonance X_2 est modélisée par l'interaction de plusieurs branches de phonons situées au point K de la PZB du graphène avec l'exciton KK'. La forme de la résonance est ajustée dans l'article de P. M. Vora par la fonction suivante [159] :

$$f(E) = \Theta(E - E_{X_2}) \exp(-(E - E_{X_2})/E_0) \otimes \exp(-(E - E_{X_2})^2/2\epsilon^2)$$
(4.4)

où le signe Θ est une fonction de Heaviside, E_{X_2} l'énergie de la résonance X_2 ($E_{X_2} \equiv E_{11} + \Delta E_K + \hbar \omega_{\rm ph}$), E_0 une énergie qui décrit la décroissance de la densité d'états accessibles sur l'état d'énergie E_K et \otimes une convolution par une fonction gaussienne pour prendre en compte un élargissement spectral. La figure 4.43 montre trois NTCs individuels différents qui présentent tous la résonance X_2 dans leur spectre d'excitation. Sur la figure 4.41, la résonance X_2 est ajustée avec la formule empirique 4.4. Les paramètres d'ajustement sont : $E_{X_2} = E_{11} + 193$ meV, $E_0 = 100$ meV et $\epsilon = 17$ meV. Les valeurs de E_0 et ϵ ne sont pas discutées ici, du fait de leur sens physique incertain, mais la valeur de $E_{X_2} - E_{11}$ déterminée avec notre ajustement est en accord avec celle publiée par J.M. Vora en 2010, qui est de 193 \pm 3 meV.



FIGURE 4.41 – Ajustement de la forme de la résonance X_2 observée en PLE à température cryogénique sur un NTC individuel. En noir les données expérimentales, en rouge l'ajustement par la fonction de la formule 4.4 avec comme énergie de seuil 193 meV par rapport au maximum de l'absorption d'ensemble (S_{11}). En pointillés bleus l'absorption sur ensemble à température ambiante, qui donne une forme moins asymétrique que la résonance sur NTC individuel.



FIGURE 4.42 – Diagramme d'énergie des résonances observées en PLE sur NTCs individuels. Le diagramme montre l'énergie et l'origine de la bande X_2 en PLE et en absorption, ainsi que de la bande X_1 , visible en PL (mais pas sur notre dispositif, qui n'est pas sensible à l'énergie de X_1). Elle est due à l'absorption d'un photon sur l'état noir KK' via l'émission d'un phonon de moment K. L'énergie du phonon impliqué est de ~ 160 meV. Ce processus est visible en PLE car les excitons ainsi créés dans l'état noir peuvent peupler l'état brillant par le biais de phonons (et éventuellement par le biais de défauts comme proposé dans la littérature [173]). Le processus inverse, c'est-à-dire l'émission d'un photon à une énergie différente de S_{11} par le biais de l'émission d'un photon à une énergie différente de S_{11} par le biais de l'émission d'un photon possédant le bon moment est également possible. L'énergie du photon ainsi émis depuis l'état noir est appelé X_1 . Ce processus a été observé en PL à chaud par différentes équipe [127, 174], mais est très peu probable à froid. La probabilité de peupler l'état noir depuis l'état brillant suit une loi de Boltzmann d'après A. R. Amori *et al.* [173].

Résonance Y_2

La transition nommé Y_2 est située plus bas en énergie, ~ 90 meV au dessus de S_{11} et l'origine de cette bande pourrait être similaire à celle de la bande X_2 , une absorption sur l'état noir KK' avec l'aide d'un phonon d'énergie ~ 90 meV – $\Delta E_{\rm K} = 65$ meV en prenant $\Delta E_{\rm K} = 25$ meV [171]. P.M. Vora *et al.* observent également cette résonance sur d'autres chiralités à température ambiante, et avancent l'hypothèse d'un mécanisme similaire à celui de la résonance X_2 mais l'intensité de cette résonance devrait être 200 fois moins grande d'après leur modèle [159]. Toutefois, les phonons impliqués dans leur modèle sont des phonons oTO et oTA (pour out of plane Tangential Optical/Acoustic phonons), et leur couplage pourraient être exaltés par la présence de défauts [175, 176, 177, 173]. Or les NTCs dispersés par force de cisaillement utilisés pour nos expériences présentent des pics D en spectroscopie Raman très intenses, et les pics D sont également plus intenses lorsque la densité de défauts est importante. Cependant cette résonance n'est pas toujours visible et ne possède pas toujours la même forme, elle est parfois très intense (comparable à X_2) avec une structure composée de 2 raies, comme sur les spectres rouge et noir de la figure 4.43, et parfois peu intense comparée à X_2 , avec une seule raie large. Dans quelques cas elle n'est pas visible du tout, comme sur le spectre bleu de la figure 4.43. Cette diversité de spectres dans les mesures sur une même chiralité, issue d'une même solution et dans les mêmes conditions expérimentales suggère plutôt un phénomène extrinsèque : polymère, interactions avec la surface etc. Dans la thèse de J. Glückert, une résonance en PLE située dans cette gamme d'énergie est attribuée à des phonons oTO couplés à l'état brillant via l'aide de liaisons covalentes aluminium/carbone, dues à la croissance d'une couche d'alumine directement sur les NTCs [178]. Nos échantillons possèdent également une couche d'alumine, mais elle est en dessous des NTCs, et elle est supposée être passive (l'aluminium déposé par évaporation est laissé à l'air libre plusieurs jours pour lui laisser le temps de s'oxyder) lorsque le dépôt de NTCs est réalisé. Pour pouvoir conclure sur l'origine de cette résonance, et notamment quel état, brillant ou noir, est mis en jeu, il faudrait pouvoir observer la transition symétrique, impliquant l'émission d'un photon assisté par phonon depuis l'état noir. Le diagramme correspondant est schématisé sur la figure 4.44. Mais la gamme d'énergie correspondante à cette hypothétique transition que l'on appellera Y_1 tombe seulement 40 meV en dessous de la S_{11} , et est de ce fait un peu mélangée à la PL de la S_{11} à température ambiante. Nous n'avons pas observé de raies à température ambiante qui serait dissociées de la S_{11} . Toutefois une étude plus approfondie sera réalisée pour essayer de déterminer si une raie de PL peut être contenue dans l'aile rouge de certaines raies de PL de (6,5) à chaud. On peut noter que plusieurs équipes différentes ont observé une faible émission dans la queue rouge de la S_{11} , parfois attribuée à une émission sur des états extrinsèques aux NTCs [174], parfois attribuée à une émission sur l'état brillant assistée par un phonon RBM [127], où encore parfois attribuée à des « états profonds » excitoniques [169, 179]. Un résumé des articles faisant mention des ces transitions, en absorption comme en PL, est présenté en annexe D.

En conclusion, les spectres de PLE des NTCs (6,5) présentent des résonances dont l'origine n'est pas clairement établie dans la littérature. Ces résonances ont la particularité d'être identiques d'une raie de PL à l'autre au sein d'un même nanotube. Cela suggère des mécanismes liés à des états non localisés, qui pourraient peupler indifféremment tous les sites de localisation. Dans l'hypothèse d'une absorption assistée par phonon sur l'exciton noir KK', la non localisation de l'état où l'exciton est créé pourrait être expliquée par le moment du centre de masse de l'exciton, qui prévient tout mécanisme de localisation. Pour pouvoir observer des états en absorption qui soient couplés avec l'exciton localisé, une excitation quasi-résonante sur S_{11} est nécessaire. La section suivante porte sur l'étude des raies de PL par le biais de PLE sur S_{11} .



FIGURE 4.43 – PLE sur trois nanotubes différents réalisées à 13 K. La résonance nommée X_2 dans le texte est bien présente sur les trois NTCs. Elle est située autour de 1,45 eV. L'autre résonance, appelée Y_2 , située à plus basse énergie autour de 1,34 eV n'est pas présente sur tous les NTCs. Pour les trois PLE, une courbe de la PLE du fond est associée avec la même couleur. Elle permet d'avoir une idée du 0.



FIGURE 4.44 – Diagramme d'énergie de la résonance Y_2 visible en PLE. Le diagramme de la résonance X_2 est également indiqué en transparence pour comparer les énergies des phonons impliqués. De façon similaire à la résonance X_2 , la résonance Y_2 pourrait être due au couplage de l'exciton noir KK' avec un phonon optique de bon moment et d'énergie de l'ordre de 65 meV. Le processus inverse, c'est-à-dire impliquant l'émission d'un phonon, devrait conduire à l'observation d'une raie de PL appelée Y_1 à une énergie très proche de celle de l'exciton brillant.
4.5.4 PLE quasi-résonante sur S_{11}

Observations expérimentales

Les excitons sont localisés dans des puits, sur des niveaux d'énergie qui sont donc situés en dessous de S_{11} . Nous nous sommes donc intéressés à la possibilité de voir la résonance S_{11} en PLE en utilisant un filtre passe bas en énergie très sélectif. Le filtre utilisé est un Semrock TLP01-1116, qui permet de séparer l'excitation de la collection avec un écart minimal de l'ordre de $20 \pm 5 \text{ meV}$ (dépend de la polarisation et de l'alignement). Cet écart est a priori suffisamment petit pour pouvoir exciter les NTCs sur S_{11} et observer la recombinaison radiative des excitons dans les différents états confinés situés quelques dizaines de meV en dessous. La résonance S_{11} est visible en absorption sur ensemble à chaud vers $1,245 \,\mathrm{eV}$. Les raies de luminescence vont de 1,17 eV à 1,27 eV d'après l'histogramme de la figure 4.32. La coupure du filtre accordable est placé vers 1,23 eV, ce qui permet de sonder la S_{11} jusqu'à ~1,24 eV. La figure 4.45 montre trois graphes de la PLE du NTC n°52³. Le NTC n°52 présente 8 raies de PL bien visibles à froid, visibles sur le spectre de PL de la figure 4.46. Le filtre placé à $1,23 \,\mathrm{eV}$ permet de voir les trois de plus basses énergies pendant que le laser sonde les énergies proches de S_{11} . Ces trois raies sont présentes sur la carte de PLE de la figure 4.45 à : 1,175 eV, 1,206 eV et 1,212 eV. On observe sur la carte (graphe B) deux choses :

- 1. Deux des trois raies ont plusieurs résonances en excitation dans la gamme de S_{11} . Ces résonances sont bien séparées et bien marquées, et leur intensité est de l'ordre de 5 à 10 fois supérieure à celle de la résonance X_2 en valeur crête.
- 2. Les raies de PL ne sont pas excitées simultanément.

Ces deux points sont importants pour notre modèle. Le premier implique qu'il y a plusieurs états qui absorbent dans la gamme S_{11} , et l'intensité de ces résonances, comparable à l'intensité de la S_{11} observée en absorption d'ensemble en regard de la transition X_2 , laisse penser que ces états sont très bien couplés avec les états fondamentaux qui luminescent.

Le deuxième point est visible sur la figure 4.46 où les résonances des trois raies de PL sont tracées en fonction de $E - E_{11}$. Les résonances ne sont pas toutes superposées, ce qui indique que ce n'est pas un état délocalisé qui absorbe. Or c'est ce que l'on attend pour S_{11} , qui est située à une énergie un peu plus haute que les états localisés.

^{3.} Ces mesures ont été réalisées par Raouf Amara au cours de son stage de Master2



FIGURE 4.45 – PLE réalisée à 13 K sur le nanotube n°52. A : Somme de tous les spectres de PL de la PLE. On observe deux raies intenses : l'une vers 1,205 eV et l'autre vers 1,212 eV, ainsi qu'une raie moins intense vers 1,175 eV. B : Carte de PLE, où l'axe des abscisses donne l'énergie d'émission, l'axe des ordonnées l'énergie d'excitation et le code couleur l'intensité de PL. Le code couleur est linéaire. C : Intensité de la PL sommée sur la gamme 1,17 – 1,22 eV en fonction de l'énergie d'excitation. On peut observer une résonance très large autour de 1,45 eV qui correspond à l'absorption sur l'exciton noir KK' (résonance X_2), et des pics de résonances très intenses vers 1,25 eV.



FIGURE 4.46 – PLE sur le NTC n°52 à 13 K. L'énergie de coupure du filtre est placée à $1,230 \pm 5 \text{ eV}$, ce qui permet une étude en PLE jusqu'à ~1,240 eV et une observation à partir de ~1,220 eV. La figure du haut montre en trait plein noir la somme des spectres de PL mesurés pendant la PLE, superposés avec l'absorption en traits pointillés bleus. Les traits pleins colorés correspondent aux différentes raies de PL qui sont différenciées en PLE sur la figure du bas. La figure du bas montre en trait de même couleur les PLE des trois raies de PL marquées d'une étoile sur le spectre de PL tracé en trait plein gris. L'absorption est également reportée en trait pointillé vert. On peut observer sur les trois courbes de PLE des résonances très intenses situées à des énergies différentes suivant les raies de PL.

Interprétations des résonances sur S_{11}

Nos observations expérimentales remettent en cause la vision de puits espacés de la figure 4.36 où les portions de nanotubes entre les puits sont considérés comme participant à une S_{11} délocalisée. Ce modèle conduit à une densité d'états sur S_{11} délocalisée très forte puisque de nombreux atomes de carbone y participent. Mais l'observation expérimentale réalisée sur le NTC n°52 montre qu'il n'y a pas de résonance fixe en PLE qui correspondrait à une hypothétique S_{11} délocalisée. On peut donc imaginer que le profil de potentiel le long des NTCs est plus chaotique, du fait de l'interaction avec grand nombre d'éléments présents dans l'environnement du NTC : substrat, polymère, molécules adsorbées, défauts cristallins etc. Il en résulterait un profil de potentiel en succession de creux et bosses, les excitons se piégeant dans les creux suffisamment profonds.

Une première interprétation possible est que les résonances visibles en PLE soient dues aux états excités du puits où l'exciton qui luminesce est piégé. Ce modèle est illustré schématiquement sur la figure 4.47. Dans ce modèle les résonances ne sont pas identiques d'un puits à l'autre, les profondeurs des puits n'étant pas les mêmes, ce qui est conforme à l'observation.



FIGURE 4.47 – Modèle schématique du profil de potentiel des NTCs. À gauche le modèle des puits espacés dans lesquels les excitons se piègent par diffusion le long de l'axe du NTC. Dans ce modèle, les variations de potentiels sont brusques et très localisées, de sorte qu'un grand nombre d'atomes de carbone participent à la densité d'état de S_{11} . Dans le cas de puits de potentiels plus larges et évasés, le nombre d'atomes de carbone participant à la densité d'états de S_{11} diminue fortement, jusqu'à éventuellement disparaître dans le cas d'un paysage de potentiel chaotique.

Les ordres de grandeurs qui sont d'intérêt pour ce modèle sont liés à la profondeur et la largeur des puits, qui gouvernent les écarts énergétiques que l'on peut attendre entre deux niveaux excités d'un puits. Dans notre cas, ces deux informations peuvent *a priori* être tirées de deux résultats précédemment présentés. La profondeur des puits peut être estimée à ~40 meV en prenant comme référence l'absorption à chaud. La largeur des puits peut être estimée grâce à la forme des raies de PL de nos NTCs. La largeur σ de la gaussienne représentant la densité de probabilité de l'exciton dans le fond du puits est de l'ordre de 5 nm d'après la sous-section 4.1.3. Cela constitue une limite inférieure à la largeur du puits, mais celui-ci peut être beaucoup plus large s'il est suffisamment profond. On peut imaginer un puits anharmonique évasé dont le fond permettrait de bien localiser les excitons et possédant des états excités à plus haute énergie dont la densité d'états serait plus élevée à mesure que l'on se rapproche du haut du puits. La figure 4.48 montre qualitativement la position des résonances par rapport à l'énergie de la PL. On pourrait s'attendre dans le cas d'un piège anharmonique évasé à un espacement décroissant entre états excités mais le nombre de raies observées est trop faible pour pouvoir conclure. On peut tout de même noter l'ordre de grandeur de l'énergie des résonances, de l'ordre de plusieurs dizaines de meV au dessus de la PL et jusqu'à 80 meV.



FIGURE 4.48 – Résonances en PLE des trois raies visibles du NTC n°52 à froid en fonction de l'écart entre énergie d'excitation et énergie d'émission (en meV). L'intensité est normalisée par la puissance d'excitation (en μ W) et le temps d'acquisition (en seconde). Les valeurs crêtes sont très importantes (plusieurs centaines de coups) comparées à celle obtenues lorsque l'on excite sur X_2 (entre 1 et 40).

La deuxième interprétation possible propose un couplage entre le puits émetteur et des puits voisins peu profonds, comme illustré sur la figure 4.49. Ce modèle expliquerait que les résonances en excitation soient différentes pour chaque raie de PL puisqu'elles viendraient d'états localisés, mais contrairement au modèle précédent, les écarts n'auraient plus de raison d'être régulièrement espacés si des puits voisins participent au spectre de PLE. Mais comme dans le cas de la première interprétation, la différence d'énergie entre états émetteurs et états résonnants en PLE est grande devant la profondeur supposée des puits (estimée avec la mesure d'absorption à chaud).

Dans les deux interprétations proposées, il se pose la question de la profondeur des puits, qui semble mal estimée par notre mesure par rapport à l'absorption à chaud. Il est possible que l'absorption à chaud se fasse également sur des états situés dans des puits suffisamment profonds pour être localisés même à température ambiante, et qu'en réalité la profondeur moyenne des puits puisse largement dépasser les 30 meV estimés dans la section 4.4.2. La raie de PL à température ambiante resterait inhomogène, mais l'élargissement thermique conduirait à une allure globale gaussienne, lisse, sans résonance individualisable.



FIGURE 4.49 – Modèle schématique du profil de potentiel des NTCs. Dans ce modèle, la S_{11} délocalisée n'existe plus et l'absorption se fait sur des états plus ou moins localisés. Les états faiblement localisés ne piège pas les excitons qui peuvent alors peupler les pièges proches spatialement. Les flèches vertes indiquent le déplacement de population excitonique.

En conclusion, les observations réalisées en PLE montrent un comportement inattendu pour la résonance S_{11} , à savoir sa disparation au profit de résonances propres à chaque raie de PL. Ces résonances de PLE pourraient être attribuées à des états localisés, soit sur les états excités des puits que l'on observe en PL, soit sur des états faiblement localisés de puits voisins couplés au puits émetteur. Toutefois les énergies mise en jeu imposent de revoir notre vision de l'exciton se piégeant à basse température. Pour des énergies de typiquement 60 meV, le piégeage pourrait être efficace également à température ambiante, et la raie S_{11} observée en PL à chaud pourrait être la somme de raies très élargies. Une accumulation de données de PLE pourrait nous aider à mieux comprendre le phénomène et ferait ressortir d'éventuelles tendances sur les écarts d'énergie si une origine commune existe. Des données supplémentaires doivent donc être prises pour compléter notre interprétation.

4.6 Diffusion spectrale et corrélations

L'étude temporelle de l'émission donne des informations sur l'aspect dynamique du potentiel ressenti par les excitons dans les NTCs. La sensibilité des NTCs déposés sur substrat aux fluctuations de charges extérieures est très grande. À tel point que certaines équipes proposent d'utiliser les NTCs comme senseurs électrostatiques microscopiques [43]. Les NTCs produits par l'équipe de Jana Zaumseil ont la particularité d'avoir plusieurs sites d'émission sur une distance de l'ordre du micromètre. Ce sont autant d'indicateurs en temps réel de la dynamique microscopique environnante. Ils sont de ce fait de bons candidats pour apporter des informations nouvelles sur la portée et la dynamique des interactions NTCs/environnement. Un point qui nous intéresse particulièrement est d'observer les corrélations de positions spectrales des raies.

Cette section présentera dans un premier temps un cas particulier d'anti-corrélation d'intensité entre deux raies d'émission. Cette mesure et l'analyse de cette trace temporelle ont été réalisées par Raouf Amara au cours de son stage de Master 2. Dans un deuxième temps, nous observerons un cas de corrélation de l'énergie d'émission, interprété comme résultant de deux sites très proches subissant un environnement fluctuant similaire.

4.6.1 Anti-corrélation d'intensité

La trace temporelle de l'émission du NTC n°52 réalisée à 13 K, $E_{laser} = 1,59 \text{ eV}$, une puissance d'excitation de 2 kW cm⁻² et un temps d'intégration de 2 s est présentée sur la figure 4.50. On peut observer deux raies, marquées par des étoiles rouge (pour la raie qui émet à plus basse énergie) et bleue (pour la raie qui émet à plus haute énergie), qui ont des intensités d'émission anti-corrélées. Lorsque la raie rouge disparaît, la raie bleue devient nettement plus intense.

L'intensité de chaque raie en fonction du temps est tracée sur la figure 4.51. Lorsque l'intensité de la raie rouge (située à 1,233 eV) chute, l'intensité de la raie bleue (située à 1,237 eV) augmente. Inversement, lorsque la raie rouge revient dans son état brillant la raie bleue revient à son niveau bas d'émission. Le phénomène se reproduit plusieurs fois en 200 s. On peut remarquer sur la courbe noire de la figure 4.51 que la somme de l'intensité d'émission des deux raies n'est pas constante, la disparition de la raie rouge ne s'accompagne pas d'une augmentation en intensité équivalente sur la raie bleue.

Les interprétations sont schématisées sur la figure 4.52.

 Modèle n° 1 : les 2 puits ne sont pas forcément côte à côte, mais le puits de la raie rouge subit des sauts spectraux, comme ceux présentés sur la figure 4.24 de la section sur la diffusion spectrale. Si les deux puits ont la même énergie d'émission lorsqu'il n'y a pas de charge en présence, l'énergie du site subissant le décalage Stark sera bien situé en dessous de l'énergie des deux puits lorsqu'il n'y a pas de charge. Toutefois, l'intensité totale émise est plus



FIGURE 4.50 – Trace temporelle du NTC n°52 réalisée à 13 K, 1,59 eV, $E_{laser} = 2 \, kW \, cm^{-2}$ et 2 s de temps d'intégration. Le code couleur représente l'intensité d'émission avec une échelle linéaire. Les étoiles rouge et bleue marquent la position spectrale des deux raies de PL qui présentent des intensités d'émission anti-corrélées.

grande lorsque les deux sites émettent à une énergie différente (voir figure 4.51), or une raie subissant un décalage Stark est généralement moins intense que lorsqu'elle n'est pas modifiée (c'est que l'on observe sur cet échantillon, avec par exemple le cas du NTC n°2 sur la figure 4.24). L'augmentation observée expérimentalement est donc un comportement rare dans le cadre de cette interprétation.

2. Modèle n° 2 : une charge se met dans le puits de la raie rouge et bloque les excitons, qui vont dans le puits spatialement à proximité qui se trouverait être le puits de la raie bleue. Mais, d'une part, nous n'avons pas de preuve qu'ils sont spatialement proches, le on/off sur la raie rouge empêchant de faire une mesure de SR. D'autre part, si le site de la raie rouge devient non radiatif, il pourrait servir de site de recombinaison non radiative, ce qui n'aurait *a priori* pas un effet d'augmentation de la raie bleue.

L'observation d'anti-corrélation est relativement rare puisque seulement deux traces temporelles montrent un phénomène d'anti-corrélations marquées pour l'instant. Mais une étude plus poussée réalisée par Raouf Amara est en cours.



FIGURE 4.51 – Trace temporelle de l'intensité de deux raies du NTC n°52. En bleue la raie de PL centrée autour de 1,237 eV, en rouge la raie de PL centrée autour de 1,233 eV, et en noir la somme des deux.



FIGURE 4.52 – Interprétation des anti-corrélations observées sur les traces de PL. Deux modèles sont présentés. Le modèle n°1 fait intervenir deux puits qui émettent à la même énergie, mais spatialement indépendant. C'est un modèle reposant sur des sauts spectraux. Le modèle n°2 fait intervenir deux puits qui émettent à une énergie différente, mais qui sont spatialement proche devant la longueur de diffusion des excitons. Ce modèle repose sur une redistribution de population d'excitons.



FIGURE 4.53 – Trace temporelle d'une raie d'émission dédoublée du NTC n°2 étudiée dans la section 4.2.3. Les traits rouge et bleu montrent les énergies de PL des ZPL déterminées par un ajustement bi-lorentzien.

4.6.2 Corrélations spectrales

La diffusion spectrale, déjà discutée dans la section 4.3.2, est liée à des interactions dont la portée est typiquement d'une dizaine de nanomètres [180, 119, 43]. Au vu de la distance moyenne entre sites d'émission qui est de l'ordre de ~ 70 nm, la probabilité de voir deux raies dont les énergies d'émission sont corrélées est faible. Les traces temporelles réalisées jusqu'à maintenant vont effectivement dans ce sens avec une seule occurrence de deux raies corrélées spectralement. Ce NTC est le NTC n°2, dont les mesures de SR sont celles choisies comme exemple sur les figures 4.15 et 4.22. La raie n°3, en bleu sur les figures 4.15 et 4.22, est composée de deux raies très proches qui ont été traitées comme une seule raie de PL dans le traitement présenté dans la sous-section 4.2.3. En effet, une trace temporelle, visible sur la figure 4.53, nous a permis de nous rendre compte que ces deux raies proches spectralement subissent une diffusion spectrale parfaitement corrélée (coefficient de corrélation de 0,95). Or les décalages Stark sont invisibles pour une charge dès lors qu'elle est placée à plus de 20 nm en prenant la valeur de 0,44 eÅ déterminée par J. Noé *et al.* en 2018 pour le dipôle permanent formé par l'exciton piégé [43] et la résolution spectrale du dispositif de détection de 0.2 meV. On peut donc supposer que cette double raie de PL provient soit de deux sites très proches, soit d'un seul site subissant une diffusion spectrale rapide entre deux états d'énergies proches. En reportant le décalage Stark de chaque raie (par rapport à la valeur haute, considérée comme l'énergie sans effet Stark), on peut observer sur la figure 4.54 que les décalages subis par la raie « bleue » (située à plus haute énergie dans le doublet) sont moins importants que les décalages de la raie « rouge ».



FIGURE 4.54 – Décalage Stark de l'énergie d'émission de chaque raie de la double raie du NTC n°2. Le coefficient de la pente de l'ajustement linéaire est de 0,785.

Le décalage Stark observé en PL peut être modélisé par l'interaction d'un exciton piégé de dipôle permanent \vec{p} et d'un dipôle créé par une charge piégée et sa charge miroir dans le substrat à des distances de respectivement \vec{r} et $\vec{r_m}$ de l'exciton piégé. La figure 4.55 illustre schématiquement un cas possible d'orientation des différents éléments. Le décalage induit sur l'émission de PL de l'exciton peut se lire au premier ordre comme [43] :

$$\Delta \mathbf{E}_{\mathrm{PL}} = \frac{-\mathbf{e}}{4\pi\epsilon_0} \vec{p}. \left(\frac{\vec{r}}{|\vec{r}|^3} - \frac{1-\epsilon_r}{1+\epsilon_r} \frac{\vec{r_m}}{|\vec{r_m}|^3}\right)$$

où ϵ_r est la constante diélectrique relative du matériau et ϵ_0 est la constante diélectrique du vide. Ce décalage est donc dépendant de l'angle entre le dipôle de l'exciton piégé et le dipôle créé par la charge piégée. Dans le cas évoqué de corrélation spectrale du NTC n°2, le décalage spectral différent pour les deux raies pourrait indiquer une sensibilité différente de chaque piège au champ électrostatique généré par les dipôles (charges piégées, molécules polaires etc) présents dans l'environnement. Cela pourrait venir d'un dipôle \vec{p} différent. Le coefficient directeur de la droite ajustée sur les points de la figure 4.54 est de 0,785, ce qui peut être interprété comme une différence de 20% sur la force du dipôle de la raie bleue. C'est un argument en faveur de deux sites proches plutôt qu'un même site diffusant rapidement, dont le dipôle est fixé par la nature du puits. élément sous droit, diffusion non autorisée

FIGURE 4.55 – Tiré de [43]. Schéma d'une charge piégée à la surface d'un substrat à proximité d'un NTC (en marron) déposé sur le substrat. Le dipôle créé par la charge piégée produit un décalage Stark sur les excitons piégés dans le NTC. La valeur du décalage dépend du champ ainsi que de l'orientation du dipôle, ici représentée par la flèche bleue clair.

En conclusion, on voit que des informations spectrales peuvent permettre de déduire des informations spatiales en faisant des hypothèses sur les mécanismes de diffusion spectrale.

Conclusion

Ce chapitre traite de la localisation des excitons à basse température dans des pièges créés non intentionnellement par les inhomogénéités de l'environnement des NTCs. La présence de multiples raies d'émission dans les spectres de PL des NTCs à température cryogénique est attribuée à une répartition aléatoire du potentiel le long des NTCs, qui produit des pièges dont la profondeur varie d'un piège à l'autre. Une étude systématique de super-résolution hyperspectrale de quelques dizaines de NTCs a permis de remonter à la fois à la distance entre ces pièges excitoniques, mais également à leur profondeur. La distance moyenne entre deux sites de piégeage excitonique est estimée à 70 nm et semble suivre une distribution poissonienne. La profondeur moyenne des puits de potentiel est estimée à quelques dizaines de meV avec l'observation d'un écart type important. En pratique, la profondeur de la plupart des puits supérieure à 30 meV nous laisse penser que les excitons peuvent être localisés dans ce type d'échantillon même à température ambiante, comme c'est le cas pour les défauts intentionnels réalisés par fonctionnalisation de la surface des NTCs [132, 181, 182]. En plus des mesures de super-résolution, des mesures de PLE ont montré que l'image de la transition excitonique S_{11} doit être revisitée à basse température. Les mesures montrent en effet une disparition du caractère universel de la résonance S_{11} pour les différents pièges excitoniques. Cette étude suggère que les propriétés d'absorption des NTCs à froid (et éventuellement à chaud) sont gouvernées par la physique des pièges excitoniques, donc profondément liées à l'environnement. Enfin, le début d'une étude sur les corrélations temporelles menée conjointement avec Raouf Amara montre des anti-corrélations et des corrélations qui pourront apporter un éclairage différent sur l'interaction entre les pièges et l'environnement fluctuant.

Conclusion

La découverte de l'émission de photons dégroupés par des nanotubes de carbone individuels à basse température en 2008 les a rendus très attractifs pour certains types d'applications requérant des émetteurs contactables électriquement et émettant dans les bandes télécoms. Mais ces applications ne peuvent transiger sur certains critères comme l'efficacité quantique et la stabilité spectrale qui ne sont pour le moment pas bien contrôlées dans les nanotubes. Mentionnons cependant les travaux réalisés au LPA sur les nanotubes de carbone placés dans des micro-cavités optiques, qui ont permis d'augmenter significativement l'efficacité quantique effective d'émission de ces objets. On peut également citer les travaux sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, qui ont permis d'améliorer le rendement et la stabilité spectrale. Mais les nanotubes ne sont pas encore suffisamment bien compris pour pouvoir être utilisés dans des applications d'optoélectronique. Une source de photon uniques pour la cryptographie quantique doit par exemple générer à la demande des photons uniques et indiscernables. L'indiscernabilité des photons dans les nanotubes de carbone est fortement limitée par la faible stabilité spectrale. Cela vient de l'effet prépondérant de l'interaction de l'environnement avec les excitons, qui sont les quasi-particules gouvernant les propriétés optiques des nanotubes.

L'environnement modifie en profondeur les propriétés optiques des nanotubes. Ainsi le couplage des excitons aux phonons est modifié par leur localisation et par les contraintes mécaniques. Il permet d'observer l'émission de photons uniques. Mais il est aussi source de fluctuations, d'hétérogénéités et ces différents aspects sont difficiles à contrôler. Dans le but de mieux comprendre l'effet de l'environnement sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone, nous avons mis en place deux expériences s'intéressant à la transition excitonique fondamentale. Ces deux expériences sont complémentaires, puisque l'absorption permet de sonder les états électroniques intrinsèques des nanotubes de carbone tandis que la photoluminescence permet de voir ceux qui luminescent (et qui sont souvent des niveaux de pièges ou des états extrinsèques de basse énergie), donc ceux qui sont utilisés pour les applications optiques. Dans ce contexte, les états électroniques les plus intéressants pour comprendre les effets de l'environnement sur les propriétés optiques sont les états proches du niveau excitonique fondamental : la transition S_{11} .

Le dispositif d'absorption en lumière polarisée nous a permis d'observer à la fois en imagerie et en spectroscopie des nanotubes ultra-longs synthétisés au LCC à Montpellier ainsi qu'à l'ENS. L'imagerie nous a permis de visualiser *in situ* des nanotubes de carbone, ce qui est intéressant pour une caractérisation rapide de densité lors d'une croissance par exemple. Concernant la spectroscopie d'absorption, la forme des spectres et la largeur des résonances ne correspondent pas à ce que l'on attend pour des nanotubes individuels mono-parois. Ces différences peuvent être dues à la présence de fagots ou de nanotubes multi-parois. Les mesures sont aussi faussées par la dépolarisation parasite des éléments optiques du montage, qui limite également la sensibilité du dispositif. Les expériences ont permis de mieux comprendre les différentes origines de cette dépolarisation, et certaines observations ont été bien reproduites par la modélisation, ce qui nous a permis d'améliorer le maintien de polarisation. Un élément clé de ce maintien est le dispositif de grossissement accordable, qui permet de minimiser la dépolarisation de l'objectif de microscope en permettant d'utiliser une plus petite ouverture numérique effective. Mais le dispositif dans l'état actuel n'a pas permis l'observation de la transition S_{11} des nanotubes (6,5), le rapport signal sur bruit n'étant pas assez bon pour extraire la résonance du bruit sur la caméra même sur des temps d'acquisition de plusieurs dizaines de minutes. Le principal élément limitant est l'objectif de microscope. Nous ne pouvons pas utiliser les objectifs possédant le meilleur maintien de polarisation car ceux-ci possèdent des distances de travail trop courtes pour pouvoir travailler avec un cryostat.

Un article très récent de Yao *et al.* [183] propose une configuration légèrement différente dans un dispositif très similaire à celui qui nous a inspiré pour ce travail [42]. La lumière n'est pas polarisée linéairement mais elliptiquement grâce à une lame $\lambda/4$. Les auteurs observent des nanotubes de carbone de plusieurs nanomètres de diamètre mais estiment avoir une sensibilité suffisante pour observer les objets 1D de petit diamètre (jusqu'à 0,3 nm pour les nanotubes de carbone). Dans la littérature, un autre moyen d'obtenir un bon signal sur bruit sans réjection du laser est d'avoir une ouverture numérique très importante (typiquement plus grande que 1). Mais atteindre une grande ouverture numérique est compliqué à basse température, où l'utilisation d'huile optique est impossible. Toutefois, il est peut-être possible de surmonter la difficulté d'une ouverture numérique importante en utilisant un milieu quasi-homogène à l'interface sur laquelle sont déposés les nanotubes. Cette configuration, que l'on nomme adaptation d'indice (*index matchinq*), réduirait considérablement la quantité de lumière réfléchie et permettrait d'observer la transition S_{11} des (6,5) à froid sans le besoin d'un dispositif de maintien de polarisation. C'est ce genre de configuration qui a été utilisé pour observer des nanoparticules d'or extrêmement petites (jusqu'à quelques nanomètres) en lumière blanche par K. Lindfors et al. en 2004 [78]. Cette technique a également été utilisée sur des (6,5) individuels dans l'équipe de Achim Hartschuh au LMU à Munich. Ces résultats ne sont pas publiés mais rapportés dans le manuscrit de thèse de Tobias Gokus [85]. Ces deux études ont néanmoins été réalisées à température ambiante avec des huiles optiques pour réaliser l'adaptation d'indice, ce qui n'est pas compatible avec les basses températures. L'utilisation d'une lentille à immersion solide d'indice proche de celui du substrat est une voie envisageable pour réaliser un dispositif d'adaptation d'indice possédant une grande ouverture numérique et compatible avec les températures cryogéniques.

Le dispositif de photoluminescence à température cryogénique a permis de mener une étude de super-résolution hyperspectrale sur des échantillons de (6,5) individuels présentant des raies de photoluminescence multiples à basse température. Leur présence est attribuée à une répartition spatiale de pièges excitoniques qui localisent les excitons sur quelques nanomètres le long de l'axe des nanotubes. Ces pièges sont non-intentionnels et sont une signature de l'interaction prononcée des nanotubes avec l'environnement. La mesure de super-résolution a permis de montrer que la distance moyenne entre deux sites de localisation voisins est de l'ordre de 70 nm. Cette distance est plus petite que la longueur de diffusion, estimée à \sim 300 nm à température cryogénique en se basant sur les mesures réalisées par d'autre équipes à température ambiante [112, 141]. Cela suggère que tous les excitons photo-créés finissent par se piéger dans un puits suffisamment profond.

Dans un deuxième temps, des mesures de photoluminescence résolue en excitation ont permis d'observer plusieurs choses. D'une part des résonances au dessus (de 70 meV à 350 meV) de S_{11} qui semblent couplées à tous les sites de piégeage excitonique. D'autre part, de façon plus surprenante, des résonances sur S_{11} qui sont propres à chaque site excitonique.

La résonance située à plus haute énergie est bien connue et documentée dans la littérature (résonance X_2). Elle est attribuée à un processus d'absorption sur l'état excitonique KK'. Cet exciton possède un moment non nul et n'est donc pas directement couplé à la lumière, cette transition est assistée par un phonon optique possédant une énergie de l'ordre de 160 meV. La deuxième résonance couplée à tous les pièges, située à ~90 meV, n'est pas visible sur tous les nanotubes. Elle pourrait être également liée à l'exciton KK'. La présence de cette résonance peu documentée dans la littérature a été mise en lien avec l'observation d'une bande D très intense dans les spectres Raman. Cette résonance pourrait être due au couplage entre l'exciton noir KK' et des modes de phonons assistés par défauts.

Enfin, l'étude de photoluminescence résolue en excitation quasi-résonante sur la transition S_{11} a permis de mettre en évidence des résonances propres à chaque raie de PL, suggérant une disparition de la S_{11} délocalisée, propriété intrinsèque des nanotubes, au profit d'états localisés couplés aux pièges excitoniques.

Cette observation demande à être soutenue par une statistique sur de nombreux nanotubes, qui permettrait de mieux appréhender les échelles caractéristiques d'énergie mises en jeu. De nombreuses interrogations sont en effet posées par cette observation : quelle est la profondeur réelle des puits de localisation, est-ce que les excitons retrouvent un caractère délocalisé à température ambiante, ou encore comment les sites de recombinaison non radiative influent sur la luminescence venant des sites de localisation. Des efforts doivent également être portés sur la modélisation des interactions NTCs/environnement, en particulier les échelles d'énergie des différentes origines de localisation discutées dans la littérature. Une meilleure connaissance des différentes origines du piégeage des excitons dans les NTCs pourrait nous permettre de contrôler la densité de certains types de défauts (par exemple en limitant l'exposition à l'air libre, ou en réalisant des échantillons enterrés pour limiter la présence de molécules adsorbées). Une collaboration avec l'équipe de S. K. Doorn (Los Alamos National Laboratory) initiée pour les expériences d'électrodynamique quantique en cavité menées dans l'équipe d'optique du LPA, pourrait nous fournir des échantillons différents, comportant des défauts très profonds en énergie

dont la densité peut être contrôlée. Des mesures de super-résolution associées à des mesures de photoluminescence résolue en excitation sur S_{11} pourraient montrer les états excités des sites de fonctionnalisation. On pourrait ainsi sonder le caractère homogène ou hétérogène des énergies de ces états excités d'un site à l'autre (sachant que les sites ont la même origine : la fonctionnalisation). De façon générale, réaliser des expériences similaires sur différents types d'échantillons pourrait nous aider à comprendre l'origine de la localisation, la profondeur des puits et la présence ou non de la S_{11} en excitation. Idéalement, ces expériences sont à croiser avec des expériences d'absorption.

Les corrélations temporelles sont un autre aspect de nos expériences qui apportent des informations sur la nature des défauts et leur interaction avec l'environnement. J. T. Glückert rapporte deux types de comportements à propos de la diffusion spectrale [178, 184], qu'il attribue à des origines de piégeage différentes. Des nanotubes comportant des défauts différents proches spatialement pourraient permettre d'observer les différences de comportement des sites de localisation lorsqu'ils sont soumis à des fluctuations de l'environnent similaires. Enfin, les études de corrélations nous donnent plus d'information sur la portée des interactions en jeu. Les calculs et les expériences réalisés par plusieurs équipes montrent que les charges ont un effet visible sur la photoluminescence sur une distance allant jusqu'à une vingtaine de nanomètres [185, 186, 43]. Dans le cas des anti-corrélations d'intensités, une méthode de mesure/d'analyse permettant d'avoir accès à la super-résolution reste à trouver pour mettre en relation position des sites et comportement spectral. Cela pourrait nous donner des informations sur la diffusion des excitons dans les nanotubes de carbone. De façon générale, le fait d'avoir de nombreux sites de localisation proches spatialement au regard de la longueur de diffusion est un outil d'étude intéressant grâce au potentiel couplage entre les populations excitoniques des sites via la diffusion.

Pour conclure, ce travail a montré l'importance de l'environnement sur la photoluminescence des nanotubes de carbone. Les nanotubes fournis par l'équipe de Jana Zaumseil au PCI à Heidelberg nous ont permis d'observer des sites de piégeages multiples avec des profondeurs et des répartitions spatiales aléatoires, ce qui montre que même au sein d'un nanotube individuel, les propriétés optiques ne sont pas homogènes. La densité importante de ces pièges de localisation excitonique semble faire disparaître les propriétés intrinsèques des excitons aussi bien en luminescence qu'en excitation. Contrôler ces effets d'interfaces est un enjeu important pour les applications. Les récents résultats obtenus par différentes équipes nous permettent d'envisager un meilleur contrôle dans les années à venir, ce qui couplé à une meilleur compréhension de la physique de l'exciton en interaction avec l'environnement permettra sûrement de répondre aux besoins des applications telles que les télécommunications sécurisées. Le contrôle des propriétés bénéficie d'une part des progrès constants sur la synthèse [187, 188, 189], et d'autre part des progrès sur la gestion de l'environnement. Premièrement grâce à la fonctionnalisation de l'interface, soit dans le but de créer des défauts profonds, soit dans le but de coupler des molécules actives telles que les colorants [190, 132]. Deuxièmement en isolant

les nanotubes de leur environnement, par exemple en créant des systèmes de types cœur coquille à base de nanotubes de carbone [191]. Pour conclure, le dispositif et les expériences réalisées au cours de ce travail pourront être utilisés sur d'autres types d'échantillons, et permettront de mieux comprendre la physique très riche des excitons dans les nanotubes de carbone.

BIBLIOGRAPHIE

- LV Radushkevich and V áM Lukyanovich. O strukture ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. Zurn Fisic Chim, 26(1):88–95, 1952. 1, 5
- [2] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354(6348):56, November 1991. 1, 5, 6, 26
- [3] DS Bethune, Ch H Kiang, MS De Vries, G Gorman, R Savoy, J Vazquez, and R Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomiclayer walls. *Nature*, 363(6430) :605–607, 1993. 1, 6
- [4] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature, 363(6430) :603–605, June 1993. 1, 6
- [5] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi, and T. Thio. Electrical conductivity of individual carbon nanotubes. *Nature*, 382:54, July 1996. 1
- [6] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito. Physics of carbon nanotubes. Carbon, 33(7) :883–891, 1995. 1, 29
- [7] A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, editors. Carbon Nanotubes : Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties, and Applications. Number v. 111 in Topics in applied physics. Springer, Berlin; New York, 2008. OCLC : ocn154712378. 1, 29, 56
- [8] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 73(17):2447–2449, October 1998. 1
- Max M. Shulaker, Gage Hills, Nishant Patil, Hai Wei, Hong-Yu Chen, H.-S. Philip Wong, and Subhasish Mitra. Carbon nanotube computer. Nature, 501(7468) :526–530, September 2013.
- [10] Adriaan J. M. Mackus, Nick F. W. Thissen, Johannes J. L. Mulders, Petrus H. F. Trompenaars, Zhihong Chen, Wilhelmus M. M. Kessels, and Ageeth A. Bol. Resist-free fabricated carbon nanotube field-effect transistors with highquality atomic-layer-deposited platinum contacts. *Applied Physics Letters*, 110(1):013101, January 2017. 1
- [11] Yang Liu, Sheng Wang, Huaping Liu, and Lian-Mao Peng. Carbon nanotubebased three-dimensional monolithic optoelectronic integrated system. *Nature Communications*, 8 :15649, June 2017. 1
- [12] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, Chad B Huffman, and R Bruce Weisman. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, 2002. 1

- [13] Tsuneya Ando. Excitons in carbon nanotubes. JPSJ, 66(4) :1066–1073, 1997. 1
- [14] J. W. Mintmire and C. T. White. Universal Density of States for Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 81(12) :2506–2509, September 1998. 1, 14
- [15] Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, Philip Kim, and Charles M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662) :62–64, January 1998. 1
- [16] Jeroen WG Wilder, Liesbeth C Venema, Andrew G Rinzler, Richard E Smalley, and Cees Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662) :59, 1998. 1
- [17] S M Bachilo, M S Strano, C Kittrell, R H Hauge, R E Smalley, and R B Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602) :2361–2366, 2002. 1, 158
- [18] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103(1-3) :2555–2558, June 1999. 1, 17
- [19] C. L. Kane and E. J. Mele. Electron Interactions and Scaling Relations for Optical Excitations in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 93(19):197402, November 2004. 1, 20
- [20] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence. *Physical Review B*, 72(24) :241402, December 2005. 1, 20, 108
- [21] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science (New York, N.Y.)*, 308(5723):838–840, 2005. 1
- [22] Claus F Klingshirn. Semiconductor Optics. Springer Science & Business Media, 2012. 2, 20, 108
- [23] K. Matsuda, Y. Kanemitsu, K. Irie, T. Saiki, T. Someya, S. Miyauchi, and S. Maruyama. Photoluminescence intermittency in an individual single-walled carbon nanotube at room temperature. *Applied Physics Letters*, 86(12) :123116, March 2005. 2
- [24] H. Htoon, M. J. O'Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. Low Temperature Emission Spectra of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes: Multiplicity of Subspecies within Single-Species Nanotube Ensembles. *Physical Review Letters*, 93(2):027401, July 2004. 2, 3, 135, 151
- [25] J. Lefebvre, P. Finnie, and Y. Homma. Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 70(4) :045419, July 2004. 2, 151

- [26] Carsten Georgi, Miriam Böhmler, Huihong Qian, Lukas Novotny, and Achim Hartschuh. Probing exciton propagation and quenching in carbon nanotubes with near-field optical microscopy. *physica status solidi* (b), 246(11-12) :2683– 2688, 2009. 2, 108, 119
- [27] Carsten Georgi, Alexander A. Green, Mark C. Hersam, and Achim Hartschuh. Probing Exciton Localization in Single-Walled Carbon Nanotubes Using High-Resolution Near-Field Microscopy. ACS Nano, 4(10) :5914–5920, October 2010. 2, 109, 113, 152
- [28] Alexander Högele, Christophe Galland, Martin Winger, and Atac Imamolu. Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 100(21) :217401, 2008. 2, 53, 109, 113, 135
- [29] Feng Wang, Gordana Dukovic, Ernst Knoesel, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Observation of rapid Auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review B*, 70(24) :241403, December 2004. 2, 108
- [30] Matthias S. Hofmann, Jonathan Noé, Alexander Kneer, Jared J. Crochet, and Alexander Högele. Ubiquity of Exciton Localization in Cryogenic Carbon Nanotubes. Nano Letters, 16(5):2958–2962, 2016. 2, 108, 109, 113, 114, 150, 151
- [31] Matthew W. Graham, Ying-Zhong Ma, Alexander A. Green, Mark C. Hersam, and Graham R. Fleming. Pure optical dephasing dynamics in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 134(3):034504, January 2011. 2
- [32] Daniel Schilling, Christoph Mann, Pascal Kunkel, Friedrich Schöppler, and Tobias Hertel. Ultrafast Spectral Exciton Diffusion in Single-Wall Carbon Nanotubes Studied by Time-Resolved Hole Burning. The Journal of Physical Chemistry C, 119(42) :24116–24123, October 2015. 2
- [33] Christophe Galland, Alexander Högele, Hakan E. Türeci, and Ataç Imamoğlu. Non-Markovian Decoherence of Localized Nanotube Excitons by Acoustic Phonons. *Physical Review Letters*, 101(6) :067402, 2008. 3, 108, 112, 113, 155
- [34] F. Vialla, Y. Chassagneux, R. Ferreira, C. Roquelet, C. Diederichs, G. Cassabois, Ph Roussignol, J. S. Lauret, and C. Voisin. Unifying the low-temperature photoluminescence spectra of carbon nanotubes: The role of acoustic phonon confinement. *Physical Review Letters*, 113(5):057402, 2014. 3, 39, 108, 109, 112, 113, 155
- [35] Axel Hagen, Mathias Steiner, Markus B. Raschke, Christoph Lienau, Tobias Hertel, Huihong Qian, Alfred J. Meixner, and Achim Hartschuh. Exponential Decay Lifetimes of Excitons in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(19) :197401, November 2005. 3, 20, 108, 154
- [36] J. S. Lauret, C. Voisin, S. Berger, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, L. Goux-Capes, and A. Filoramo. Environmental effects on the carrier dynamics in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72(11) :113413, September 2005. 3

- [37] Adrien Jeantet, Yannick Chassagneux, Christophe Raynaud, Philippe Roussignol, Jean-Sébastien Lauret, Benjamin Besga, Jérôme Estève, Jakob Reichel, and Christophe Voisin. Widely tunable single-photon source from a carbon nanotube in the Purcell regime. *Physical Review Letters*, 116(24) :247402, 2016. 3, 109, 111, 113, 154
- [38] Svetlana Khasminskaya, Felix Pyatkov, Karolina Słowik, Simone Ferrari, Oliver Kahl, Vadim Kovalyuk, Patrik Rath, Andreas Vetter, Frank Hennrich, Manfred M. Kappes, G. Gol'tsman, A. Korneev, Carsten Rockstuhl, Ralph Krupke, and Wolfram H. P. Pernice. Fully integrated quantum photonic circuit with an electrically driven light source. *Nature Photonics*, 10(11) :727–732, November 2016. 3, 109
- [39] Felix Pyatkov, Valentin Fütterling, Svetlana Khasminskaya, Benjamin S. Flavel, Frank Hennrich, Manfred M. Kappes, Ralph Krupke, and Wolfram H. P. Pernice. Cavity-enhanced light emission from electrically driven carbon nanotubes. *Nature Photonics*, 10:420, April 2016. 3
- [40] X. He, H. Htoon, S. K. Doorn, W. H. P. Pernice, F. Pyatkov, R. Krupke, A. Jeantet, Y. Chassagneux, and C. Voisin. Carbon nanotubes as emerging quantum-light sources. *Nature Materials*, page 1, 2018. 3
- [41] J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. Ultrafast Carrier Dynamics in Single-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 90(5):057404, February 2003. 3, 20, 108, 154
- [42] Kaihui Liu, Xiaoping Hong, Qin Zhou, Chenhao Jin, Jinghua Li, Weiwei Zhou, Jie Liu, Enge Wang, Alex Zettl, and Feng Wang. High-throughput optical imaging and spectroscopy of individual carbon nanotubes in devices. *Nature Nanotechnology*, 8(12):917–922, 2013. 3, 36, 37, 53, 63, 64, 74, 91, 94, 184
- [43] Jonathan C. Noé, Manuel Nutz, Jonathan Reschauer, Nicolas Morell, Ioannis Tsioutsios, Antoine Reserbat-Plantey, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Adrian Bachtold, and Alexander Högele. Environmental Electrometry with Luminescent Carbon Nanotubes. Nano Letters, 18(7):4136–4140, July 2018. 4, 113, 135, 176, 180, 181, 182, 186
- [44] Marc Monthioux and Vladimir L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9) :1621–1623, August 2006.
 5
- [45] Kaihui Liu, Wenlong Wang, Muhong Wu, Fajun Xiao, Xiaoping Hong, Shaul Aloni, Xuedong Bai, Enge Wang, and Feng Wang. Intrinsic radial breathing oscillation in suspended single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 83(11) :113404, 2011. 6
- [46] Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Physical Properties of Carbon Nanotubes. World Scientific, 1998. 6, 7

- [47] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109–162, January 2009. 11
- [48] Gordon W. Semenoff. Condensed-Matter Simulation of a Three-Dimensional Anomaly. Physical Review Letters, 53(26) :2449–2452, December 1984. 11
- [49] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18) :2204–2206, May 1992. 13
- [50] Stephanie Reich, Christian Thomsen, and Janina Maultzsch. Carbon Nanotubes : Basic Concepts and Physical Properties. John Wiley & Sons, 2008.
 14
- [51] Peter Yu and Manuel Cardona. Fundamentals of Semiconductors : Physics and Materials Properties. Graduate Texts in Physics. Springer Berlin, 2010. 14
- [52] Ermin Malić, Matthias Hirtschulz, Frank Milde, Andreas Knorr, and Stephanie Reich. Analytical approach to optical absorption in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74(19) :195431, 2006. 15
- [53] A. Grüneis, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, T. Kimura, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Inhomogeneous optical absorption around the K point in graphite and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67(16) :165402, April 2003. 15
- [54] Stéphane Berciaud, Vikram V. Deshpande, Robert Caldwell, Yuhei Miyauchi, Christophe Voisin, Philip Kim, James Hone, and Tony F. Heinz. Alloptical structure assignment of individual single-walled carbon nanotubes from Rayleigh and Raman scattering measurements. *physica status solidi* (b), 249(12) :2436-2441, December 2012. 17
- [55] Benjamin Langlois. Propriétés optiques hors-équilibre des nanotubes de carbone nus ou fonctionnalisés. PhD thesis, Ecole normale supérieure, Paris, 2014. 17
- [56] Kaihui Liu, Jack Deslippe, Fajun Xiao, Rodrigo B Capaz, Xiaoping Hong, Shaul Aloni, Alex Zettl, Wenlong Wang, Xuedong Bai, Steven G Louie, Enge Wang, and Feng Wang. An atlas of carbon nanotube optical transitions. *Nature* nanotechnology, 7(5):325–9, 2012. 19
- [57] Fabien Vialla. Interaction entre les nanotubes de carbone et leur environnement physico-chimique : vers un contrôle des propriétés optiques. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Paris, 2014. 21, 39, 112
- [58] Ying-Zhong Ma, Leonas Valkunas, Sergei M. Bachilo, and Graham R. Fleming. Exciton Binding Energy in Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes. The Journal of Physical Chemistry B, 109(33) :15671–15674, August 2005. 21
- [59] Gordana Dukovic, Feng Wang, Daohua Song, Matthew Y. Sfeir, Tony F. Heinz, and Louis E. Brus. Structural Dependence of Excitonic Optical Transitions and Band-Gap Energies in Carbon Nanotubes. Nano Letters, 5(11):2314–2318, November 2005. 20

- [60] Arko Graf, Yuriy Zakharko, Stefan P. Schießl, Claudia Backes, Moritz Pfohl, Benjamin S. Flavel, and Jana Zaumseil. Large scale, selective dispersion of long single-walled carbon nanotubes with high photoluminescence quantum yield by shear force mixing. *Carbon*, 105 :593–599, 2016. 27, 32, 109, 114, 119
- [61] Hiroaki Ozawa, Natsuko Ide, Tsuyohiko Fujigaya, Yasuro Niidome, and Naotoshi Nakashima. One-pot Separation of Highly Enriched (6,5)-Single-walled Carbon Nanotubes Using a Fluorene-based Copolymer. *Chemistry Letters*, 40(3) :239– 241, 2011. 27
- [62] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, and Richard E. Smalley. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. Science, 273(5274) :483–487, July 1996. 28
- [63] Michael S. Arnold, Alexander A. Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp, and Mark C. Hersam. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology*, 1(1):60–65, October 2006. 28
- [64] Christian Thomsen and Stephanie Reich. Raman Scattering in Carbon Nanotubes. In Manuel Cardona and Roberto Merlin, editors, *Light Scattering in Solid IX*, Topics in Applied Physics, pages 115–234. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007. 29
- [65] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and a. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2):47–99, 2005. 29, 160
- [66] G Dresselhaus, MG. and Dresselhaus. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering. New journal of physics, 5(1):139, 2003. 30
- [67] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich, and C. Thomsen. Radial breathing mode of single-walled carbon nanotubes: Optical transition energies and chiral-index assignment. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(20) :205438, 2005. 30, 32
- [68] Hagen Telg, Juan G. Duque, Matthias Staiger, Xiaomin Tu, Frank Hennrich, Manfred M. Kappes, Ming Zheng, Janina Maultzsch, Christian Thomsen, and Stephen K. Doorn. Chiral Index Dependence of the G⁺ and G⁻ Raman Modes in Semiconducting Carbon Nanotubes. ACS Nano, 6(1) :904–911, January 2012. 30, 31
- [69] Yanmei Piao, Jeffrey R Simpson, Jason K Streit, Geyou Ao, Ming Zheng, Jeffrey A Fagan, and Angela R. Hight Walker. Intensity Ratio of Resonant Raman Modes for (n,m) Enriched Semiconducting Carbon Nanotubes. ACS Nano, 10(5):5252–5259, 2016. 30, 31, 33, 34
- [70] Kaihui Liu, Xiaoping Hong, Sangkook Choi, Chenhao Jin, Rodrigo B Capaz, Jihoon Kim, Wenlong Wang, Xuedong Bai, Steven G Louie, Enge Wang, and Feng Wang. Systematic determination of absolute absorption cross-section of

individual carbon nanotubes. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 111(21):7564–9, 2014. 37, 57, 63, 90, 94

- [71] Roger G. Newton. Optical theorem and beyond. American Journal of Physics, 44(7):639, 1976. 52
- [72] W. M. Itano, J. C. Bergquist, and D. J. Wineland. Laser Spectroscopy of Trapped Atomic Ions. Science, 237(4815) :612–617, August 1987. 52, 53
- [73] W. E. Moerner and L. Kador. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Physical Review Letters*, 62(21):2535–2538, 1989. 52, 53
- [74] Michele Celebrano, Philipp Kukura, Alois Renn, and Vahid Sandoghdar. Singlemolecule imaging by optical absorption. *Nature Photonics*, 5(2) :95–98, 2011. 52
- [75] M. Pototschnig, Y. Chassagneux, J. Hwang, G. Zumofen, A. Renn, and V. Sandoghdar. Controlling the phase of a light beam with a single molecule. *Physical Review Letters*, 107(6) :063001, 2011. 52, 53, 57
- [76] Alexander Högele, Stefan Seidl, Martin Kroner, Khaled Karrai, Richard J. Warburton, Brian D. Gerardot, and Pierre M. Petroff. Voltage-Controlled Optics of a Quantum Dot. Phys. Rev. Lett., 93(21) :217401, November 2004. 52
- [77] B. D. Gerardot, S. Seidl, P. A. Dalgarno, R. J. Warburton, M. Kroner, K. Karrai, A. Badolato, and P. M. Petroff. Contrast in transmission spectroscopy of a single quantum dot. Applied Physics Letters, 90(22) :221106, 2007. 52
- [78] K. Lindfors, T. Kalkbrenner, P. Stoller, and V. Sandoghdar. Detection and spectroscopy of gold nanoparticles using supercontinuum white light confocal microscopy. *Physical Review Letters*, 93(3):037401, 2004. 52, 53, 57, 58, 184
- [79] Otto L Muskens, Guillaume Bachelier, Natalia Del Fatti, Fabrice Vallée, Arnaud Brioude, Xuchuan Jiang, and Marie-Paule Pileni. Quantitative Absorption Spectroscopy of a Single Gold Nanorod. Journal of Physical Chemistry C, 112(24):8917–8921, 2008. 52, 80
- [80] Thai Hien Tran, Petr Siyushev, Jörg Wrachtrup, and Ilja Gerhardt. Extinction of light and coherent scattering by a single nitrogen-vacancy center in diamond. *Phys. Rev. A*, 95(5):053831, 2017. 52, 53
- [81] G. Zumofen, N. M. Mojarad, V. Sandoghdar, and M. Agio. Perfect reflection of light by an oscillating dipole. *Physical Review Letters*, 101(18) :180404, 2008. 52
- [82] A. N. Vamivakas, M. Atatüre, J. Dreiser, S. T. Yilmaz, A. Badolato, A. K. Swan, B. B. Goldberg, A. Imamoğlu, and M. S. Ünlü. Strong Extinction of a Far-Field Laser Beam by a Single Quantum Dot. Nano Letters, 7(9) :2892–2896, 2007. 53
- [83] Meng Khoon Tey, Zilong Chen, Syed Abdullah Aljunid, Brenda Chng, Florian Huber, Gleb Maslennikov, and Christian Kurtsiefer. Strong interaction between

light and a single trapped atom without the need for a cavity. Nature Physics, 4(12):924–927, 2008. 53

- [84] Jacques Lefebvre and Paul Finnie. Polarized Light Microscopy and Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. Nano Research, 4(8):788, 2011. 53, 57, 63
- [85] Tobias Gokus. Time-Resolved Photoluminescence and Elastic White Light Scattering Studies of Individual Carbon Nanotubes and Optical Characterization of Oxygen Plasma Treated Graphene. PhD thesis, Ludwig-Maximilians Universität, Munich, 2011. 53, 57, 91, 184
- [86] Moritz Striebel, Jorg Wrachtrup, and Ilja Gerhardt. Absorption and Extinction Cross Sections and Photon Streamlines in the Optical Near-field. Scientific Reports, 7(1) :15420, December 2017. 56
- [87] Ermin Malić, Matthias Hirtschulz, Frank Milde, Yang Wu, Janina Maultzsch, Tony F. Heinz, Andreas Knorr, and Stephanie Reich. Theoretical approach to Rayleigh and absorption spectra of semiconducting carbon nanotubes. *Physica Status Solidi (B)*, 244(11) :4240–4243, 2007. 56
- [88] C. E. Reed, J. Giergiel, J. C. Hemminger, and S. Ushioda. Dipole radiation in a multilayer geometry. *Physical Review B*, 36(9) :4990–5000, September 1987. 57
- [89] D. Christofilos, J. C. Blancon, J. Arvanitidis, A. San Miguel, A. Ayari, N. Del Fatti, and F. Vallée. Optical imaging and absolute absorption cross section measurement of individual nano-objects on opaque substrates: Singlewall carbon nanotubes on silicon. Journal of Physical Chemistry Letters, 3(9):1176–1181, 2012. 57
- [90] Jean-Christophe Blancon, Matthieu Paillet, Huy Nam Tran, Xuan Tinh Than, Samuel Aberra Guebrou, Anthony Ayari, Alfonso San Miguel, Ngoc-Minh Phan, Ahmed-Azmi Zahab, Jean-Louis Sauvajol, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Direct measurement of the absolute absorption spectrum of individual semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nature Communications*, 4:2542, 2013. 57
- [91] Laura Oudjedi, A. Nicholas G Parra-Vasquez, Antoine G. Godin, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. Metrological investigation of the (6,5) carbon nanotube absorption cross section. Journal of Physical Chemistry Letters, 4(9):1460-1464, 2013. 57, 63, 80, 94, 108
- [92] Craig F Bohren and Donald R Huffman. Absorption and Scattering by Small Particles. Wiley Science Paperback Series. Wiley-Blackwell, 2007. 58
- [93] Aurélien Crut, Paolo Maioli, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects. *Chemical* Society Reviews, 43(11):3921, 2014. 63, 90
- [94] Fabien Vialla, Cyrielle Roquelet, Benjamin Langlois, Géraud Delport, Silvia Morim Santos, Emmanuelle Deleporte, Philippe Roussignol, Claude Delalande,

Christophe Voisin, and Jean-Sébastien Lauret. Chirality Dependence of the Absorption Cross Section of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 111(13) :137402, 2013. 63, 80

- [95] Andreas V. Kuhlmann, Julien Houel, Daniel Brunner, Arne Ludwig, Dirk Reuter, Andreas D. Wieck, and Richard J. Warburton. A dark-field microscope for background-free detection of resonance fluorescence from single semiconductor quantum dots operating in a set-and-forget mode. *Review of Scientific Instruments*, 84(7) :073905, 2013. 63, 68
- [96] Shibin Deng, Jingyi Tang, Lixing Kang, Yue Hu, Fengrui Yao, Qiuchen Zhao, Shuchen Zhang, Kaihui Liu, and Jin Zhang. High-Throughput Determination of Statistical Structure Information for Horizontal Carbon Nanotube Arrays by Optical Imaging. Advanced Materials, 28(10) :2018–2023, 2016. 63
- [97] Matthew Y. Sfeir, Feng Wang, Limin Huang, Chia-Chin Chuang, J. Hone, Stephen P. O, Tony F. Heinz, and Louis E. Brus. Probing Electronic Transitions in Individual Carbon Nanotubes by Rayleigh Scattering. *Science*, 306(5701):1540–1543, 2004. 63, 90
- [98] Michael Shribak, Shinya Inoué, and Rudolf Oldenbourg. Polarization aberrations caused by differential transmission and phase shift in high-numericalaperture lenses: Theory, measurement, and rectification. Optical Engineering, 41(5):943, 2002. 69
- [99] Léonard Monniello, Huy-Nam Tran, Rémy Vialla, Guillaume Prévot, Said Tahir, Thierry Michel, and Vincent Jourdain. A comprehensive model of the optical spectra of carbon nanotubes on substrate by polarized microscopy. arXiv, 2018. 75
- [100] Yu, Ser-Sing Chang, Chien-Liang Lee, and C. R. Chris Wang. Gold Nanorods:~ Electrochemical Synthesis and Optical Properties. The Journal of Physical Chemistry B, 101(34) :6661–6664, 1997. 76, 77
- [101] Erin B Dickerson, Erik C Dreaden, Xiaohua Huang, Ivan H El-Sayed, Hunghao Chu, Sujatha Pushpanketh, John F McDonald, and Mostafa A El-Sayed. Gold nanorod assisted near-infrared plasmonic photothermal therapy (PPTT) of squamous cell carcinoma in mice. *Cancer letters*, 269(1):57–66, 2008. 78
- [102] Shuchen Hsieh, Sheffer Meltzer, C. R Chris Wang, Aristides a G Requicha, Mark E. Thompson, and Bruce E. Koel. Imaging and manipulation of gold nanorods with an atomic force microscope. Journal of Physical Chemistry B, 106(2):231–234, 2002. 78
- [103] Vincent Juvé, M. Fernanda Cardinal, Anna Lombardi, Aurélien Crut, Paolo Maioli, Jorge Pérez-Juste, Luis M. Liz-Marzán, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. Size-dependent surface plasmon resonance broadening in nonspherical nanoparticles: Single gold nanorods. Nano Letters, 13(5):2234–2240, 2013. 80

- [104] Zhongming Li, Weizhi Mao, Mary Sajini Devadas, and Gregory V. Hartland. Absorption Spectroscopy of Single Optically Trapped Gold Nanorods. Nano Letters, 15(11):7731–7735, 2015. 80
- [105] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. The Journal of Physical Chemistry B, 107(3) :668–677, January 2003. 85
- [106] Prashant K Jain, Kyeong Seok Lee, Ivan H El-Sayed, and Mostafa a El-Sayed. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine. J. Phys. Chem. B, 110(14) :7238–48, 2006. 86
- [107] Matthias S Hofmann, Jan T Glückert, Jonathan Noé, Christian Bourjau, Raphael Dehmel, and Alexander Högele. Bright, long-lived and coherent excitons in carbon nanotube quantum dots. Nature nanotechnology, 8(7):502– 5, 2013. 108, 109
- [108] Laurent Cognet, Dmitri A Tsyboulski, John-David R Rocha, Condell D Doyle, James M Tour, and R Bruce Weisman. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. Science (New York, N.Y.), 316(5830) :1465–8, June 2007. 108, 116, 154
- [109] L Luer, S Hoseinkhani, D Polli, J Crochet, T Hertel, and G Lanzani. Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes. *Nature Physics*, 5(1):54–58, 2009. 108, 113, 116
- [110] Kohei Yoshikawa, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Exciton Transport in Suspended Single Carbon Nanotubes Studied by Photoluminescence Imaging Spectroscopy. The Journal of Physical Chemistry C, 114(10) :4353– 4356, March 2010. 108, 113, 154, 155
- [111] Jared J. Crochet, Juan G. Duque, James H. Werner, Brahim Lounis, Laurent Cognet, and Stephen K. Doorn. Disorder limited exciton transport in colloidal single-wall carbon nanotubes. Nano Letters, 12(10) :5091–5096, 2012. 108, 119
- [112] Jared J. Crochet, Juan G. Duque, James H. Werner, and Stephen K. Doorn. Photoluminescence imaging of electronic-impurity-induced exciton quenching in single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 7(2) :126–132, 2012. 108, 116, 154, 185
- [113] A. Ishii, M. Yoshida, and Y. K. Kato. Exciton diffusion, end quenching, and exciton-exciton annihilation in individual air-suspended carbon nanotubes. *Physical Review B*, 91(12) :125427, March 2015. 108
- [114] Yoichi Murakami and Junichiro Kono. Nonlinear Photoluminescence Excitation Spectroscopy of Carbon Nanotubes: Exploring the Upper Density Limit of One-Dimensional Excitons. *Physical Review Letters*, 102(3) :037401, January 2009. 108

- [115] Y. Miyauchi, R. Saito, K. Sato, Y. Ohno, S. Iwasaki, T. Mizutani, J. Jiang, and S. Maruyama. Dependence of exciton transition energy of single-walled carbon nanotubes on surrounding dielectric materials. *Chemical Physics Letters*, 442(4-6) :394–399, 2007. 108
- [116] Tobias Hertel, Sabine Himmelein, Thomas Ackermann, Dominik Stich, and Jared J. Crochet. Diffusion Limited Photoluminescence Quantum Yields in 1-D Semiconductors :. ACS nano, 4(12):7161–7168, 2010. 108, 116, 154
- [117] Hideki Hirori, Kazunari Matsuda, Yuhei Miyauchi, Shigeo Maruyama, and Yoshihiko Kanemitsu. Exciton localization of single-walled carbon nanotubes revealed by femtosecond excitation correlation spectroscopy. *Physical Review Letters*, 97(25) :257401, 2006. 108
- [118] Yuhei Miyauchi, Munechiyo Iwamura, Shinichiro Mouri, Tadashi Kawazoe, Motoichi Ohtsu, and Kazunari Matsuda. Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification. Nature Photonics, 7(9):715–719, 2013. 108
- [119] Xuedan Ma, Oleksiy Roslyak, Feng Wang, Juan G. Duque, Andrei Piryatinski, Stephen K. Doorn, and Han Htoon. Influence of exciton dimensionality on spectral diffusion of single-walled carbon nanotubes. ACS Nano, 8(10) :10613– 10620, 2014. 108, 113, 180
- [120] Adrien Jeantet, Yannick Chassagneux, Théo Claude, Jean Sebastien Lauret, and Christophe Voisin. Interplay of spectral diffusion and phonon-broadening in single photo-emitters : The case of carbon nanotubes. Nanoscale, 10(2) :683– 689, 2017. 108, 135
- [121] William Walden-Newman, Ibrahim Sarpkaya, and Stefan Strauf. Quantum light signatures and nanosecond spectral diffusion from cavity-embedded carbon nanotubes. Nano Letters, 12(4):1934–1941, 2012. 109, 135
- [122] Jack A. Alexander-Webber, Clement Faugeras, Piotr Kossacki, Marek Potemski, Xu Wang, Hee Dae Kim, Samuel D. Stranks, Robert A. Taylor, and Robin J. Nicholas. Hyperspectral imaging of exciton photoluminescence in individual carbon nanotubes controlled by high magnetic fields. Nano Letters, 14(9):5194– 5200, 2014. 110
- [123] M Chalfie, Y Tu, G Euskirchen, WW Ward, and DC Prasher. Green fluorescent protein as a marker for gene expression. *Science*, 263(5148) :802, February 1994. 110
- [124] Laurent Cognet, Dmitri A. Tsyboulski, and R. Bruce Weisman. Subdiffraction far-field imaging of luminescent single-walled carbon nanotubes. Nano Letters, 8(2):749–753, 2008. 110, 113
- [125] H. Htoon, M. J. O'Connell, S. K. Doorn, and V. I. Klimov. Single Carbon Nanotubes Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy: The Role of Phonon-Assisted Transitions. *Physical Review Letters*, 94(12) :127403, April 2005. 112

- [126] Kotaro Nagatsu, Shohei Chiashi, Satoru Konabe, and Yoshikazu Homma. Brightening of Triplet Dark Excitons by Atomic Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes Observed by Photoluminescence Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 105(15) :157403, October 2010. 113
- [127] Sofie Cambré, Silvia M. Santos, Wim Wenseleers, Ahmad R T Nugraha, Riichiro Saito, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. Luminescence properties of individual empty and water-filled single-walled carbon nanotubes. ACS Nano, 6(3) :2649–2655, 2012. 113, 165, 166, 214
- [128] J. Lefebvre, J.M. Fraser, Y. Homma, and P. Finnie. Photoluminescence from single-walled carbon nanotubes: A comparison between suspended and micelleencapsulated nanotubes. *Applied Physics A*, 78(8) :1107–1110, May 2004. 113
- [129] Fabien Vialla, Ermin Malic, Benjamin Langlois, Yannick Chassagneux, Carole Diederichs, Emmanuelle Deleporte, Philippe Roussignol, Jean-Sébastien Lauret, and Christophe Voisin. Universal nonresonant absorption in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 90(15) :155401, October 2014. 113
- [130] Ryosuke Senga, Thomas Pichler, Yohei Yomogida, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, and Kazu Suenaga. Direct Proof of a Defect-Modulated Gap Transition in Semiconducting Nanotubes. Nano Letters, 18(6) :3920–3925, June 2018. 113
- [131] Xuedan Ma, Lyudmyla Adamska, Hisato Yamaguchi, Sibel Ebru Yalcin, Sergei Tretiak, Stephen K. Doorn, and Han Htoon. Electronic structure and chemical nature of oxygen dopant states in carbon nanotubes. ACS Nano, 8(10) :10782– 10789, 2014. 113
- [132] Xuedan Ma, Nicolai F Hartmann, Jon K S Baldwin, Stephen K Doorn, and Han Htoon. Room-temperature single-photon generation from solitary dopants of carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 10(8) :671–675, 2015. 113, 182, 186
- [133] Xuedan Ma, Jon K. S. Baldwin, Nicolai F. Hartmann, Stephen K. Doorn, and Han Htoon. Solid-State Approach for Fabrication of Photostable, Oxygen-Doped Carbon Nanotubes. Advanced Functional Materials, 25(39) :6157–6164, 2015. 113
- [134] Xuedan Ma, Nicolai F. Hartmann, Kirill A. Velizhanin, Jon K. S. Baldwin, Lyudmyla Adamska, Sergei Tretiak, Stephen K. Doorn, and Han Htoon. Multiexciton emission from solitary dopant states of carbon nanotubes. *Nanoscale*, 9(42) :16143–16148, 2017. 113
- [135] Xuedan Ma, Anthony R. James, Nicolai F. Hartmann, Jon K. Baldwin, Jason Dominguez, Michael B. Sinclair, Ting S. Luk, Omri Wolf, Sheng Liu, Stephen K. Doorn, Han Htoon, and Igal Brener. Solitary Oxygen Dopant Emission from Carbon Nanotubes Modified by Dielectric Metasurfaces. ACS Nano, 11(6):6431– 6439, 2017. 113

- [136] Mijin Kim, Lyudmyla Adamska, Nicolai F. Hartmann, Hyejin Kwon, Jin Liu, Kirill A. Velizhanin, Yanmei Piao, Lyndsey R. Powell, Brendan Meany, Stephen K. Doorn, Sergei Tretiak, and YuHuang Wang. Fluorescent Carbon Nanotube Defects Manifest Substantial Vibrational Reorganization. The Journal of Physical Chemistry C, 120(20) :11268–11276, 2016. 113
- [137] Hyejin Kwon, Al'ona Furmanchuk, Mijin Kim, Brendan Meany, Yong Guo, George C. Schatz, and YuHuang Wang. Molecularly Tunable Fluorescent Quantum Defects. Journal of the American Chemical Society, page jacs.6b03618, 2016. 113
- [138] Matthias S. Hofmann, Jonathan Noé, Manuel Nutz, Alexander Kneer, Raphael Dehmel, Lilian Schaffroth, and Alexander Högele. Synthesis and cryogenic spectroscopy of narrow-diameter single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 105 :622–627, 2016. 114
- [139] Rodrigo B. Capaz, Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, and Steven G. Louie. Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74(12) :121401, September 2006. 116
- [140] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois. Elastic Exciton-Exciton Scattering in Photoexcited Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 107(12) :127401, September 2011. 116
- [141] Xuedan Ma, Oleskiy Roslyak, Juan G. Duque, Xiaoying Pang, Stephen K. Doorn, Andrei Piryatinski, David H. Dunlap, and Han Htoon. Influences of Exciton Diffusion and Exciton-Exciton Annihilation on Photon Emission Statistics of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 115(1):017401, 2015. 116, 154, 185
- [142] Adrian Nish, Jeong-Yuan Hwang, James Doig, and Robin J. Nicholas. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers. *Nature Nanotechnology*, 2(10) :640–646, 2007. 118
- [143] Noémie Danné, Mijin Kim, Antoine G. Godin, Hyejin Kwon, Zhenghong Gao, Xiaojian Wu, Nicolai F. Hartmann, Stephen K. Doorn, Brahim Lounis, YuHuang Wang, and Laurent Cognet. Ultrashort Carbon Nanotubes That Fluoresce Brightly in the Near-Infrared. ACS Nano, 12(6) :6059–6065, 2018. 119
- [144] T. Michel, M. Paillet, D. Nakabayashi, M. Picher, V. Jourdain, J. C. Meyer, A. A. Zahab, and J.-L. Sauvajol. Indexing of individual single-walled carbon nanotubes from Raman spectroscopy. *Physical Review B*, 80(24) :245416, December 2009. 119
- [145] Jin Liu, Marcelo I. Davanço, Luca Sapienza, Kumarasiri Konthasinghe, José Vinícius De Miranda Cardoso, Jin Dong Song, Antonio Badolato, and Kartik Srinivasan. Cryogenic photoluminescence imaging system for nanoscale positioning of single quantum emitters. *Review of Scientific Instruments*, 88(2) :023116, February 2017. 122

- [146] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 69(7) :075403, February 2004. 130
- [147] He Yang, Bo Fu, Diao Li, Ying Tian, Ya Chen, Marco Mattila, Zhenzhong Yong, Ru Li, Abdou Hassanien, Changxi Yang, Ilkka Tittonen, Zhaoyu Ren, Jintao Bai, Qingwen Li, Esko I Kauppinen, Harri Lipsanen, and Zhipei Sun. Broadband laser polarization control with aligned carbon nanotubes. Nanoscale, 7(25) :11199–205, 2015. 130
- [148] Norman Bobroff. Position measurement with a resolution and noise-limited instrument. Review of Scientific Instruments, 57(6) :1152–1157, June 1986.
 134
- [149] Russell E Thompson, Daniel R Larson, and Watt W Webb. Precise nanometer localization analysis for individual fluorescent probes. *Biophysical journal*, 82(5):2775–83, 2002. 134
- [150] Kim I Mortensen, L Stirling Churchman, James A Spudich, and Henrik Flyvbjerg. Optimized localization analysis for single-molecule tracking and superresolution microscopy. *Nature Methods*, 7(5):377–381, 2010. 134
- [151] Nan Ai, William Walden-Newman, Qiang Song, Sokratis Kalliakos, and Stefan Strauf. Suppression of blinking and enhanced exciton emission from individual carbon nanotubes. ACS Nano, 5(4) :2664–2670, 2011. 135
- [152] P. H. Sher, J. M. Smith, P. A. Dalgarno, R. J. Warburton, X. Chen, P. J. Dobson, S. M. Daniels, N. L. Pickett, and P. O'Brien. Power law carrier dynamics in semiconductor nanocrystals at nanosecond timescales. Applied Physics Letters, 92(10) :101111, March 2008. 137
- [153] Pavel Frantsuzov, Masaru Kuno, Boldizsár Jankó, and Rudolph A. Marcus. Universal emission intermittency in quantum dots, nanorods and nanowires. *Nature Physics*, 4(7):519–522, July 2008. 137
- [154] Marcelo Davanço, C. Stephen Hellberg, Serkan Ates, Antonio Badolato, and Kartik Srinivasan. Multiple time scale blinking in InAs quantum dot singlephoton sources. *Physical Review B*, 89(16) :161303, April 2014. 137
- [155] Lukas Novotny and Bert Hecht. Principles of Nano-Optics. Cambridge University Press, Cambridge, 2006. 140, 145
- [156] Rodrigo B. Capaz, Catalin D. Spataru, Paul Tangney, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Temperature Dependence of the Band Gap of Semiconducting Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 94(3) :036801, January 2005. 151, 152
- [157] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Effect of Exciton-Phonon Coupling in the Calculated Optical Absorption of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 94(2):027402, January 2005. 153, 163

- [158] O. N. Torrens, M. Zheng, and J. M. Kikkawa. Energy of K-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy. *Physical Review Letters*, 101(15) :157401, 2008. 153, 163, 213
- [159] P. M. Vora, X. Tu, E. J. Mele, M. Zheng, and J. M. Kikkawa. Chirality dependence of the K-momentum dark excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 81(15) :155123, 2010. 153, 160, 163, 164, 166, 213
- [160] Takumi Endo, Junko Ishi-Hayase, and Hideyuki Maki. Photon antibunching in single-walled carbon nanotubes at telecommunication wavelengths and room temperature. Applied Physics Letters, 106(11) :113106, 2015. 154
- [161] V. Ardizzone, Y. Chassagneux, F. Vialla, G. Delport, C. Delcamp, N. Belabas, E. Deleporte, Ph. Roussignol, I. Robert-Philip, C. Voisin, and J. S. Lauret. Strong reduction of exciton-phonon coupling in single-wall carbon nanotubes of high crystalline quality: Insight into broadening mechanisms and exciton localization. *Physical Review B*, 91(12) :121410, March 2015. 155
- [162] Xinjian Zhou, Ji-Yong Park, Shaoming Huang, Jie Liu, and Paul L. McEuen. Band Structure, Phonon Scattering, and the Performance Limit of Single-Walled Carbon Nanotube Transistors. *Physical Review Letters*, 95(14) :146805, September 2005. 155
- [163] Brian A. Ruzicka, Rui Wang, Jessica Lohrman, Shenqiang Ren, and Hui Zhao. Exciton diffusion in semiconducting single-walled carbon nanotubes studied by transient absorption microscopy. *Physical Review B*, 86(20) :205417, November 2012. 155
- [164] R.B. Weisman, S.M. Bachilo, and D. Tsyboulski. Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension. Applied Physics A, 78(8) :1111–1116, May 2004. 158
- [165] S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, Ge. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Phonon-Assisted Excitonic Recombination Channels Observed in DNA-Wrapped Carbon Nanotubes Using Photoluminescence Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 94(12) :127402, April 2005. 158, 160
- [166] Flávio Plentz, Henrique B. Ribeiro, Ado Jorio, Michael S. Strano, and Marcos A. Pimenta. Direct Experimental Evidence of Exciton-Phonon Bound States in Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(24) :247401, December 2005. 158, 163, 213
- [167] Yuhei Miyauchi and Shigeo Maruyama. Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes. *Physical Review B*, 74(3):035415, 2006. 158, 163
- [168] V. W. Brar, Ge. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, A. G. Souza Filho, and A. Jorio.

Second-order harmonic and combination modes in graphite, single-wall carbon nanotube bundles, and isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review* B, 66(15):155418, October 2002. 160

- [169] Oliver Kiowski, Katharina Arnold, Sergei Lebedkin, Frank Hennrich, and Manfred M. Kappes. Direct Observation of Deep Excitonic States in the Photoluminescence Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 99(23) :237402, December 2007. 163, 166, 213
- [170] Sergei Lebedkin, Frank Hennrich, Oliver Kiowski, and Manfred M. Kappes. Photophysics of carbon nanotubes in organic polymer-toluene dispersions: Emission and excitation satellites and relaxation pathways. *Physical Review B*, 77(16) :165429, April 2008. 163
- [171] Jeffrey L. Blackburn, Josh M. Holt, Veronica M. Irurzun, Daniel E. Resasco, and Garry Rumbles. Confirmation of K-Momentum Dark Exciton Vibronic Sidebands Using ¹³ C-labeled, Highly Enriched (6,5) Single-walled Carbon Nanotubes. Nano Letters, 12(3) :1398–1403, March 2012. 163, 166
- [172] Stéphane Berciaud, Laurent Cognet, Philippe Poulin, R. Bruce Weisman, and Brahim Lounis. Absorption spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes. Nano Letters, 7(5):1203–1207, 2007. 163, 213
- [173] Amanda R. Amori, Jamie E. Rossi, Brian J. Landi, and Todd D. Krauss. Defects Enable Dark Exciton Photoluminescence in Single-Walled Carbon Nanotubes. The Journal of Physical Chemistry C, 122(6) :3599–3607, February 2018. 165, 166, 214
- [174] Yara Kadria-Vili, Sergei M. Bachilo, Jeffrey L. Blackburn, and R. Bruce Weisman. Photoluminescence Side Band Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. Journal of Physical Chemistry C, 120(41) :23898– 23904, 2016. 165, 166, 214
- [175] Asmus Vierck, Florentina Gannott, Manuel Schweiger, Jana Zaumseil, and Janina Maultzsch. ZA-derived phonons in the Raman spectra of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 117 :360–366, June 2017. 166
- [176] Takumi Inaba, Yuichirou Tanaka, Satoru Konabe, and Yoshikazu Homma. Effects of Chirality and Defect Density on the Intermediate Frequency Raman Modes of Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes. The Journal of Physical Chemistry C, 122(16) :9184–9190, April 2018. 166
- [177] Bo Wang, Lang Shen, Sisi Yang, Jihan Chen, Juliana Echternach, Rohan Dhall, DaeJin Kang, and Stephen Cronin. Defect-Induced Photoluminescence Enhancement and Corresponding Transport Degradation in Individual Suspended Carbon Nanotubes. *Physical Review Applied*, 9(5) :054022, May 2018. 166
- [178] Jan T Glückert. Optical Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes in an Electric Gate Structure : Tuning the Photoluminescence with Electric Fields. PhD thesis, Ludwig-Maximilians Universität, Munich, 2014. 166, 186, 213

- [179] Wyatt K. Metzger, Timothy J. McDonald, Chaiwat Engtrakul, Jeffrey L. Blackburn, Gregory D. Scholes, Garry Rumbles, and Michael J. Heben. Temperature-Dependent Excitonic Decay and Multiple States in Single-Wall Carbon Nanotubes. The Journal of Physical Chemistry C, 111(9) :3601–3606, March 2007. 166, 213
- [180] J. Müller, J. M. Lupton, A. L. Rogach, J. Feldmann, D. V. Talapin, and H. Weller. Monitoring Surface Charge Movement in Single Elongated Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, 93(16) :167402, October 2004. 180
- [181] Nicolai F. Hartmann, Kirill A. Velizhanin, Erik H. Haroz, Mijin Kim, Xuedan Ma, Yuhuang Wang, Han Htoon, and Stephen K. Doorn. Photoluminescence Dynamics of Aryl sp3 Defect States in Single-Walled Carbon Nanotubes. ACS Nano, 10(9) :8355–8365, 2016. 182
- [182] Xiaowei He, Nicolai F. Hartmann, Xuedan Ma, Younghee Kim, Rachelle Ihly, Jeffrey L. Blackburn, Weilu Gao, Junichiro Kono, Yohei Yomogida, Atsushi Hirano, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, Han Htoon, and Stephen K. Doorn. Tunable room-temperature single-photon emission at telecom wavelengths from sp3 defects in carbon nanotubes. Nature Photonics, 11(9):577, 2017. 182
- [183] Fengrui Yao, Can Liu, Cheng Chen, Shuchen Zhang, Qiuchen Zhao, Fajun Xiao, Muhong Wu, Jiaming Li, Peng Gao, Jianlin Zhao, Xuedong Bai, Shigeo Maruyama, Dapeng Yu, Enge Wang, Zhipei Sun, Jin Zhang, Feng Wang, and Kaihui Liu. Measurement of complex optical susceptibility for individual carbon nanotubes by elliptically polarized light excitation. Nature Communications, 9(1), August 2018. 184
- [184] Jan T. Glückert, Lyudmyla Adamska, Wolfgang Schinner, Matthias S. Hofmann, Stephen K. Doorn, Sergei Tretiak, and Alexander Högele. Dipolar and charged localized excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 98(19) :195413, November 2018. 186
- [185] Vasili Perebeinos and Phaedon Avouris. Exciton Ionization, Franz-Keldysh, and Stark Effects in Carbon Nanotubes. Nano Letters, 7(3):609–613, March 2007. 186
- [186] Aditya D. Mohite, Prasanth Gopinath, Hemant M. Shah, and Bruce W. Alphenaar. Exciton Dissociation and Stark Effect in the Carbon Nanotube Photocurrent Spectrum. Nano Letters, 8(1):142–146, January 2008. 186
- [187] Hugo Navas, Matthieu Picher, Amandine Andrieux-Ledier, Frédéric Fossard, Thierry Michel, Akinari Kozawa, Takahiro Maruyama, Eric Anglaret, Annick Loiseau, and Vincent Jourdain. Unveiling the Evolutions of Nanotube Diameter Distribution during the Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes. ACS Nano, 11(3) :3081–3088, 2017. 186
- [188] Vincent Jourdain and Christophe Bichara. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. Carbon, 58 :2–39, July 2013. 186
- [189] Khurshed A. Shah and Bilal A. Tali. Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41 :67–82, January 2016. 186
- [190] C. Roquelet, B. Langlois, F. Vialla, D. Garrot, J.S. Lauret, and C. Voisin. Light harvesting with non covalent carbon nanotube/porphyrin compounds. *Chemical Physics*, 413 :45–54, February 2013. 186
- [191] L. Orcin-Chaix, G. Trippé-Allard, C. Voisin, H. Okuno, V. Derycke, J.-S. Lauret, and S. Campidelli. Single-walled carbon nanotube/polystyrene core-shell hybrids: Synthesis and photoluminescence properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(17) :4786–4792, 2018. 187
- [192] Yoichi Murakami, Benjamin Lu, Said Kazaoui, Nobutsugu Minami, Tatsuya Okubo, and Shigeo Maruyama. Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels. *Physical Review B*, 79(19) :195407, 2009. 214
- [193] Morgane Gandil. Propriétés magnéto-optiques de nanotubes de carbone individuels suspendus. PhD thesis, Université de Bordeaux, Bordeaux, 2017.
 214

APPENDIX A : CALCUL DU CONTRASTE DANS UN SYSTÈME RÉEL

L'expression du contraste dans un système subissant deux types de dépolarisation a été développée avec Léonard Monniello du L2C.

Base du calcul¹ : les axes horizontaux et verticaux que l'on appelle resp. $\{\mathbf{x}, \mathbf{y}\}$. Le champ incident est \mathbf{E}_i , le champ réfléchi est \mathbf{E}_r et le champ diffusé par le NTC est \mathbf{E}_{nt} . La configuration expérimentale est la suivante : Polariseur selon \mathbf{x} , nanotube contenu dans le plan (\mathbf{x}, \mathbf{y}) faisant un angle θ avec l'axe \mathbf{x} et enfin analyseur selon \mathbf{y} ou faisant un angle δ avec \mathbf{y} .

Avant le polariseur on a :

$$\mathbf{E}_{\mathbf{r}} = \mathrm{rE}_{0}\mathrm{e}^{\mathrm{i}\phi}\mathbf{x}$$

avec r le coefficient de réflexion, E_0 l'amplitude du champ et ϕ la phase acquise par le champ au cours du trajet. Le champ diffusé par le nanotube s'écrit :

$$\mathbf{E_{nt}} = (1 + r)^2 E_0 \chi(\cos\theta \mathbf{x} + \sin\theta \mathbf{y})$$

où χ est le terme que l'on cherche à déterminer dans l'expérience. Il possède une partie réelle et une partie imaginaire : $\chi = \chi' + i\chi''$. L'analyseur forme un angle δ avec **y**. Les champs en sortie de l'analyseur s'écrivent :

$$E_{r} = E_{r} (\sin \delta x + \cos \delta y) = r E_{0} e^{i\phi} \sin \delta$$

et pour le champ du nanotube :

$$E_{nt} = \mathbf{E_{nt}}.(\sin \delta \mathbf{x} + \cos \delta \mathbf{y}) = (1 + r)E_0\chi(\cos \theta \sin \delta + \sin \theta \cos \delta)$$

on pose $\delta \ll 1$, de sorte que sin $\delta \approx \delta$ et cos $\delta \approx 1$. On a comme expression simplifiée pour le champ total :

$$E_{tot} = rE_0 e^{i\phi} \delta + (1+r)E_0 \chi(\delta\cos\theta + \sin\theta)$$

l'intensité détectée est obtenue en prenant le module au carré :

$$I_{tot} = |rE_0 e^{i\phi} \delta + (1+r)E_0 \chi(\delta \cos\theta + \sin\theta)|^2$$

 $I_{tot} = |rE_0 e^{i\phi} \delta|^2 + |(1+r)E_0 \chi(\delta \cos\theta + \sin\theta)|^2 + 2Re(rE_0 e^{i\phi} \delta \times ((1+r)E_0 \chi(\delta \cos\theta + \sin\theta))^*)$

^{1.} contrairement à la convention choisie dans le manuscrit, les vecteurs ne sont pas représentés avec des flèches mais en gras

$$\begin{split} I_{tot} &= r^2 I_0 \delta^2 + (1+r)^2 I_0 |\chi|^2 (\delta \cos \theta + \sin \theta)^2 + 2r(1+r) I_0 \delta (\delta \cos \theta + \sin \theta) \mathrm{Re}(e^{i\phi} \chi^*) \\ I_{tot} &= I_r + I_{nt} + \mathrm{ARe}(e^{i\phi} \chi^*) \end{split}$$

où $I_r = r^2 I_0 \delta^2$, $I_{nt} = (1+r)^2 I_0 |\chi|^2 (\delta \cos \theta + \sin \theta)^2$ et $A = 2r(1+r) I_0 \delta(\delta \cos \theta + \sin \theta)$. Dans le cas où $\phi = \pi/2$ (phase de Gouy), le contraste s'écrit :

$$\mathbf{C} = \frac{\mathbf{I}_{tot} - \mathbf{I}_{r}}{\mathbf{I}_{r}} \approx \frac{-\mathbf{A}}{\mathbf{I}_{r}} \mathbf{Im}(\boldsymbol{\chi})$$

en négligeant le terme I_{nt} (terme de diffusion pure). Si maintenant une intensité $|rf_{nc}E_0|^2$ passe à travers l'analyseur quelque soit son angle (dépolarisation non cohérente, donc pas d'interférence avec le champ diffusé) et qu'une amplitude rf_cE_0 déphasée d'une phase Ψ par rapport au faisceau réfléchi idéal passe à travers l'analyseur (dépolarisation cohérente), on a :

$$E_{r,coherent} = rE_0(e^{i\phi}\delta + f_c e^{i(\phi+\Psi)})$$

d'où une intensité réfléchi modifiée :

$$I_{\rm r} = r^2 I_0 (f_{\rm nc}^2 + |\delta + f_{\rm c} e^{i\Psi}|^2) = r^2 I_0 (\delta^2 + f_{\rm nc}^2 + f_{\rm c}^2 + 2\delta f_{\rm c} \cos \Psi)$$

d'où un contraste :

$$C = \frac{2\operatorname{Re}(\operatorname{rE}_{0}(\operatorname{e}^{\mathrm{i}\phi}\delta + \operatorname{f_{c}}\operatorname{e}^{\mathrm{i}(\phi+\Psi)}) \times ((1+r)\operatorname{E}_{0}\chi(\delta\cos\theta + \sin\theta))^{*})}{\operatorname{r}^{2}I_{0}(\delta^{2} + \operatorname{f_{c}}^{2} + \operatorname{f_{c}}^{2} + 2\delta\operatorname{f_{c}}\cos\Psi)}$$
$$C = \frac{2\operatorname{r}(1+r)I_{0}(\delta\cos\theta + \sin\theta)\operatorname{Re}(\mathrm{i}(\delta + \operatorname{f_{c}}\operatorname{e}^{\mathrm{i}\Psi})\chi^{*})}{\operatorname{r}^{2}I_{0}(\delta^{2} + \operatorname{f_{c}}^{2} + 2\delta\operatorname{f_{c}}\cos\Psi)}$$

on utilise $A = 2r(1+r)I_0\delta(\delta\cos\theta + \sin\theta)$, on a :

$$C = \frac{ARe(i(\delta + f_c \cos \Psi + if_c \sin \Psi)(\chi' - i\chi''))}{r^2 I_0(\delta^2 + f_{nc}^2 + f_c^2 + 2\delta f_c \cos \Psi)}$$
$$= \frac{ARe(i(\delta\chi' - i\delta\chi'' + f_c \cos \Psi\chi' - if_c \cos \Psi\chi'' + if_c \sin \Psi\chi' + f_c \sin \Psi\chi'')}{r^2 I_0(\delta^2 + f_{nc}^2 + f_c^2 + 2\delta f_c \cos \Psi)}$$
$$= \frac{A[(\delta + f_c \cos \Psi)Im(\chi) - f_c \sin \Psi Re(\chi)]}{r^2 I_0(\delta^2 + f_{nc}^2 + f_c^2 + 2\delta f_c \cos \Psi)}$$

on retrouve l'expression 3.10 en simplifiant les I_0 et en donnant une valeur à θ . La valeur choisie dans le manuscrit est la valeur idéale qui maximise le contraste : $\theta = \pm 45^{\circ}$.

APPENDIX B : EFFET DE LA PUISSANCE D'EXCITATION SUR LA DIFFUSION SPECTRALE

Cas du nanotube n°2 excité à 1,59 eV. Toutes les raies voient leur stabilité temporelle diminuée lorsque la puissance augmente. Cela est particulièrement visible pour la raie située à 1,235 eV.





FIGURE B.1 – Trace temporelle de photoluminescence du nanotube 2. Puissance d'excitation de $2 \mu W$ à 1,59 eV avec un laser Ti :Sa. Température ~ 13K

FIGURE B.2 – Trace temporelle de photoluminescence du nanotube 2. Puissance d'excitation de 31 μ W à 1,59 eV avec un laser Ti :Sa. Température ~ 13K





FIGURE B.3 – Trace temporelle de photoluminescence du nanotube 2. Puissance d'excitation de $102 \,\mu\text{W}$ à 1,59 eV avec un laser Ti :Sa. Température ~ 13K

FIGURE B.4 – Trace temporelle de photoluminescence du nanotube 2. Puissance d'excitation de $650 \,\mu\text{W}$ à $1,59 \,\text{eV}$ avec un laser Ti :Sa. Température ~ 13K

APPENDIX C : EFFET DU BRUIT CORRÉLÉ SUR L'INCERTITUDE DE SUPER-RÉSOLUTION

Je prends une corrélation sur 2 et 3 pixels, des cartes de 21 par 21 pixels et un nombre de coups variables. L'incertitude trouvée pour les signaux corrélés est de l'ordre de 50% plus grande que l'incertitude sans corrélation avec un $\alpha = 0,034$ (valeur médiane des α). La figure C.1 montre les trois courbes représentant l'incertitude en fonction du nombre de coup. Un écart de 50% reste raisonnable, surtout dans la mesure où le bruit simulé est corrélé tout le temps alors que dans les nanotubes les corrélations peuvent être intermittentes. L'hypothèse d'un bruit non corrélé ne semble donc pas trop mauvaise pour modéliser notre incertitude.



FIGURE C.1 – Incertitudes sur le paramètre x_0 de la gaussienne 2D en fonction du nombre de coup maximum pour plusieurs types de bruit.

APPENDIX D : ÉTUDES FAISANT MENTION D'UNE RÉSONANCE OU D'UNE RAIE DE PL NON ATTRIBUÉE

	Auteurs	Année	Nature de l'échan- tillon	Temp.	Observation et Interprétations
PLE - ABS	Plentz et al. [166]	2005	Ensemble. Liquide	295 K	$\sim 80/90 \text{ meV}$ au dessus de S_{11} . Pas d'interprétation
	Berciaud et al. [172]	2007	Individuels	295 K	$\sim 80/90$ meV au dessus de S_{11} (6,5). Pas d'interprétation.
	Torrens et al. [158]	2008	Ensemble. Liquide	295 K	$\sim 80/90 \text{ meV}$ au dessus de S_{11} (6,5). Attribué à la S_{11} des (9,1)
	Vora et al. [159]	2010	Ensemble. Liquide	295 K	~ 90 meV au dessus de S_{11} (8,3). Attribué à un phonon oTO couplé à l'exciton K
	J. T. Glü- ckert [178]	2014	Individuels	6 K	$\sim 110 \text{ meV}$ au dessus de S_{11} (9,1). Attribué à un phonon oTO de la liaison Al-C due à l'alumine.
PL	Kiowskyi et al. [169]	2007	Individuels. Suspen- dus.	295 K et 6 K	$\sim 44 \text{ meV}$ au dessous de S_{11} , bien visible à froid (9,4). États excitonique de basse énergie
	Metzger et al. [179]	2007	Ensemble. Poudre	295 K et 6 K	~ 44 meV au dessous de S_{11} pour (7,5) et ~ 35 meV au dessous de S_{11} pour (7,6). Visible à froid. États de basse énergie, nature inconnue.

Murakami et al. [192]	2009	Ensemble. Liquide	295 K	~ 50 meV au dessous de S_{11} pour (7,5) et ~ 50 meV au dessous de S_{11} pour (6,5). Pas d'interprétation.
Cambré et al. [127]	2012	Individuel. Gel	295 K	$\sim 41,5 \text{ meV}$ au dessous de S_{11} (6,4). Attribué au phonons RBM.
Kadria- Vili et al. [174]	2016	Individuel.	295 K	$\sim 37 \text{ meV}$ au dessous de S_{11} sur des (8,3). Interprétation incertaine : soit état extrinsèques, soit exciton K.
M. Gan- dil [193]	2017	Individuels. Suspendus	4 K	~ 40 meV au dessous de S_{11} sur des (6,5), un (7,5), un (7,6) et un (10,3). Interprétation incertaine mais ils éliminent les hypothèses de trions, de phonons et de l'état noir du centre de zone.
Amori et al. [173]	2018	Ensemble. Liquide	295 à 77 K	~ 40 meV au dessous de S_{11} (7,5). Attribué au phonons RBM, car mieux visible à froid.

Résumé

Les propriétés optiques de nanotubes de carbone sont décrites idéalement par la physique d'un objet unidimensionnel, donnant lieu notamment à l'apparition des excitons pour décrire les transitions optiques de ces objets. Les expériences d'optique (émission, absorption) réalisées sur ces objets à température ambiante et sur des ensemble d'objets ont permis de confirmer les prédictions théoriques basées sur la physique des objets 1D. Mais à température cryogénique et à l'échelle de l'objet unique, les propriétés optiques observées expérimentalement sont systématiquement très éloignées de celles d'un objet 1D. On peut notamment citer l'apparition de propriétés comme l'émission de photons uniques, qui a largement contribué à l'intensification de la recherche sur ces objets pour des applications en photonique quantique. Ces propriétés sont attribuées à la localisation des excitons le long de l'axe des nanotubes dans des puits de potentiel créés aléatoirement par l'interaction des nanotubes avec leur environnement. Les propriétés optiques sont alors proches de celles des objets 0D, et sont fortement modulées par l'environnement. Les mécanismes et l'origine de la localisation et la connaissance physique de ces puits sont encore très limités. Ce travail montre d'une part le développement d'une technique d'absorption sur objet individuel et la caractérisation de sa sensibilité, et d'autre part l'étude statistique de l'émission de nanotubes à température cryogénique. Les résultats obtenus par une technique de super-résolution couplée à une imagerie hyper-spectrale montrent les grandeurs caractéristiques des puits de potentiels au sein de nanotubes individuels. Un dispositif expérimental de photoluminescence résolue en excitation implémenté au cours de ce travail a également montré une modification de l'état excitonique fondamental par l'environnement, avec l'apparition d'une discrétisation spatiale et spectrale de l'état fondamental délocalisé en une multitude d'états localisés.

Mot clés : nanotubes, absorption, photoluminescence, localisation, exciton, photons uniques, imagerie hyperspectrale, super résolution, température cryogénique

Abstract

The optical properties of carbon nanotubes are ideally described by the physics of a one-dimensional object, giving rise in particular to the emergence of excitons to describe the optical transitions of these objects. The optical experiments (emission, absorption) carried out on these objects at ambient temperature and on ensembles confirm the theoretical predictions based on the physics of 1D objects. But at cryogenic temperature and at the single emitter scale, the optical properties observed experimentally are systematically different from those of a 1D object. One can cite the emergence of properties such as photon antibunching, which largely contributed to the intensification of research on these objects for applications in quantum photonics. These properties are attributed to the localization of excitons along the nanotube axis in local potential wells (traps) created randomly by the interaction of nanotubes with their environment. The optical properties are then close to those of 0D objects, and are strongly modulated by the environment. The mechanisms and the origin of the localization and the physical knowledge of these traps are still very limited. This work shows on the one hand the development of an absorption setup on individual object and the characterization of its sensitivity, and on the other hand the statistical study of the emission of nanotubes at cryogenic temperature in a micro-photoluminescence setup. The results obtained in the later setup by a super-resolution technique coupled with hyper-spectral imaging show the characteristic quantities of potential wells within individual nanotubes. An experimental excitation-resolved photoluminescence setup implemented during this work also showed a modification of the fundamental excitonic state by the environment, with the emergence of a spatial and spectral discretization of the delocalized ground state in a multitude of localized states.

Key words : nanotubes, absorption, photoluminescence, localization, exciton, antibunching, hyper-spectral imaging, super resolution, cryogenic temperature