THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE
École Doctorale 107 : Physique de la région Parisienne

présentée par

FABIEN VIALLA

pour obtenir le titre de
Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

INTERACTION ENTRE LES NANOTUBES DE CARBONE ET LEUR ENVIRONNEMENT PHYSICO-CHIMIQUE : VERS UN CONTRÔLE DES PROPRIÉTÉS OPTIQUES

soutenue à Paris, le 5 Mars 2014

devant le jury composé de :

Bernard GIL	Directeur de recherche	Rapporteur
Brahim LOUNIS	Professeur	Rapporteur
Agnès MAÎTRE	Professeur	Examinatrice
Alain PÉNICAUD	Directeur de recherche	Examinateur
Laëtitia MARTY	Chargée de recherche	Examinatrice
Jean-Sébastien LAURET	Professeur	Invité
Christophe VOISIN	Professeur	Directeur de thèse

LABORATOIRE PIERRE AIGRAIN
École Normale Supérieure / CNRS – UMR 8551
24, rue Lhomond
75005 Paris (France)

Remerciements

Je tiens à remercier en premier lieu l'ensemble des membres de mon jury de thèse, les rapporteurs Bernard Gil et Brahim Lounis, les examinateurs Agnès Maître, Laëtitia Marty et Alain Pénicaud, pour leur lecture attentive de ce manuscrit et pour l'ensemble de leurs remarques et questions.

Les travaux de thèses présentés dans la suite ont été effectués en très grande partie au Laboratoire Pierre Aigrain de l'ENS Paris. Je remercie Jean-Marc Berroir en tant que directeur du LPA pour son accueil, mais également en tant qu'enseignant de L3 et à l'agrégation. Ses qualités humaines et pédagogiques expliquent en partie ma décision de débuter une thèse là où j'avais effectué ma scolarité post-prépa.

Je remercie également Philippe Roussignol pour m'avoir accueilli au sein de son groupe "optique cohérente et non-linéaire" et pour son intérêt constant à suivre le bon avancement de mes recherches.

Je remercie bien évidemment Christophe Voisin pour sa disponibilité, ses connaissances et sa faculté à rendre limpides les notions les plus obscures au départ. Son encadrement a été très précieux en tout début de stage, au moment du déménagement et du montage de la manip en repartant presque de zéro avant d'obtenir un signal de tube unique. Je le remercie particulièrement pour la liberté et la confiance qu'il m'a ensuite progressivement données à la fois au niveau du travail quotidien que des thématiques abordées.

Je souhaite remercier en particulier Yannick Chassagneux pour sa participation indispensable dans le développement du modèle de couplage électron-phonon, constituant au final une part importante de mes travaux de thèse.

L'étude physico-chimique de la fonctionnalisation des nanotubes par les porphyrines a été effectué pendant les derniers mois de thèse à l'ENS Cachan, au sein du Laboratoire de Photonique Quantique et Moléculaire. Je remercie Emmanuelle Deleporte et Jean-Sébastien Lauret de m'avoir accueilli dans leur équipe et dans leur bureau. La présence et l'encadrement presque quotidien de Jean-Seb a grandement facilité mon intégration et mon adaptation dans ce nouveau cadre de travail.

Je tiens à remercier très sincèrement les quatre thésards/post-docs avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler en collaboration quotidienne : Cyrielle Roquelet pour les mesures optiques sur composés fonctionnalisés, Silvia Santos pour l'étude physico-chimique, Romain Parret pour la PL des tubes et David Brunel pour le développement des mesures combinées transport-optique. J'ai très fréquemment pu m'appuyer sur leur grande compétence. Ils ont également permis de rendre les heures de collecte de données plus vivantes et agréables, en me faisant partager leur manière – parfois très différentes – d'envisager la thèse et la recherche en général. Sans eux, je n'aurais sans doute pas eu la possibilité d'aborder des thématiques et des techniques aussi variées.

Je n'oublie pas l'ensemble des différentes collaborations. Je remercie Bernard Plaçais, Andreas Betz et Emiliano Pallecchi, du groupe de transport mésoscopique du LPA, pour leur expertise dans l'étude du bruit de courant sur dispositifs contactés. Je remercie Stéphane Campidelli, Arianna Filoramo et Guillaume Clavé, du CEA Saclay, fournisseurs de molécules organiques et consultants de haut niveau sur la chimie des

nanotubes. Je remercie également Marc Delaunay de CEA Grenoble, Guillaume Cassabois et Léo Colombier du L2C à Montpellier, Pascale Chenevier et Nassim Hanifi du CEA, qui m'ont donné l'opportunité d'apporter ma petite pierre dans leur travaux.

Je remercie le personnel technique et administratif du LPA pour leur travail dans l'ombre des chercheurs : Pascal Morfin, pour le développement du support de cryostat et l'aide finale pour le pot de soutenance, Olivier Andrieux garantissant l'apport nécessaire d'hélium liquide même en période de pénurie, Michael Rosticher pour l'expertise et la bonne humeur insufflée dans les journées passées en salle blanche, Jules pour sa réactivité lorsque des petites pièces mécaniques sont indispensables, Anne Matignon et Fabienne Renia qui permettent de se préoccuper au minimum des questions administratives, ainsi que tous les autres...

Je tiens enfin à remercier de façon plus personnelle Benjamin Langlois et Vincenzo Ardizzone, mes 2 compagnons de thèse, dans les bons et les moins bons moments. Merci pour cette possibilité de s'arracher des manip ou du traitement de données par une discussion spontanée en mezza.

Je remercie toutes les autres personnes que j'ai croisées tout au long de ces 4 années de stage puis de thèse, au LPA et au LPQM. En particulier, je tiens à appuyer l'importance d'Adrien Jeantet et de Géraud Delport, qui ont continué les mesures pendant la rédaction du manuscrit. Je finis par une longue liste en espérant ne pas vexer ceux qui seront oubliés : Carole, Emmanuel, Claude, Jérôme, Sukhdeep, Takis, Christos, Gwendal, Vincent, Damien, Maria, HaiSon, Trung, Timothée, Ombline, les différents Simon, Jean, Pierrick, Kenneth, Erwann, Antoine, Michele, Camille, Sarah, Jérémie, Laure, Dora, les différents Mat(t)hieu, Anaïs, Clément, Marie-Pierre, Khaoula, Sophie, Ludovic, Thomas...

Je remercie enfin l'ensemble des personnes, amis et famille, que j'ai côtoyées pendant ces nombreuses Parisiennes, et qui ont pu, même de manière infinitésimale, contribuer à l'aboutissement de cette thèse.

Table des matières

Introduction **7**

1 Optique des nanotubes de carbone **13**
1.1 Les nanotubes de carbone . . . 14
1.1.1 Propriétés structurales . . . 15
1.1.2 Propriétés électroniques . . . 18
1.1.3 Propriétés optiques . . . 21
1.2 Méthodes expérimentales . . . 25
1.2.1 Méthodes de synthèse et mise en solution . . . 25
1.2.2 Spectroscopie d'absorption . . . 28
1.2.3 Spectroscopie de photoluminescence . . . 29
1.2.4 Spectroscopie sur objet unique . . . 34
1.2.5 Échantillons . . . 37

2 Photoluminescence et couplage électron-phonon **41**
2.1 Photoluminescence de nanotubes uniques . . . 43
2.1.1 Variabilité des comportements . . . 44
2.1.2 Observations expérimentales typiques . . . 46
2.1.3 Résonances optiques . . . 49
2.2 Multiplicité des allures spectrales . . . 51
2.2.1 Observations générales . . . 51
2.2.2 Asymétrie des raies . . . 54
2.2.3 Évolution en température . . . 57
2.3 Couplage aux phonons acoustiques . . . 60
2.3.1 Approche qualitative . . . 60
2.3.2 Hamiltonien du système . . . 62
2.3.3 Unidimensionnalité des phonons . . . 65
2.3.4 Facteurs de forme expérimentaux . . . 66
2.3.5 Temps de cohérence . . . 70
2.4 Confinement des phonons acoustiques . . . 72
2.4.1 Localisation de l'exciton et altération des phonons . . . 72
2.4.2 Origine physique . . . 73
2.4.3 Barrière acoustique . . . 75

3 Physico-chimie de composés nanotube/porphyrines **81**
3.1 Molécule de tétraphényle-porphyrine . . . 84
3.1.1 Les porphyrines . . . 84
3.1.2 Les tétraphényle-porphyrines (TPP) . . . 85
3.2 Composés nanotube-porphyrines . . . 88
3.2.1 Protocole de fonctionnalisation . . . 88
3.2.2 Caractérisation optique . . . 89

3.2.3 Transfert d'énergie . . . 91
3.2.4 Efficacité du transfert . . . 93
3.3 Équilibre de réaction . . . 96
3.3.1 Motivations . . . 96
3.3.2 Réaction spontanée et cinétique . . . 97
3.4 Couverture moléculaire . . . 99
3.4.1 Mesures structurales . . . 99
3.4.2 Environnement diélectrique . . . 100
3.4.3 Une couverture compacte . . . 103
3.5 Thermodynamique de réaction . . . 107
3.5.1 Équation de réaction . . . 107
3.5.2 Affinité entre nanotubes et molécules . . . 109
3.5.3 Énergie de liaison et interprétation microscopique . . . 112
3.6 Photoluminescence de composés fonctionnalisés uniques . . . 115
3.6.1 Transfert d'énergie sous forme solide . . . 115
3.6.2 Composés uniques . . . 117
3.6.3 Anisotropie du transfert d'énergie . . . 121
3.6.4 Effet de champ local . . . 125
3.6.5 Orientation des molécules . . . 128

4 Section efficace d'absorption des nanotubes 133
4.1 Contexte . . . 135
4.1.1 Considérations expérimentales . . . 135
4.1.2 Considérations théoriques . . . 137
4.2 Extraction des sections efficaces d'absorption . . . 139
4.2.1 Rapport de transfert . . . 139
4.2.2 Procédure numérique . . . 141
4.3 Dépendance en chiralité des sections efficaces . . . 143
4.3.1 Évolution relative des sections efficaces . . . 143
4.3.2 Abondance relative des espèces chirales . . . 146
4.4 Évaluation absolue des sections efficaces . . . 148
4.4.1 Absorption de la porphyrine . . . 148
4.4.2 Section efficace et force d'oscillateur . . . 149
4.4.3 Rendement de photoluminescence . . . 153
4.5 Sections efficaces hors résonance . . . 154
4.5.1 Contexte . . . 154
4.5.2 Spectres de PLE déconvolués . . . 157
4.5.3 Absorption hors des résonances . . . 160

Conclusion et Perspectives 167

Bibliographie 182

Introduction

Depuis près d'une trentaine d'années, les nanostructures carbonées ont pris une place de choix en recherche fondamentale et appliquée. Ces différents allotropes du carbone sont les fullerènes, découverts en 1985, les nanotubes de carbone, mis en évidence en 1991 et enfin le graphène, isolé en 2004. Tout en partageant la même structure de liaisons sp^2 entre atomes de carbone, ils offrent une large diversité de géométries et constituent ainsi des systèmes modèles respectivement à zéro, une et deux dimensions dont découlent des propriétés singulières. La richesse de ces nano-objets s'illustre par la diversité des approches nécessaires à leur étude, à l'interface entre physique et chimie. Ils s'insèrent en physique de la matière condensée dans le développement global des objets de taille nanométrique. Leurs propriétés optiques et de transport exceptionnelles se distinguent fortement et font d'eux des candidats sérieux pour de futurs applications en opto-électronique. Ils peuvent également être considérés comme des macromolécules présentant un cycle d'atomes de carbone conjugués de très grande taille. Les techniques de chimie organique s'avèrent ainsi particulièrement pertinentes pour leur synthèse et la greffe de groupements fonctionnels. Cette dualité s'illustre également avec l'attribution des prix Nobel de Chimie 1996 et de Physique 2010 aux pionniers qui ont découvert respectivement les fullerènes et le graphène.

Parmi ces nanostructures carbonées, les nanotubes de carbone mono-paroi constituent le sujet d'étude principal de mes travaux de thèse. Ces nano-objets sont constitués d'un feuillet d'atomes de carbone en nid d'abeille enroulé sur lui-même, avec un diamètre d'environ un nanomètre et une longueur typique de l'ordre du micromètre. Cette structure originale leur confère des propriétés physiques remarquables autant mécaniques (grande légèreté, fort module d'Young...), électroniques (caractère métallique ou semiconducteur, grande mobilité...) qu'optiques (émission de lumière à température ambiante dans le proche infrarouge...). Celles-ci ont très vite attiré l'intérêt des chercheurs et motivé leur créativité.

Les quelques exemples qui vont suivre – en lien avec les thématiques abordées dans ma thèse – illustrent le dynamisme de la communauté et l'étendue des applications potentielles de ces nano-objets, très souvent à l'interface entre différents domaines de recherche. Du fait de leurs propriétés de transport, l'utilisation de nanotubes de carbone est envisagée pour une toute nouvelle génération de systèmes électroniques à faible consommation énergétique. Une nouvelle étape a été franchie récemment avec l'annonce de la mise au point d'un premier "ordinateur" composé de presque 200 transistors à effet de champ à base de nanotubes, celui-ci pouvant effectuer différents traitements logiques simples [1]. On peut également évoquer l'apport des nanotubes de carbone dans le domaine des revêtements intelligents. Les nanotubes peuvent en effet être facilement incorporés dans une matrice de polymère pour être ensuite déposés en couche mince sur un support dont on souhaite connaître l'état de contrainte, par exemple en aéronautique ou dans le génie civil. Cette *strain paint*, en mettant en jeu le couplage entre propriétés mécaniques et optiques des nanotubes, permet de sonder rapidement par spectroscopie de photoluminescence les déformations locales et directionnelles ap-

pliquées au support [2]. Au-delà de la physique et de la chimie, les nanotubes de carbone sont aussi utilisés comme marqueurs et vecteurs biologiques. Leur capacité de luminescence dans le proche infrarouge est en effet parfaitement adaptée à la transparence des milieux biologiques dans cette gamme de longueurs d'onde. De plus, l'ensemble des outils de la chimie du carbone appliqué à la fonctionnalisation de la surface des nanotubes permet d'introduire une certaine flexibilité dans leurs fonctions biologiques, comme par exemple une meilleure bio-compatibilité ou même un ciblage spécifique des tumeurs cancéreuses [3].

Il est nécessaire de remarquer que le déploiement à grande échelle d'applications mettant à profit les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone est encore suspendu au déblocage de quelques verrous technologiques. En effet, des dispositifs issus d'un même protocole de fabrication peuvent présenter des caractéristiques très différentes, celles-ci pouvant également évoluer dans le temps. Cette variabilité des propriétés effectives des nanotubes s'explique en partie par leurs différentes géométries d'enroulement, mais également du fait de leur forte sensibilité à l'environnement physico-chimique qui les entoure. Les nanotubes étant constitués uniquement d'atomes de surface, la présence de défauts intrinsèques (défaut cristallin, lacune, substitution) ou extrinsèques (molécule adsorbée, contact mécanique, charge électrique à proximité) altère largement les caractéristiques observées d'un nanotube à l'autre.

Ces effets peuvent masquer ainsi les propriétés intrinsèques des nanotubes. Ils provoquent par exemple une baisse de la mobilité dans les mesures de transport, un déphasage et une diminution du rendement de la luminescence – voire son extinction totale – dans les études optiques. Par conséquent, le contrôle local de l'environnement physico-chimique a constitué un enjeu majeur dans l'objectif premier d'observer expérimentalement les propriétés prédites par les considérations théoriques. On peut citer en exemple la solubilisation des nanotubes de carbone en les plaçant dans un cœur micellaire. Les suspensions ainsi obtenues confèrent stabilité et individualisation aux nanotubes et ont permis la première mise en évidence d'une photoluminescence des tubes semiconducteurs [4]. D'autres démarches ont été développées, comme l'homogénéisation et la passivation de l'environnement en enrobant les nanotubes dans un polymère neutre [5]. Une approche plus physique consiste à suspendre les nanotubes au dessus de tranchées et à les placer dans une atmosphère inerte [6].

Par ailleurs, l'environnement physico-chimique pouvant varier sensiblement d'un nano-objet à l'autre, les effets inhomogènes dominent lors de l'étude d'ensembles macroscopiques. Pour s'affranchir de ces fluctuations, de nombreux travaux expérimentaux sont ainsi effectués à l'échelle du nanotube unique. Concernant les propriétés optiques, diverses études ont mis en évidence des caractéristiques physiques des excitons largement dépendantes de leur environnement, telles que leur temps de vie [7–9], leur longueur de diffusion [10, 11] ou leur énergie de liaison [12–14]. Du fait de leur extension spatiale supérieure au diamètre des nanotubes, les états excitoniques sondent en effet le milieu à proximité et leurs propriétés s'en retrouvent fortement altérées.

En réalité, une mesure expérimentale va donc sonder systématiquement un nano-objet hybride, constitué d'un nanotube en interaction profonde avec son environnement physico-chimique. Néanmoins, les caractéristiques effectives de ce matériau composite, bien que différentes des propriétés intrinsèques des nanotubes, sont également dignes

d'un grand intérêt. Elles ouvrent même un champ des possibilités encore plus grand. Ainsi, les efforts placés dans la modification locale de l'environnement des nanotubes de carbone peuvent être mis à profit pour en contrôler les propriétés physiques, et en particulier les propriétés optiques. Une ingénierie des structures à proximité des nanotubes ou directement de ses parois permettrait d'induire une grande modularité dans leurs propriétés effectives et autoriserait leur optimisation dans le cadre d'applications spécifiques.

Les travaux entrepris dans cette thèse et présentés dans ce manuscrit s'insèrent directement dans cette thématique. Différentes techniques à l'interface entre la physique et la chimie ont été mises en œuvre pour permettre une caractérisation et une compréhension des mécanismes d'absorption et d'émission de lumière par les nanotubes de carbone, dans le but d'identifier et de développer des leviers pour le contrôle effectif de ces propriétés optiques.

Le Chapitre 1 de ce manuscrit présente les bases nécessaires à la compréhension des développements expérimentaux et théoriques décrits dans la suite. Sont évoquées les propriétés opto-électroniques intrinsèques des nanotubes de carbone ainsi que les différentes méthodes expérimentales (spectroscopies d'absorption et de photoluminescence) mises en jeu pour leur caractérisation. En particulier, l'accent est mis sur le dispositif de microscopie confocale à l'échelle de l'objet unique et à température cryogénique développé en début de thèse.

Ce dispositif expérimental a en particulier permis de développer une étude approfondie des propriétés d'émission de lumière des nanotubes de carbone. Dans ce contexte, les différentes caractéristiques déjà mentionnées séparément par plusieurs groupes – injection électrique, gap dans la gamme télécom, dégroupement de photons – font des nanotubes des candidats intéressants pour l'élaboration d'applications en optique quantique. La pureté spectrale de l'émetteur s'avère alors être un point essentiel. Or de nombreux mécanismes de déphasage se manifestent du fait de l'interaction entre les excitons et les phonons de la structure ou l'environnement – souvent fluctuant – du nanotube. Nos travaux proposent de cerner certains des mécanismes mis en jeu et d'introduire ainsi des pistes nouvelles pour créer divers leviers autorisant le contrôle efficace des propriétés d'émission des nanotubes

Le Chapitre 2 de ce manuscrit décrit l'étude en spectroscopie de photoluminescence de nanotubes uniques en micelles déposés sur substrat et à température cryogénique, ainsi qu'une modélisation permettant leur interprétation. Derrière l'apparente diversité des profils spectraux observés (largeurs de 0,5 à 10 meV, raies parfois multiples), une similitude de comportement est mise en avant et rapprochée des observations effectuées par d'autres groupes : la présence de bandes latérales asymétriques à 10 K se symétrisant pour des températures croissantes. Un modèle théorique prenant en compte la spécificité de l'unidimensionnalité des vibrations et introduisant un couplage modifié entre les phonons acoustiques de basse énergie du nanotube et ses états excitoniques est proposé. Celui-ci donne un cadre unifié pour l'interprétation quantitative de l'ensemble des profils de photoluminescence. La variété des allures observées s'explique alors par les différentes configurations microscopiques possibles mettant en jeu une atténuation

ou un confinement local, à l'échelle de la dizaine de nanomètres, de modes de phonons acoustiques [15].

Une autre partie des travaux effectués au cours de cette thèse est consacrée à l'étude de composés hybrides où l'environnement est modifié à dessein pour contrôler les propriétés d'absorption des nanotubes. Ces nouveaux composés hybrides sont élaborés dans le but d'introduire une nouvelle voie d'excitation commune à l'ensemble des espèces de nanotubes qui vienne pallier la dispersion spectrale de leurs résonances d'absorption intrinsèques. Ils sont constitués de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec des molécules de colorants (porphyrines) liées par interaction non-covalente. De manière générale, l'interaction entre macromolécules carbonées – fullerènes, nanotubes, graphène et divers colorants et polymères – induit des mécanismes de transfert de charges ou d'énergie entre les différents éléments [16]. Leurs caractéristiques physiques complémentaires sont ainsi combinées et de nouvelles voies d'excitation optique des nanotubes peuvent, par exemple, être exploitées. L'élaboration de ces structures hybrides ouvre des possibilités d'applications dans le domaine du photo-voltaïque – optimisation indépendante des différents processus mis en jeu (absorption, séparation et transport des charges) en analogie avec les systèmes photosynthétiques naturels [16, 17] – et dans le domaine du bio-marquage – excitation uniforme ou sélective d'objets dont la fonctionnalité biologique est contrôlée.

Le Chapitre 3 de ce manuscrit propose une étude avancée, reposant entièrement sur des mesures optiques, de ces composés hybrides nanotubes/porphyrines, de leur élaboration à la caractérisation de leur propriétés structurales et optiques. D'un point de vue matériau, différents protocoles de fonctionnalisation en solution aqueuse sont élaborés. Le suivi cinétique et thermodynamique par spectroscopies d'absorption et de photoluminescence de la réaction d'adsorption des molécules sur les parois des tubes permet de caractériser la couverture moléculaire ainsi que l'affinité entre composants. La nouvelle voie d'excitation met en jeu l'absorption par les colorants suivi par un transfert d'énergie très efficace, rapide et uniforme vers le nanotube. Les composés sont également étudiés à l'échelle de l'objet unique déposé sur substrat en réinvestissant la démarche du Chapitre 2. Des mesures résolues en polarisation d'excitation dévoilent une forte anisotropie du mécanisme de transfert attribuée à un effet de champ local induit par le nanotube [18]. Les propriétés optiques singulières mises en évidence pour ce composé hybride original empruntent ainsi des caractéristiques appartenant à chacun des deux éléments qui le composent.

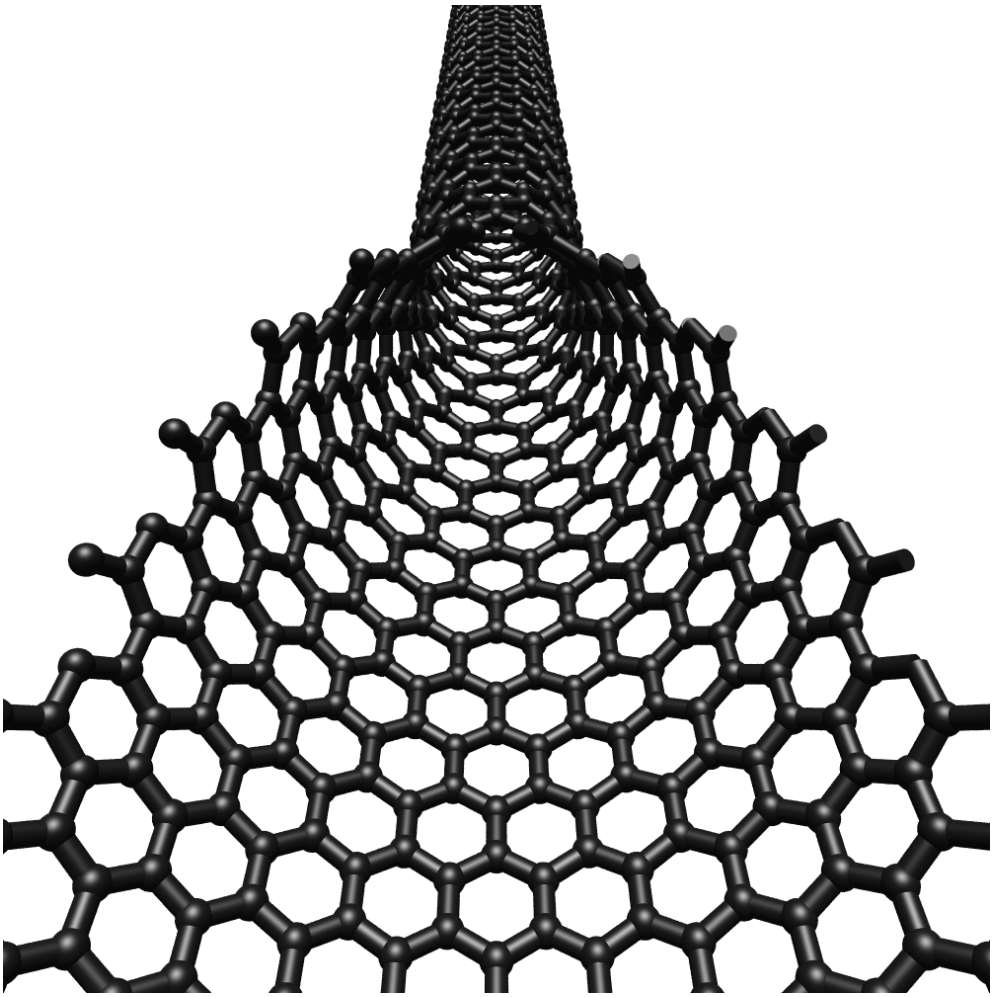
Une dernière partie des travaux consiste en une utilisation originale de ces composés hybrides pour répondre à un problème en suspens au cœur de la photo-physique des nanotubes de carbone : l'évaluation quantitative de leur section efficace d'absorption et ses variations en fonction de l'espèce chirale. L'importance de cette question prend sa source dans la non sélectivité des techniques disponibles de synthèse des nanotubes. Les produits de croissance consistent en un mélange non maîtrisé d'un grand nombre d'espèces de nanotubes, dont les propriétés physiques peuvent varier considérablement. Les outils classiques de caractérisation que sont les différentes spectroscopies optiques (absorption, photoluminescence, Raman) reposent toutes, lorsqu'une mesure quantitative d'abondance relative est recherchée, sur la connaissance de l'amplitude de l'interaction

matière-rayonnement : la section efficace d'absorption, qui n'a jamais été évaluée de façon systématique à ce jour. La démarche entreprise dans notre étude repose sur la comparaison quantitative des deux mécanismes de photoluminescence observés dans les composés hybrides, impliquant soit une absorption intrinsèque des nanotubes soit une absorption par le colorant suivi d'un transfert d'énergie.

Le Chapitre 4 concerne ainsi l'évaluation des sections efficaces d'absorption des nanotubes à la résonance S_{22} et hors des résonances. Les propriétés originales des composés hybrides nanotube/porphyrines déterminées au Chapitre 3 sont mises à profit, en particulier l'efficacité et l'uniformité du transfert d'énergie. La molécule de porphyrine est utilisée comme cellule absorbante de référence pour évaluer quantitativement les sections efficaces d'absorption des nanotubes dans le domaine visible. Une variation d'un facteur supérieur à 2 de la section efficace d'absorption à résonance directement reliée à la géométrie d'enroulement des nanotubes est mise en évidence [19]. L'absorption hors des résonances est quant à elle mise en parallèle avec l'absorption uniforme du feuillet de graphène déplié équivalent. Une application directe de ces résultats pour l'évaluation des abondances relatives des espèces de nanotubes dans une suspension est proposée.

1

Optique des nanotubes de carbone



Feuillet de graphène s'enroulant pour former
un nanotube de carbone de type zigzag.

Sommaire

1.1 Les nanotubes de carbone 14
1.1.1 Propriétés structurales 15
1.1.2 Propriétés électroniques 18
1.1.3 Propriétés optiques 21
1.2 Méthodes expérimentales 25
1.2.1 Méthodes de synthèse et mise en solution 25
1.2.2 Spectroscopie d'absorption 28
1.2.3 Spectroscopie de photoluminescence 29
1.2.4 Spectroscopie sur objet unique 34
1.2.5 Échantillons 37

Introduction

1.1 Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont un des allotropes du carbone découverts ces dernières décennies, au côté des fullerènes et du graphène, en compléments des structures bien connues du graphite et du diamant. Les nanotubes mono-paroi consistent en une monocouche atomique enroulée sous forme d'un tube de diamètre variant entre 0,4 et 10 nm, de longueur allant de quelques dizaines de nanomètres jusqu'au millimètre [20, 21]. Ce fort rapport d'aspect fait de ces objets un système modèle unidimensionnel. L'intérêt croissant de la communauté scientifique pour ces nano-objets prend son origine dans les premières observations de Iijima en 1991 [22]. Les nanotubes apparaissent alors sous la forme de fagots, avec de multiples parois (Figure 1.1). Seul le cas de nanotubes mono-paroi est développé dans l'étude qui suit.

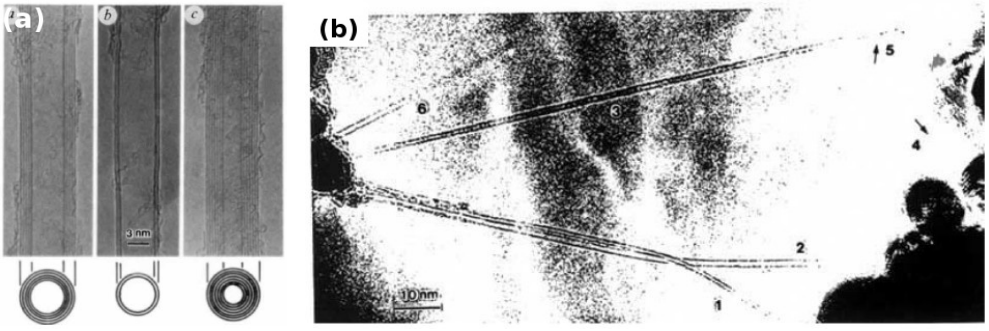


FIGURE 1.1 – Premières images TEM (Microscopie Électronique par Transmission) de nanotubes de carbone individualisés obtenues par Iijima *et al.* présentant (a) des tubes multiparois (1991, tiré de [22]) et (b) monoparois (1993, tiré de [23]).

Ce chapitre propose les éléments théoriques de base nécessaires à la compréhension des travaux expérimentaux présentés dans ce manuscrit et à leur interprétation. À partir

des propriétés structurales puis électroniques des nanotubes de carbone, les caractéristiques optiques d'émission et d'absorption de lumière sont présentées. Du point de vue expérimental, la préparation des échantillons étudiés (solutions et dépôts de nanotubes) est décrite. Les dispositifs et techniques de spectroscopie optique (absorption et photoluminescence) mis en jeu sont présentés. Un intérêt particulier est porté sur le montage de spectroscopie confocale sur objet unique à température cryogénique développé au cours des travaux de thèse.

1.1.1 Propriétés structurales

Espace réel

D'un point de vue purement structural, un nanotube de carbone peut être décrit comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Le graphène est une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone en nid d'abeille, en liaisons covalentes de type sp^2. Elle présente 2 atomes (notés A et B) par maille élémentaire et peut être décrite par une base de vecteurs $(\vec{a_1}, \vec{a_2})$ de norme $a = \sqrt{3}a_{C-C} = 0{,}246$ nm, avec $a_{C-C} = 0{,}142$ nm la distance carbone-carbone (Figure 1.2). Ces vecteurs ont pour coordonnées dans une base orthonormée $(\vec{e_x}, \vec{e_y})$:

$$\vec{a_1} = \frac{\sqrt{3}}{2} a\, \vec{e_x} - \frac{a}{2}\, \vec{e_y} \quad ; \qquad \vec{a_2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a\, \vec{e_x} + \frac{a}{2}\, \vec{e_y} \tag{1.1}$$

On peut également observer un empilement de ces feuillets espacés par une distance $c = 0{,}335$ nm, liés par des interactions faibles de type Van der Waals. Un nombre macroscopique de feuillets correspond à la structure du graphite [24].

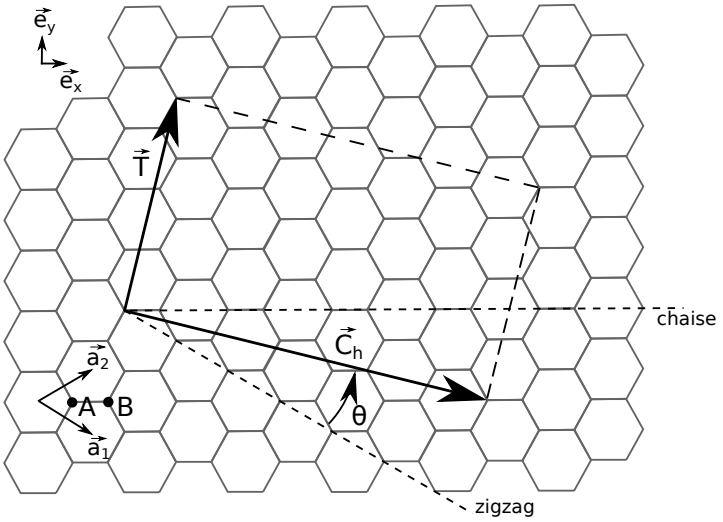


FIGURE 1.2 – Construction d'un nanotube monoparoi de chiralité $(n, m) \equiv (5, 2)$ à partir d'une feuille de graphène. Le vecteur chiral $\vec{C_h} = n\vec{a_1} + m\vec{a_2}$ défini totalement la géométrie du tube.

Pour décrire l'enroulement du feuillet de graphène conduisant à la formation d'un

nanotube, on introduit le vecteur $\vec{C_h}$, appelé vecteur chiral, qui correspond à la circonférence du tube. Il se décompose dans la base du graphène $(\vec{a_1}, \vec{a_2})$ en introduisant le couple d'indices $(n, m) \in \mathbb{N}^2$ avec par convention $n \geq m \geq 0$:

$$\vec{C_h} = n\vec{a_1} + m\vec{a_2} \tag{1.2}$$

Ces indices sont nommés indices chiraux et désignent de manière univoque toutes les caractéristiques structurales d'un nanotube donné, telles que son diamètre d_{NT}, le vecteur translation $\vec{T}$ (plus petit vecteur appartenant au réseau du graphène et orthogonal à $\vec{C_h}$), le nombre d'hexagones N dans une cellule élémentaire du nanotube et le nombre d'atomes de carbone par unité de longueur du tube C_{udl} :

$$d_{NT} = \frac{|\vec{C_h}|}{\pi} = \frac{a}{\pi}\sqrt{n^2 + nm + m^2} \tag{1.3}$$

$$\vec{T} = t_1\vec{a_1} + t_2\vec{a_2} = -\frac{n + 2m}{P}\ \vec{a_1} + \frac{2n + m}{P}\ \vec{a_2} \tag{1.4}$$

$$N = \frac{|\vec{C_h} \wedge \vec{T}|}{|\vec{a_1} \wedge \vec{a_2}|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{P} \tag{1.5}$$

$$C_{udl} = \frac{2N}{|\vec{T}|} = \frac{4\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\sqrt{3}a} \tag{1.6}$$

où P est le plus grand diviseur commun à $2n + m$ et $n + 2m$. L'angle chiral θ, dont l'importance est illustrée dans la suite, peut être défini comme l'angle formé entre le vecteur $\vec{a_1}$ et $\vec{C_h}$, compris entre 0° et 30° $(0 < \theta < \pi/6)$:

$$\cos\theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + nm + m^2}} \tag{1.7}$$

On distingue deux géométries particulières appelées zigzag d'indices $(n, 0)$ $(\theta = 0)$ et chaise (ou *armchair*) d'indices (n, n) $(\theta = \pi/6$, Figure 1.3). On parle de tube chiral dans les autres cas.

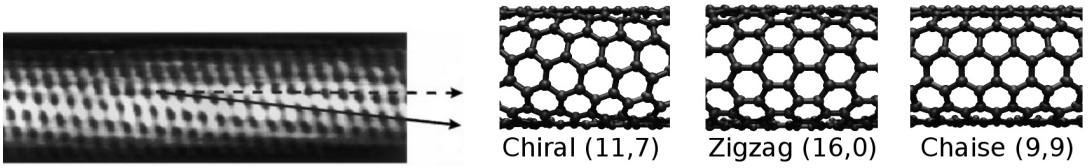


FIGURE 1.3 – Image STM (Microscopie à Effet Tunnel) d'un nanotube chiral $(11, 7)$ tiré de [25]. Représentation schématique du même tube, d'un tube zigzag et d'un autre de type chaise.

Espace réciproque

Dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin du graphène est hexagonale (Figure 1.4). Elle est définie par les vecteurs primitifs $(\vec{b_1}, \vec{b_2})$ tels que :

$$\vec{b_1} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\vec{e_x} - \sqrt{3}\vec{e_y}) \; ; \qquad \vec{b_2} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\vec{e_x} + \sqrt{3}\vec{e_y}) \tag{1.8}$$

L'aire de cette zone est ainsi $\Omega_{BZ,G} = |\vec{b_1} \wedge \vec{b_2}| = 8\pi^2/\sqrt{3}a^2$. On peut y singulariser les points K de coordonnées notées $\vec{k_F}$ et situés aux sommets des hexagones. Seulement deux de ces points appartiennent à la première zone de Brillouin, vérifiant $\vec{k_F} = (\vec{b_1} + 2\vec{b_2})/3 \, ; \, (2\vec{b_1} + \vec{b_2})/3$ (Figure 1.4).

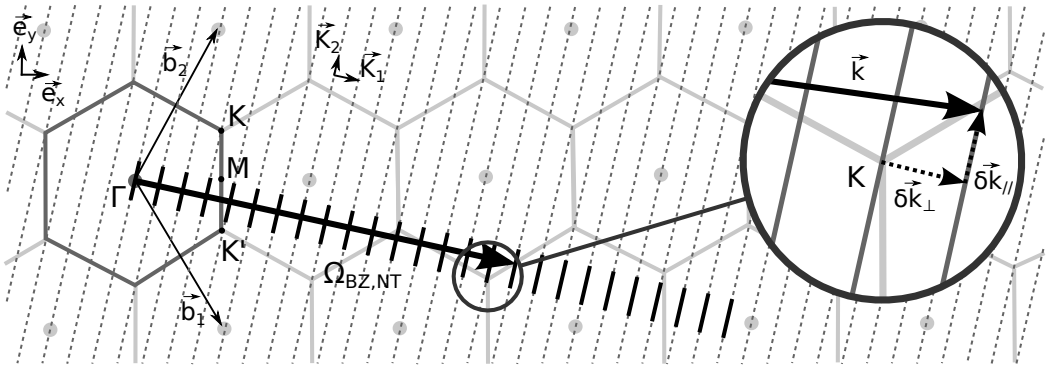


FIGURE 1.4 – Espace réciproque du graphène défini par les vecteurs $(\vec{b_1}, \vec{b_2})$. La quantification le long de la circonférence du nanotube entraîne une restriction de cet espace pour les nanotubes de carbone. L'espace réciproque d'un nanotube $(5, 2)$ est représenté en lignes pointillés, la première zone de Brillouin étant en trait plein. Tout vecteur de cet espace se décompose ainsi en deux composantes $\vec{k} = \vec{k_F} + \delta\vec{k}_\perp + \delta\vec{k}_{//}$.

Les vecteurs chiral $\vec{C_h}$ et translation $\vec{T}$ introduits précédemment définissent la maille élémentaire d'un nanotube dans l'espace réel. La première zone de Brillouin dans l'espace réciproque est donc décrite par les vecteurs $(\vec{K_1}, \vec{K_2})$ vérifiant les relations :

$$\vec{C_h}.\vec{K_1} = 2\pi \; ; \qquad \vec{T}.\vec{K_1} = 0 \; ; \qquad \vec{C_h}.\vec{K_2} = 0 \; ; \qquad \vec{T}.\vec{K_2} = 2\pi \tag{1.9}$$

On obtient des vecteurs $\vec{K_1}$ parallèle à $\vec{C_h}$, dirigé perpendiculairement à l'axe du tube, et $\vec{K_2}$ parallèle à $\vec{T}$, dirigé selon l'axe du tube, tels que :

$$\vec{K_1} = \frac{1}{N}\left[t_2\vec{b_1} - t_1\vec{b_2}\right] \; ; \qquad \vec{K_2} = \frac{1}{N}\left[-m\vec{b_1} + n\vec{b_2}\right] \tag{1.10}$$

On peut définir un vecteur quelconque $\vec{k}$ de l'espace réciproque décomposé selon : $\vec{k} = k_\perp\vec{K_1}/|\vec{K_1}| + k_{//}\vec{K_2}/|\vec{K_2}|$ (Figure 1.4). En supposant un milieu infini dans la direction de l'axe du nanotube, $k_{//}$ varie de façon continu, sur $[-\pi/|\vec{T}|, \pi/|\vec{T}|]$ dans la première zone de Brillouin. En revanche, selon la circonférence, une translation de vecteur $\vec{C_h}$

dans l'espace réel renvoie à une position identique. La condition aux limites périodiques correspondante implique la relation $\vec{k}.\vec{C_h} = 2\mu\pi$ soit :

$$k_\perp = \mu|\vec{K_1}| \quad ; \qquad \mu = 0, 1, ..., N-1 \tag{1.11}$$

On obtient une première zone de Brillouin de taille $\Omega_{BZ,NT} = \int \mathrm{d}\vec{k} = N|\vec{K_2}| = 4\pi^2 d_{NT}/\sqrt{3}a^2$, homogène à l'inverse d'une distance.

1.1.2 Propriétés électroniques

La structure géométrique du réseau atomique des nanotubes de carbone va permettre de déterminer ses propriétés électroniques. Un modèle de liaisons fortes va être introduit pour calculer la dispersion puis la densité d'états électroniques du système, marquées par son caractère unidimensionnel.

Structures de bandes

L'approximation des liaisons fortes suppose des électrons liés fortement à des centres nucléaires positionnés dans l'espace de manière périodique. Elle permet d'exprimer les fonctions d'onde propres des électrons sous la forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques. Dans le cas du feuillet de graphène, chaque atome de carbone possède quatre électrons dans sa bande de valence. Les orbitales pour 3 d'entre eux, précisément l'orbitale $2s$ et les deux $2p_x$ et $2p_y$ dans le plan, s'hybrident pour former des liaisons σ, à 120° dans le plan de la couche. Les orbitales $2p_z$ hors du plan, correspondant au quatrième électron de valence, forment des liaisons π. Celles-ci sont délocalisées sur le réseau et domine les propriétés électroniques du graphène. Avec des hypothèses simples (restriction aux premiers voisins et absence de terme de recouvrement), on obtient la relation de dispersion [24, 26] :

$$E(k_x, k_y) = \pm\gamma\sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2}} \tag{1.12}$$

où $\gamma \simeq 2{,}7$ eV est l'intégrale de transfert entre premiers voisins. Les signes $\pm$ décrivent respectivement les bandes anti-liantes (conduction) et liantes (valence) (Figure 1.5).

Le graphène est un semi-conducteur à gap nul. En effet, la bande de valence est entièrement remplie et le niveau de Fermi se situe aux points d'intersection des deux nappes, pour une énergie $E = 0$. Les points d'intersection entre les nappes correspondent précisément aux points K définis au paragraphe précédent (Figure 1.4). Ces points, au nombre de deux dans la première zone de Brillouin, présentent localement les mêmes relations de dispersion. On parle de dégénérescence inter-vallée. En particulier, pour des énergies E vérifiant $E \ll \gamma$, la dispersion est isotrope et linéaire. On parle usuellement de cônes de Dirac (Figure 1.5). On introduit une vitesse de Fermi v_F indépendante de l'énergie au voisinage des points K, telle que :

$$E(\vec{k} = \vec{k_F} + \vec{\delta k}) = \pm\hbar v_F|\vec{\delta k}| \tag{1.13}$$

Avec notre approximation, on obtient $v_F = \sqrt{3}\gamma a/2\hbar \simeq 9.10^5$ m.s^{-1}.

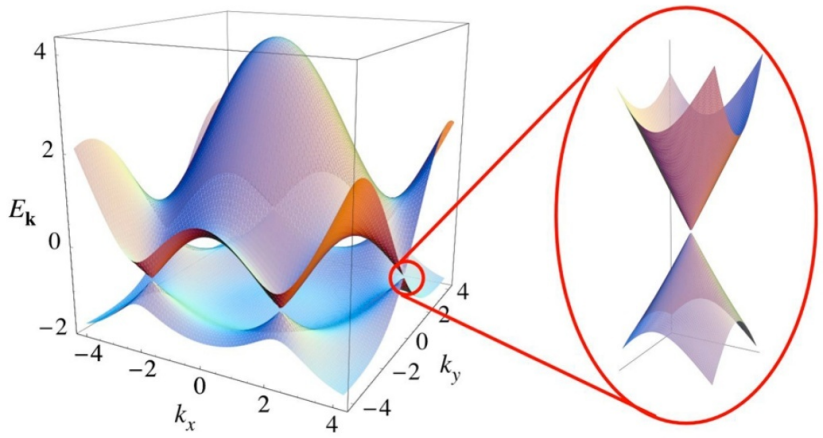


FIGURE 1.5 – Représentation tridimensionnelle de la dispersion du graphène (les coordonnées (k_x, k_y) sont tournées d'un angle $\pi/3$ par rapport à notre définition). Au voisinage des points K, la dispersion est isotrope et linéaire. Tiré de [26].

Dans le cas des nanotubes de carbone, on peut en première approximation conserver la même relation de dispersion en prenant exclusivement en compte la restriction des vecteurs $\vec{k}$ accessibles dans l'espace réciproque du fait de la quantification le long de la circonférence du tube (paragraphe 1.1.1). Des coupes dans la dispersion du graphène sont effectuées pour construire la dispersion du nanotube (Figure 1.6). Cette méthode est connue sous le nom de "repliement des bandes" [27]. On reprend la décomposition des vecteurs $\delta\vec{k} = \delta\vec{k}_{//} + \delta\vec{k}_{\perp}$ en composantes parallèle et perpendiculaire au vecteur translation $\vec{T}$. Alors que $\delta\vec{k}_{//}$ prend des valeurs continues, $\delta\vec{k}_{\perp}$ vérifie la relation [27] :

$$|\delta\vec{k}_{\perp}| = \left|(\vec{k} - \vec{k_F}) \,.\, \frac{\vec{C_h}}{|\vec{C_h}|}\right| = \frac{2}{3d_{NT}}|3\mu - n + m| \tag{1.14}$$

Ce résultat entraîne une variation profonde des propriétés électroniques des nanotubes selon leur géométrie d'enroulement. En effet, pour une espèce chirale (n, m) telle que $n-m$ est un multiple de 3, $\delta\vec{k}_{\perp}$ peut prendre une valeur nulle. Le point K, correspondant à l'énergie de Fermi, appartient à l'espace réciproque de ce nanotube qui présente ainsi des propriétés métalliques. En revanche, lorsque (n, m) n'est pas un multiple de 3, il n'existe pas d'état à l'énergie de Fermi, le nanotube est semi-conducteur.

On définit le nombre $q = (n - m) \bmod 3$. Ainsi, $q = 0$ pour un tube métallique et $q = \pm 1$ pour un tube semiconducteur. Par convention, on introduit deux types de nanotubes semiconducteurs : le type I pour $q = -1$ et le type II pour $q = 1$. Pour mettre en évidence les effets de l'angle chiral, on regroupe également de manière conventionnelle les nanotubes semiconducteurs en familles présentant la même valeur $(2n + m)$. Les nanotubes d'une même famille sont du même type I ou II, de diamètre très proche, mais balaient une large gamme d'angle chiral.

À partir des relations (1.13) et (1.14), la relation de dispersion des nanotubes de

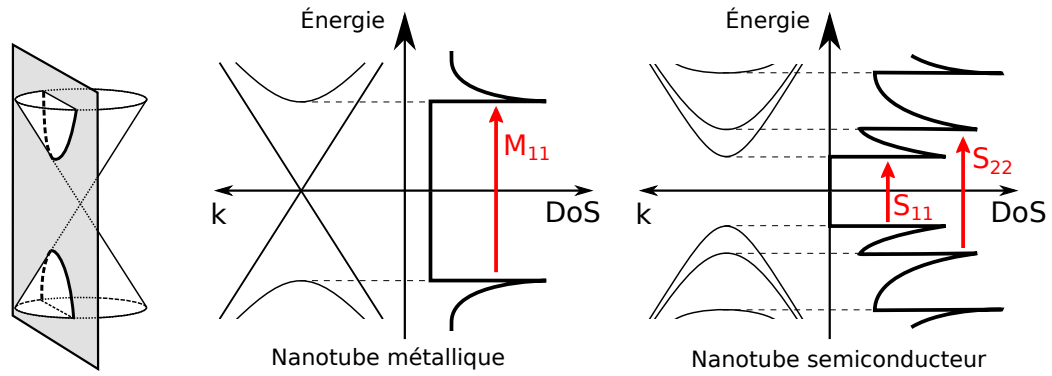


FIGURE 1.6 – Dispersion et densité d'états de nanotubes métallique ou semiconducteur, obtenues en effectuant des coupes parallèles dans la dispersion du graphène. Les premières transitions optiques M_{ii} et S_{ii} permises pour une polarisation parallèle à l'axe du nanotube sont notées.

carbone autour des points K s'écrit :

$$E(\vec{k}) = \pm\sqrt{(\hbar v_F \delta k_{//})^2 + E_\mu^2}\ ; \qquad E_\mu = \frac{2\hbar v_F}{3d_{NT}}|3\mu - n + m| \quad ; \qquad \mu = 0, 1, ..., N-1 \tag{1.15}$$

Densité d'états électroniques

De manière générale, la contribution d'une bande $\varepsilon(k)$ unidimensionnelle dans la densité d'états électroniques $n(E)$ s'exprime [27] :

$$n(E) = \frac{dg}{\Omega_{BZ}} \sum_i \int \mathrm{d}k\, \delta(k - k_i) \left|\frac{\partial \varepsilon}{\partial k}\right|^{-1} \tag{1.16}$$

où dg est le degré de dégénérescence de la bande et vaut $dg = 2$ dans le cas des nanotubes, du fait de la dégénérescence inter-vallée. Les vecteurs k_i sont les solutions de l'équation $E - \varepsilon(k_i) = 0$. En utilisant la relation (1.15), on évalue pour les nanotubes :

$$n(E) = \frac{\sqrt{3}a^2}{\pi^2 \hbar v_F d_{NT}} \sum_\mu g(E, E_\mu) \tag{1.17}$$

avec

$$g(E, E_\mu) = \begin{cases} |E| \,/\sqrt{E^2 - E_\mu^2} & , \quad \text{si} \quad |E| > E_\mu \\ 0 & , \quad \text{si} \quad |E| < E_\mu \end{cases} \tag{1.18}$$

Cette densité d'états électroniques est représentée en Figure 1.6 pour les deux cas particuliers des nanotubes métallique et semiconducteur. La caractéristique principale est la présence d'une singularité pour chaque énergie $E = E_\mu$. Ces divergences en $1/\sqrt{E - E_\mu}$ sont typiques des systèmes unidimensionnels et sont appelées singularités de Van Hove.

On peut également noter, du fait de la parité de $g(E, E_\mu)$, que les densités d'états sont symétriques par rapport à l'énergie de Fermi.

Pour les nanotubes semiconducteurs, $n-m$ n'est pas un multiple de 3 donc le terme $p = |3\mu - n + m|$ peut prendre les valeurs croissantes 1, 2, 4, 5, 7, etc. On obtient ainsi un gap dans la densité d'états, correspondant à une énergie $\Delta E = 4\hbar v_F/3d_{NT}$. Un nanotube métallique possède des indices chiraux tels que $n-m$ est multiple de 3. Ainsi $p = |3\mu - n + m|$ prend les valeurs 0, 3, 6, etc multiples de 3. La densité d'états présente ainsi une valeur non nulle au niveau de Fermi, confirmant le caractère métallique du système.

Enfin, on peut remarquer que ces allures singulières de la densité d'états électroniques des nanotubes de carbone ont été observées expérimentalement par spectroscopie à effet tunnel [25,28].

1.1.3 Propriétés optiques

Transitions optiques

Les propriétés optiques sont de manière générale directement reliées aux caractéristiques électroniques et notamment à la densité d'états. On peut le voir en évaluant la probabilité $W(\omega)$ de transition d'un électron entre bande de valence et bande de conduction en fonction de l'énergie $\hbar\omega$ d'un photon incident. Dans ce mécanisme, la promotion de l'électron en bande de conduction entraîne la création d'un trou en bande de valence, et donc globalement l'apparition d'une paire électron-trou dans le matériau. La règle d'or de Fermi permet d'écrire :

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k},\vec{k'}} |M(\vec{k},\vec{k'})|^2 \, \delta(E_c(\vec{k'}) - E_v(\vec{k}) - \hbar\omega) \left[f_{FD}(E_v(\vec{k})) - f_{FD}(E_c(\vec{k'})) \right] \quad (1.19)$$

où E_c et E_v sont respectivement les bandes de conduction et de valence, $f_{FD}(\varepsilon) = 1/(1 + \exp(\varepsilon/k_B T))$ est la distribution de Fermi-Dirac.

Les termes $M(\vec{k},\vec{k'})$ sont les éléments de matrice optique, traduisant l'interaction matière-rayonnement. Ils impliquent des règles de sélection optique pour les transitions permises. L'évaluation des éléments de matrice dépasse le cadre de cette description théorique. Dans le cadre de notre étude, les énergies optiques mises en jeu vérifient la relation $\hbar\omega \ll 2\gamma$. Les états électroniques correspondants restent donc proches des point K. Différents travaux ont montré une évolution relativement faible du terme $M(\vec{k},\vec{k'})$ autour des points K [29,30]. Les caractéristiques d'absorption et d'émission de lumière sont ainsi principalement définies par la densité d'états électroniques, et donc dominées par les singularités de Van Hove décrites précédemment.

Néanmoins, il reste à prendre en compte les règles de sélection. De manière générale, celles-ci impliquent la conservation du vecteur d'onde ($\vec{k} = \vec{k'}$). Du fait d'ordres de grandeur très différents entre les vecteurs d'onde optique ($\sim 10^7$ m^{-1}) et électroniques ($\sim \pi/a \sim 10^{10}$ m^{-1}), le vecteur d'onde électronique est conservé dans la transition. Celle-ci apparaît verticale sur les graphes de dispersion (Figure 1.6). Pour les nanotubes de carbone, une contrainte apparaît sur le nombre μ, déjà introduit lors de la quantification du vecteur d'onde (Équation (1.11)). Il est conservé lors de la transition pour une polarisation du champ électrique parallèle à l'axe du nanotube ($\Delta\mu = 0$) [31].

Cela implique que la transition se fait entre des bandes symétriques par rapport au niveau de Fermi (Figure 1.6). En revanche, un champ perpendiculaire au tube induit une variation $\Delta\mu = \pm 1$. On peut enfin remarquer que l'intensité des transitions dépend également de la polarisation du champ électrique. On observe ainsi que l'absorption pour un champ perpendiculaire au tube est atténué d'un facteur supérieur à 10 [32]. Ce phénomène s'explique par un effet de dépolarisation provoqué par l'accumulation de charges sur les parois opposées du nanotube [33]. Cette anisotropie est donc une conséquence directe du grand rapport d'aspect du nanotube.

Pour les nanotubes, on obtient au final une absorption exaltée pour des transitions optiques nommées conventionnellement S_{ii} pour les tubes semiconducteurs et M_{ii} pour les métalliques, $i \in \mathbb{N}^*$. Celles-ci sont polarisées selon l'axe du nanotubes. Elles correspondent à la transition entre les deux $i^{\text{èmes}}$ singularités de Van Hove symétriques (Figure 1.6). L'étude théorique précédente donne les énergies :

$$S_{ii} = \frac{4\hbar v_F}{3d_{NT}} p(i) \; ; \qquad p(i) = \{1, 2, 4, 5, 7, ...\} \tag{1.20}$$

$$M_{ii} = \frac{4\hbar v_F}{d_{NT}} i \tag{1.21}$$

On obtient pour des nanotubes semiconducteurs d'environ 1 nm de diamètre des premières transitions pour des énergies de l'ordre de quelques eV, soit précisément dans la gamme de la lumière visible. On note que dans la suite de ce manuscrit les termes S_{ii} pourront désigner à la fois la résonance optique et la valeur numérique de l'énergie associée à la transition. Ces résonances optiques sont mises en évidence expérimentalement par les différentes techniques de spectroscopie (paragraphe 1.2.3).

Déformation trigonale

L'ensemble des considérations précédentes suppose une dispersion linéaire et isotrope autour des points K, avec une vitesse de Fermi v_F (Équation (1.13)). Cette approximation est valable pour des transitions optiques d'énergie $\hbar\omega \ll 2\gamma$. Si cette condition est relativement bien vérifiée lorsqu'on considère le gap de nanotubes de diamètre $d_{NT} \simeq 1$ nm comme c'est le cas dans cette étude ($S_{11} \simeq 1$ eV $\ll 2\gamma$), elle ne l'est plus totalement pour les transitions supérieures situées dans le visible.

En reprenant l'expression complète (1.12), on obtient une symétrie trigonale pour la nappe de dispersion du graphène (Figures 1.5 et 1.7) [34]. Selon les coupes effectuées dans ces nappes, et donc selon l'angle chiral θ, un écart aux lois simples en $1/d_{NT}$ obtenues précédemment est observé. En particulier, cet écart est plus marqué pour les tubes de petit angle chiral. En effet, pour un tube chaise ($\theta = 30°$), les segments quantifiés de la première zone de Brillouin du nanotube découpent la nappe de manière symétrique autour du point K (Figure 1.7). En revanche, pour un tube de faible angle chiral, une asymétrie apparaît entre les deux directions $K\Gamma$ et KM autour de K. La pente, et donc la vitesse de Fermi v_F effective, est augmentée dans une direction et diminuée dans l'autre. Une dépendance en angle chiral apparaît ainsi par exemple pour l'énergie des transitions optiques. De plus, selon qu'un nanotube semiconducteur est de type I ou II, l'énergie de la première transition S_{11} est définie selon des coupes de part et d'autre du point K (Figure 1.7). L'écart à la loi en $1/d_{NT}$ se fait donc avec

un signe opposé selon le type du nanotube. Un tube de type I verra ses énergies S_{11} augmentée et S_{22} diminuée par rapport à la loi générale, et inversement pour un tube de type II. De manière globale, l'effet de la déformation trigonale est opposé dans les nanotubes semiconducteurs selon qu'ils appartiennent au type I ($q = -1$) ou au type II ($q = +1$) [34].

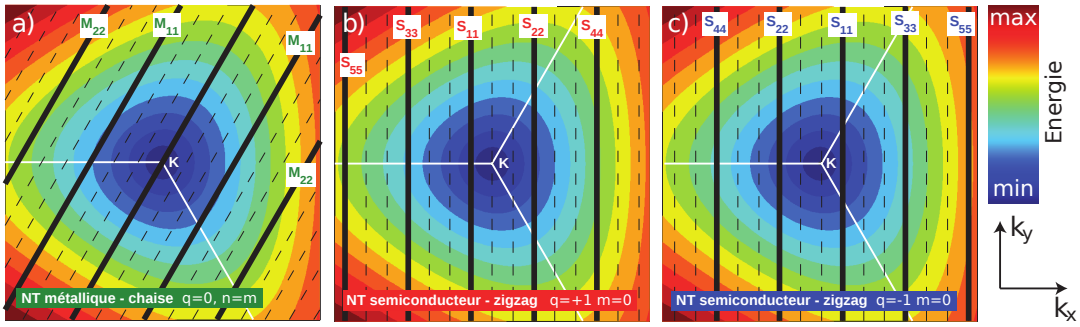


FIGURE 1.7 – Effet de la déformation trigonale de la dispersion dans le cas (a) d'un nanotube métallique chaise, (b) d'un nanotube semiconducteur zigzag de type II et (c) d'un nanotube semiconducteur zigzag de type I. Adapté de [35].

On peut également signaler que ces effets de déformation trigonale influent sur les éléments de matrice optique et confèrent une dépendance en angle chiral aux probabilités d'absorption [29, 30]. Ce point est repris en détail du point de vue expérimental et théorique au Chapitre 4.

Effets excitoniques

Le modèle introduit dans cette description théorique a permis de mettre en évidence de nombreuses propriétés optiques singulières des nanotubes de carbone. Une approximation forte persiste néanmoins et limite les conclusions et leur accord avec l'expérience. Le modèle des liaisons fortes considère en effet des électrons indépendants. Or le confinement unidimensionnel dans les nanotubes doit introduire des interactions particulièrement importantes entre les porteurs de charge. Celles-ci sont présentées de manière qualitative dans la suite.

Deux effets peuvent être identifiés en matière condensée lorsque l'interaction coulombienne entre les électrons est prise en compte [36,37]. Le premier phénomène est une répulsion entre électrons, ceux-ci possédant une charge électrique de même signe. On parle de *Coulomb self-energy*. La conséquence de cette répulsion est généralement une renormalisation du gap. Dans le cas des nanotubes, toutes les énergies des transitions optiques S_{ii} et M_{ii} sont augmentées (Figure 1.8).

L'autre effet est une attraction entre l'électron et le trou, de charges opposées, formant la paire photo-créée. La paire se comporte ainsi comme une quasi-particule appelée exciton, conduisant à l'apparition d'états liés d'énergies inférieures au continuum (correspondant aux particules libres, Figure 1.8).

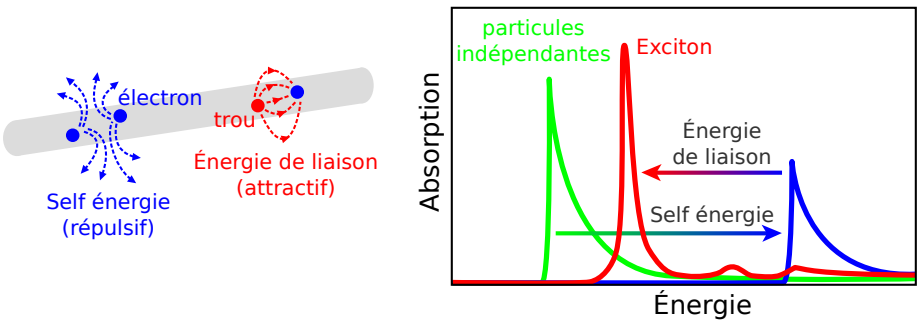


FIGURE 1.8 – Illustration des effets de l'interaction Coulombienne entre porteurs de charge. La self énergie et l'énergie de liaison excitonique affectent fortement le comportement des paires électron-trou.

Les deux effets sont opposés mais ne se compensent pas totalement dans les nanotubes de carbone. Globalement, une légère augmentation des énergies des transitions optiques est prévue par rapport aux résultats du modèle à particules indépendantes. Expérimentalement, des mesures de photoluminescence à deux photons ont permis de mettre en évidence le caractère excitonique des paires électron-trou photo-créées [12,13]. Une énergie de liaison de l'ordre de 400 meV est observée pour des nanotubes en suspension, soit une fraction non négligeable du gap électronique (de l'ordre de 1,5 eV). Des valeurs supérieures, jusqu'à 600 meV, ont également été mesurées pour des tubes suspendus [14]. La fonction d'onde de l'exciton s'étend en effet à l'extérieur des nanotubes de petit diamètre et implique une nette dépendance de l'énergie de liaison excitonique avec le milieu diélectrique environnant [38]. L'augmentation de la constante diélectrique à l'extérieur du tube diminue les effets Coulombiens par écrantage, provoquant une diminution globale des énergies des transitions.

Au final, les effets excitoniques semblent apparaître comme une correction mineure sur les énergies des transitions optiques. Néanmoins, du fait des très fortes énergies de liaison, la nature excitonique des paires électron-trou dans les nanotubes joue un rôle crucial dans les mécanismes internes d'absorption et d'émission de lumière. On peut noter que le rayon de Bohr de la paire excitonique est de l'ordre de quelques nanomètres, son extension spatiale se fait donc sur quelques dizaines de cellules élémentaires du graphène (de surface $\simeq 0{,}06$ nm^2) [37]. À titre de comparaison, la nature des excitons dans les nanotubes de carbone apparaît comme un intermédiaire entre les excitons de type Frenkel (très localisés, observés dans les molécules) et ceux de type Wannier (délocalisés, observés dans les semiconducteurs) [39].

On peut enfin commenter les autres approximations effectuées au cours de cette présentation théorique des propriétés opto-électroniques des nanotubes de carbone. Il est par exemple possible de prendre en compte dans le modèle de liaisons fortes du graphène un plus grand nombre de voisins ou les intégrales de recouvrement. On peut également noter que la méthode de repliement des bandes ne prend pas en compte l'effet de la courbure du feuillet. En particulier pour les nanotubes de très petit diamètre, comme ceux qui seront étudiés par la suite, il est intéressant d'effectuer un calcul *ab*

initio de la structure de bande des nanotubes sans passer par le graphène. On obtient alors une hybridation entre liaisons σ et π. Les modifications apparaissent néanmoins importantes exclusivement pour les hautes énergies près des points Γ et M [21]. Les propriétés décrites à proximité des points K pour des énergies optiques $\hbar\omega \ll 2\gamma$ restent en grande partie pertinentes pour les nanotubes semiconducteurs qui seront l'objet de notre étude.

1.2 Méthodes expérimentales

1.2.1 Méthodes de synthèse et mise en solution

Sources de nanotube de carbone

Les premiers nanotubes de carbone observés par Iijima [22] ont été synthétisés à l'aide de décharges électriques appliquées sur des électrodes de graphite, dans des conditions de haute température et de basse pression. Cette synthèse fournit un grand nombre d'autres objets carbonés, généralement amorphes. L'intérêt croissant pour les propriétés physiques des nanotubes a motivé l'amélioration des méthodes de synthèse, sujet qui constitue encore aujourd'hui un champ de recherche à part entière. Les efforts portent en premier lieu sur la qualité structurale des produits obtenus, avec la limitation de la présence de carbone amorphe ou de catalyseurs et la minimisation des défauts cristallins sur le nanotube. Un contrôle des propriétés géométrique (diamètre, angle chiral, nature métallique ou semiconductrice) est également ardemment recherché. Il n'existe à l'heure aucune méthode idéale. Par souci de simplicité, des sources de nanotubes commerciales ont été utilisées dans notre étude.

Les nanotubes principalement étudiés sont issus d'une croissance de type CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Cette technique très générale consiste dans notre cas, sous des conditions de température et de pression contrôlées, à appliquer un flux gazeux de molécules carbonées sur des catalyseurs, généralement des particules métalliques de petite taille, qui vont démarrer la nucléation de nanotubes de carbone. On peut citer la méthode dite HiPCO (*High Pressure Carbon Monoxide*) où les deux précurseurs sont sous forme gazeuse : le monoxyde de carbone (CO) joue le rôle de source de carbone et un pentacarbonyle ($Fe(CO)_5$), en formant *in situ* des agrégats de fer, sert de catalyseur [40]. Les nanotubes monoparois synthétisés présentent une large gamme d'angles chiraux et des diamètres entre 0,7 et 1,1 nm. Une autre méthode dite CoMoCAT (*Cobalt Molybden Catalyst*) implique aussi le monoxyde de carbone avec cette fois des nanoparticules de Cobalt [41]. Cette méthode de synthèse fournit en comparaison une plus faible dispersion chirale, avec une majorité de nanotubes $(6, 5)$ et quelques autres espèces minoritaires de diamètre proche.

On comprend ici que les abondances des espèces chirales ne sont pas maîtrisées dans les ensembles macroscopiques de nanotubes. Cette caractéristique est particulièrement limitante pour la mise en œuvre de certaines applications à grande échelle. L'intégration simple d'une espèce chirale spécifique dans un dispositif nécessitant des propriétés singulières (tube métallique ou semiconduteur par exemple) est impossible. Il existe des techniques de tri à grande échelle basées par exemple sur une méthode d'ultracentrifugation de solutions micellaires (décrite dans le paragraphe suivant). Elles permettent

d'enrichir un ensemble en une espèce spécifique mais des espèces minoritaires persistent néanmoins.

Dans le cadre d'études académiques, il est toujours possible d'isoler un nanotube et de le caractériser complètement *a posteriori*. Des techniques de croissance sont ainsi développées pour obtenir des nanotubes avec une faible densité. Ils sont alors individualisés et un contrôle de leur environnement local (contact ou non avec un substrat par exemple) est possible. Les techniques de croissance CVD disponibles au LPA sont optimisées pour les mesures de transport et fournissent des tubes de diamètre relativement gros, de l'ordre de 2 nm. Un travail sur les catalyseurs et les conditions de croissance, en collaboration avec le CEA Grenoble, n'a pas permis d'obtenir à ce jour des tubes de très petits diamètres avec une efficacité compatible avec nos mesures. Ainsi, l'option choisie dans notre étude consiste à individualiser les nanotubes issus des poudres commerciales dans des solutions aqueuses contenant des surfactants. En particulier, des poudres de nanotubes HiPCO (Nanoledge) et CoMoCAT (Sigma-Aldrich SG65) ont été utilisées. Une caractérisation optique de ces différentes sources est présentée dans les paragraphes suivants en guise d'illustration des techniques expérimentales. Dans le cas des mesures sur nanotube unique, ces suspensions sont diluées et déposées sur substrat. Les échantillons sont présentés en détail au paragraphe 1.2.5.

Suspensions micellaires

Les nanotubes bruts obtenus avec les synthèses commerciales définies précédemment se présentent sous la forme d'une poudre noire et volatile. Microscopiquement, une majorité de tubes sont sous la forme de fagots rassemblant un certain nombre de tubes parallèles et liés entre eux par des forces de type Van der Waals (Figure 1.9). Cette faible interaction est intégrée sur les grandes longueurs de contact des nanotubes et donne ainsi des énergies de liaison de plusieurs eV.μ^{-1} supérieures à l'agitation thermique.

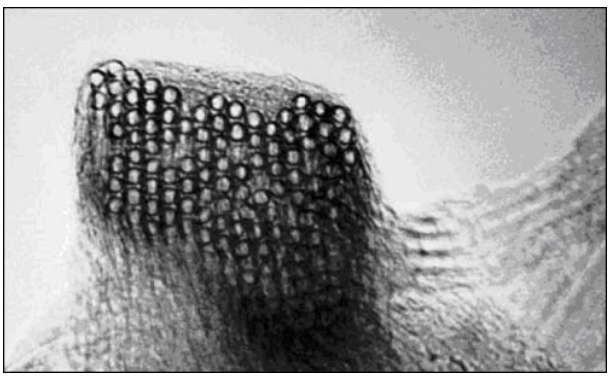


FIGURE 1.9 – Image TEM d'une corde composée d'une centaine de nanotubes. Extrait de [42].

L'individualisation des nanotubes formant des fagots est possible grâce à un procédé proposé par O'Connell *et al.* en 2002 [4]. Cette méthode s'effectue en solution aqueuse et repose sur l'encapsulation à l'intérieur de micelles des nanotubes individualisés par l'application d'ultrasons. La partie hydrophile des surfactants, dirigée vers l'extérieur

de la micelle, permet une bonne solubilisation tandis que la partie hydrophobe, vers l'intérieur, entoure le tube (Figure 1.10). On peut remarquer que l'interaction inter-tubes décrite précédemment conduit à une extinction de la luminescence. Un transfert d'énergie des tubes semiconducteurs vers les tubes métalliques introduit en effet une voie de recombinaison non radiative des porteurs de charge très efficace [43]. L'individualisation des nanotubes en solution aqueuse a ainsi permis la première observation de la photoluminescence de nanotubes de carbone [4]. Au final, cette méthode fournit des solutions homogènes et stables de nanotubes individuels sur lesquels différentes mesures optiques sont possibles.

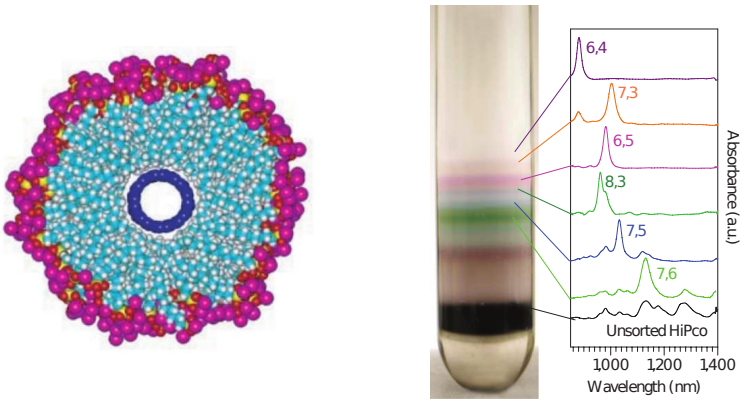


FIGURE 1.10 – Représentation d'un nanotube individualisé et solubilisé en solution aqueuse à l'aide de surfactants (tiré de [4]). Séparation des différentes espèces chirales en solution par une méthode d'ultracentrifugation (tiré de [44]).

Le protocole utilisé pour l'obtention des suspensions à la base de nos travaux repose sur ce principe. Une poudre de surfactants (cholate de sodium) est dispersée avec une concentration de 2 % en masse dans une solution aqueuse tamponnée à pH8. Le tampon a pour but de limiter le dopage des nanotubes pouvant induire une extinction de la luminescence [4]. La poudre de nanotubes est ensuite incorporée au solvant dans des proportions de l'ordre de quelques dixièmes de $mg.mL^{-1}$. Un doigt métallique pouvant appliquer des ultrasons de forte puissance est plongé dans la solution. Cette étape a pour but de briser les fagots de tubes et de mettre en place la couverture micellaire qui conservera l'individualisation de façon durable. Cette procédure dite d'ultrasonication est appliquée pendant 1h30 durant lesquelles l'échantillon est placé dans un bain-marie à 4 °C pour limiter l'élévation en température. La solution subit enfin une ultracentrifugation à 120000 g pendant 1 h. Le surnageant, contenant les objets les moins denses, est récupéré pour isoler les micelles contenant des tubes individuels de celles contenant des fagots résiduels. On peut noter que ce protocole fournit des tubes de faible longueur, généralement inférieure au micron, du fait de l'étape d'ultrasonication sectionnant les tubes [45].

La solubilisation des nanotubes est possible avec d'autres méthodes, par exemple directement dans des solvants organiques ou enrobés par des molécules d'ADN ou d'autres types de surfactants en solution aqueuse. L'utilisation de sels biliaires, dont le cholate de

sodium fait partie, permet d'obtenir néanmoins les meilleures stabilités [46]. L'affinité entre tube et surfactant varie donc selon le type de surfactant, mais aussi selon certaines caractéristiques des tubes (diamètre, caractère métallique ou semiconducteur). Ces variations impliquent des différences en terme de masse volumique entre espèces chirales en fonction de leur couverture. Celles-ci peuvent être mises à profit pour séparer les espèces en introduisant un gradient de densité lors d'une procédure d'ultracentrifugation [44, 47]. Cette méthode dite DGU (*Density-Gradient Ultracentrifugation*) permet le tri *a posteriori* des solutions de nanotubes et notamment un enrichissement en une espèce chirale donnée. Une solution commerciale (NanoIntegris) enrichie très fortement en nanotubes $(6,5)$ a notamment été utilisée.

Pour faciliter les mesures de spectroscopie, les suspensions de nanotubes sont placées dans des cuves optiques. Ces cuves à faces parallèles d'épaisseur 1 mm sont constituées de quartz suprasil, matériau transparent et non fluorescent dans la gamme de longueurs d'ondes mises en jeu.

1.2.2 Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption est une technique de caractérisation optique simple et rapide très usuellement utilisée. Elle consiste à évaluer la transmission T de la lumière au travers d'un échantillon par la mesure des intensités lumineuses I_0 et I respectivement avant et après la traversée, soit $T = I/I_0$. On définit l'absorbance A (ou densité optique) par la relation $A = -\log_{10}(T) = -\log_{10}(I/I_0)$. Cette grandeur est reliée à la concentration C d'une espèce chimique en solution par la loi de Beer-Lambert $A = \epsilon l C$ avec l l'épaisseur traversée et ϵ le coefficient d'extinction molaire (ou absorptivité) de l'espèce. Par convention, on exprime C en mol.L^{-1}, l en cm et donc ϵ en L.mol^{-1}.cm^{-1}. La section efficace d'absorption σ est une grandeur équivalente à l'absorptivité mais plus usuellement rencontrée dans les études physiques car se référant à une molécule individuelle. La transmission s'exprime en faisant intervenir σ par la loi $T = \exp(-\sigma l N)$ avec N le nombre le molécules de l'espèce par unité de volume. On obtient donc la relation simple impliquant N_A le nombre d'Avogadro : $\sigma = 1000 \ln(10)\, \epsilon / N_A = 3{,}82.10^{-21}\, \epsilon$, pour évaluer σ en cm^2.

Les mesures d'absorption ont été effectuées sur un spectromètre commercial (Perkin-Elmer Lambda 900) utilisant 2 voies pour une mesure simultanée de I_0 (cuve avec solvant uniquement) et I (solution de nanotube). La Figure 1.11 présente les spectres d'absorption pour des solutions micellaires de nanotubes provenant des différentes sources décrites au paragraphe 1.2.1. On observe très clairement des structures correspondant aux transitions optiques introduites au paragraphe 1.1.3. Chaque raie sous-jacente peut être attribuée à une espèce chirale donnée et à une résonance particulière. Pour la gamme d'énergie étudiée, les premières transitions des nanotubes semiconducteurs S_{11} et S_{22} et des nanotubes métalliques M_{11} peuvent être identifiées pour les espèces chirales présentes dans les solutions. La présence de fagots résiduels provoquant un élargissement des structures spectrales, l'observation des largeurs de raies faibles, notamment inférieures à 30 meV pour les S_{11}, permet de s'assurer de la bonne individualisation des nanotubes [48]. De plus, l'intensité relative des différentes raies indique de façon qualitative l'abondance des espèces de tubes. On observe bien que celle-ci varie nettement selon la source de nanotubes. On peut noter par exemple la relativement faible dispersion chi-

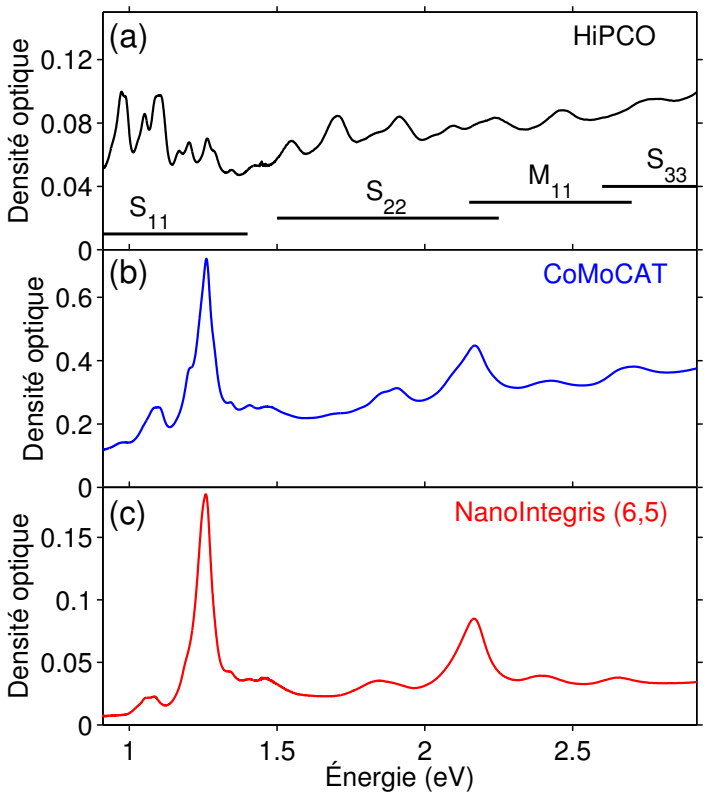


FIGURE 1.11 – Spectres d'absorption de suspensions de nanotubes issus de poudre commerciale de type (a) HiPCO, (b) CoMoCAT et (c) d'une solution commerciale enrichie en $(6, 5)$.

rale de la solution de CoMoCAT, celle-ci étant encore plus marquées pour la solution enrichies en nanotubes $(6, 5)$. Néanmoins, la superposition de nombreuses composantes ainsi que la non connaissance des extinctions molaires des différentes espèces ne permet pas d'évaluer quantitativement l'abondance absolue ou même relative des espèces. On peut également remarquer la présence d'un fond continu d'absorption dont l'intensité semble augmenter avec l'énergie. Son origine n'est pas clairement identifiée mais on peut y déceler les contributions de résidus de croissance (carbone amorphe, fagots de tubes) et des nanotubes métalliques [49]. L'ensemble de ces question est repris en détail au Chapitre 4 avec une évaluation originale des sections efficaces d'absorption des nanotubes. La spectroscopie d'absorption offre ainsi une caractérisation des solutions de nanotubes très utile mais nettement préliminaire.

1.2.3 Spectroscopie de photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) correspond à l'étude spectrale des photons émis par un échantillon après une excitation optique. Le mécanisme mis en jeu consiste en une absorption des photons incidents par le matériau étudié provoquant la création de paires électron/trou. Après une relaxation interne, la recombinaison de

la paire excitée produit l'émission d'un photon à une énergie plus faible que celle de l'excitation. Il est possible de faire varier l'énergie de l'excitation optique, et de mesurer le spectre d'émission pour chaque valeur de cette énergie. On parle alors de spectre d'excitation de la photoluminescence (PLE). Cette technique de caractérisation sonde donc les propriétés d'absorption et d'émission de lumière et peut mettre en évidence les mécanismes internes qui relient ces deux processus.

Un dispositif expérimental spécifique a été réalisé pour effectuer ces mesures de façon systématique. L'excitation accordable en énergie est obtenue à l'aide d'une source "blanche" (c'est-à-dire avec un spectre continu dans le visible et le proche infrarouge) couplée à un monochromateur. Typiquement, l'échantillonnage en longueur d'onde d'excitation pour la PLE est fixé à 5 nm avec une largeur spectrale de même étendue. Deux types de sources ont été utilisées. Une lampe Xénon (LOT Oriel 1000 W) émet une lumière incohérente continue et fournit au niveau de l'échantillon une puissance de l'ordre de 20 μW/nm sur une gamme d'énergie entre environ 1,45 eV (855 nm) et 3,55 eV (350 nm). Un laser de type supercontinuum (Fianium SC-400-6) délivre environ 200 μW/nm entre 1,0 eV (1250 nm) et 3,1 eV (400 nm). La focalisation du faisceau incident et la collection de la luminescence se font à l'aide de deux lentilles achromatiques et permettent de sonder un volume inférieur au mm^3. La dispersion spectrale et la détection sont effectuées à l'aide d'un spectromètre (Roper Scientific SpectraPro 2300i) couplé à une barrette de photodiodes InGaAs (Princeton Instruments Acton OMA V) qui présente une bonne détectivité sur la gamme 0,8-1,4 eV (885-1550 nm).

La Figure 1.12a présente un spectre de PL d'une solution obtenue à partir de nanotubes HiPCO, pour une excitation à 2,38 eV ne correspondant à aucune résonance optique particulière. On observe un ensemble de raies dans le proche infrarouge que l'on peut identifier comme les transitions S_{11}, correspondant au premier niveau excitonique des nanotubes semiconducteurs, autrement dit leur gap. L'ensemble des espèces semiconductrices semble émettre avec qualitativement une intensité dans les mêmes proportions relatives que pour le spectre d'absorption (Figure 1.11). Lorsque l'excitation est prise en résonance avec une transition S_{22} d'une espèce spécifique, l'émission associée à la transition S_{11} correspondante est exaltée (Figure 1.12b). Une carte de PLE, présentant l'intensité de PL en fausse couleur en fonction des énergies d'excitation et d'émission, met donc en évidence différentes taches correspondant chacune à une espèce chirale différente identifiée par le couple des énergies (S_{11},S_{22}) (Figure 1.12c). Par convention (qui sera reprise dans l'ensemble des mesures de PLE dans notre étude), les intensités de PL sont normalisées par le nombre de photons incidents à chaque énergie d'excitation.

On peut extraire un spectre de PLE à partir de ces données, en intégrant spectralement l'intensité de PL sur une gamme limitée autour de l'énergie S_{11} d'une raie. Le spectre de PLE en Figure 1.12d, obtenu pour intégration spectrale autour de transition S_{11} de l'espèce $(7,5)$, met ainsi en évidence la résonance principale en absorption à 1,92 eV correspondant à la transition S_{22} de cette espèce. On remarque également une autre exaltation de la PL, d'amplitude un ordre de grandeur plus faible néanmoins, pour une énergie environ 0,2 eV supérieure à la transition S_{22}. Ce mécanisme de PL s'identifie à un processus assisté par un phonon optique de bord de zone [50, 51]. Une bande latérale de phonon (notée PSB pour *Phonon SideBand*) similaire est ainsi toujours visible pour l'ensemble des résonances optiques S_{ii}. L'intégration spectrale de la

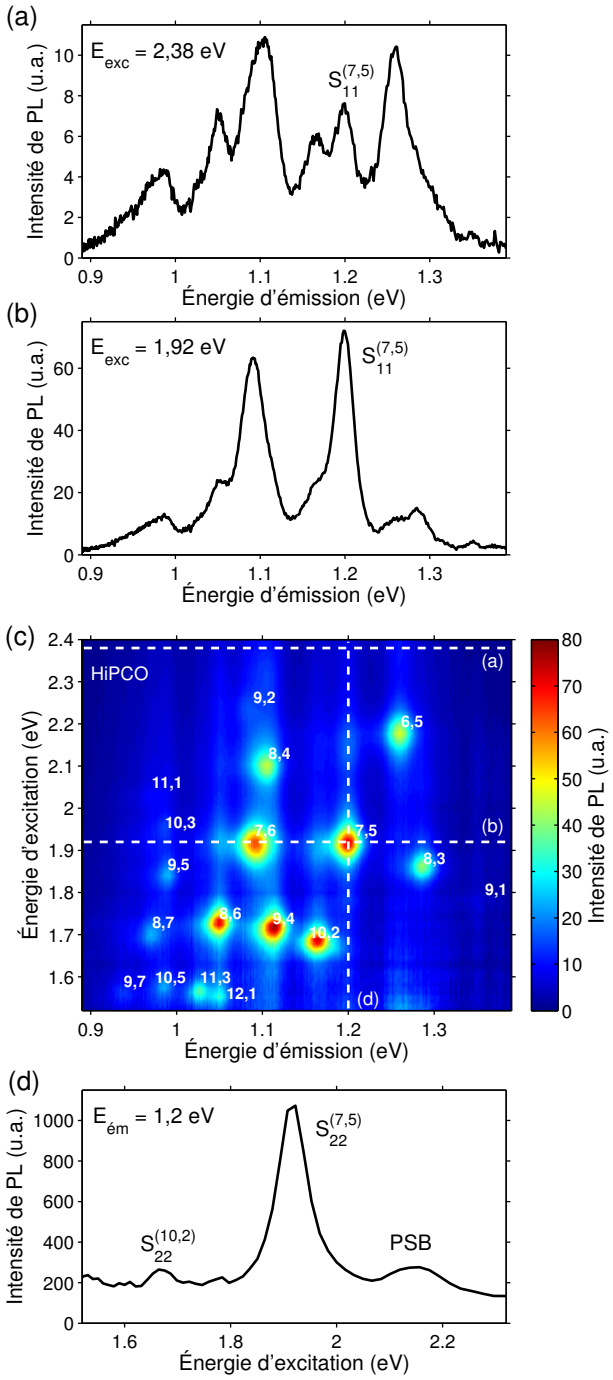


FIGURE 1.12 – Étude spectrale de la photoluminescence d'une solution de nanotubes HiPCO. Spectres de PL pour une excitation à (a) 2,38 eV et (b) 1,92 eV. (c) Carte de PLE complète mettant en évidence les couples (S_{11},S_{22}) des différentes espèces chirales. Les intensités de PL sont normalisées par le nombre de photons incidents à chaque énergie d'excitation. Les lignes pointillées signalent les spectres (a), (b) et (d). (d) Spectre de PLE intégré pour une énergie d'émission de 1,20 ± 0,01 eV.

PL à une énergie donnée fait également apparaître dans le spectre de PLE les structures associées aux espèces dont l'émission est proche spectralement. On distingue ainsi la transition S_{22} de l'espèce $(10,2)$ dans le spectre de PLE associé aux nanotubes $(7,5)$ (Figure 1.12d).

L'observation de la PL sur nos échantillons confirme la bonne individualisation et isolation des nanotubes au sein des micelles. Contrairement aux spectres d'absorption, les mesures de PL permettent d'associer les transitions par couple (S_{11},S_{22}). Une identification univoque des espèces chirales semiconductrices présentes en solution est alors possible en comparant ces mesures avec des valeurs semi-empiriques [52, 53]. Ces formules de référence, associant une espèce (n,m) à ses 2 premières transitions optiques, ont été établies par des mesures couplées de spectroscopie Raman et de PLE. Elles introduisent, en plus du comportement en $1/d_{NT}$ (Équation (1.20)), une dépendance en $q\cos 3\theta$ pour prendre en compte les effets de déformation trigonale (Paragraphe 1.1.3). Une légère correction de ces formules est nécessaire selon l'environnement des nanotubes (la nature du surfactant notamment) du fait de l'écrantage diélectrique (paragraphe 1.1.3). Un traitement numérique exhaustif des cartes de PLE est proposé et discuté dans le Chapitre 4.

Mesure d'anisotropie

Le grand rapport d'aspect des nanotubes implique une forte anisotropie des propriétés optiques (Paragraphe 1.1.3). Malgré une orientation aléatoire des tubes en suspension, il est possible d'évaluer quantitativement l'anisotropie de la PL à l'aide de plusieurs mesures résolues en polarisation sur une même solution. Cette méthode mise en œuvre sur notre dispositif expérimental est décrite en détail dans la référence [54]. Elle repose sur une géométrie en L : les voies d'excitation et de détection sont orthogonales entre elles et un polariseur est placé sur chacune d'elles (Figure 1.13). Quatre configurations sont nécessaires. Les intensités de PL correspondantes sont désignées par deux indices indiquant respectivement l'orientation du polariseur d'excitation et celui de détection, ces orientations pouvant être verticale (V) ou horizontale (H). Par exemple, I_{VH} est l'intensité de PL mesurée pour une excitation polarisée verticalement et une détection polarisée horizontalement.

La mesure de ces quatre grandeurs permet l'évaluation du coefficient d'anisotropie r vérifiant [54] :

$$r = \frac{I_{VV} - GI_{VH}}{I_{VV} + 2GI_{VH}} \tag{1.22}$$

Cette grandeur correspond à la différence entre l'intensité de deux émissions polarisées perpendiculairement entre elles, normalisée par l'intensité totale émise $I_T = I_{VV} + 2GI_{VH}$. Le terme $G = I_{HV}/I_{HH}$ permet de s'affranchir des réponses en polarisation du système de détection [54]. En intégrant sur l'ensemble des orientations possibles des émetteurs, on montre que ce coefficient prend une valeur $r = r_{//} = 0{,}4$ lorsque les dipôles d'absorption et d'émission sont colinéaires, $r = r_{\perp} = -0{,}2$ si ils sont orthogonaux et $r = 0$ si la molécule ne présente aucune anisotropie [54]. La valeur de r varie généralement en fonction de l'énergie d'excitation.

De nombreux phénomènes peuvent brouiller l'anisotropie observée et ainsi diminuer la valeur absolue de ce coefficient, tels que la diffusion optique, le phénomène de ré-

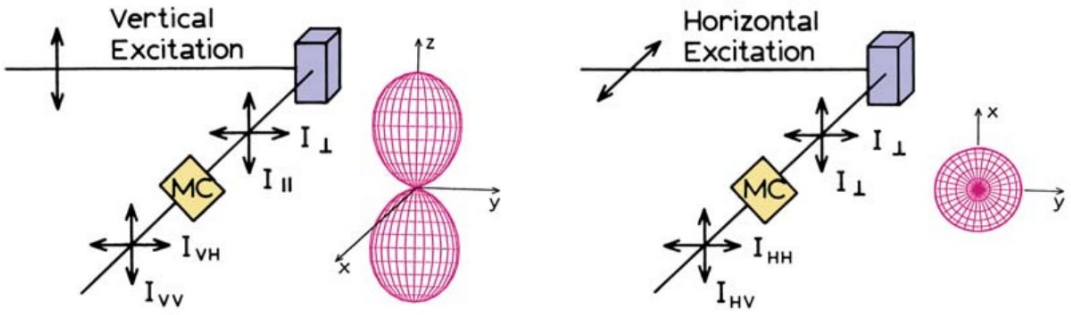


FIGURE 1.13 – Principe des mesures de PL permettant une extraction des composantes anisotropiques d'émetteurs en solution. MC correspond au système de détection. Le dipôle rayonné des émetteurs libres en rotation effectivement excités est schématisé dans les deux configurations d'excitation. Extrait de [54].

absorption/réémission, le transfert d'énergie non radiatif et la rotation des molécules. Ce dernier point, très limitant dans la plupart des études, n'intervient pas dans le cas des nanotubes. Le grand moment d'inertie (du fait des forts rapport d'aspect et masse volumique) associé à un faible temps de vie radiatif (inférieur à 100 ps) implique que la recombinaison de l'exciton photo-créé se fera bien avant un retournement même partiel du nanotube.

On peut relier l'anisotropie mesurée à la présence de deux dipôles d'absorption, pris parallèle et perpendiculaire au dipôle d'émission, considéré colinéaire à l'axe du nanotube. On cherche à évaluer pour chaque longueur d'onde d'excitation λ les intensités d'émission $I_{//}(\lambda)$ et $I_{\perp}(\lambda)$ associées à l'absorption par ces deux composantes respectives. En supposant qu'aucun des mécanismes précédemment évoqués n'atténue l'anisotropie effectivement mesurée, chaque processus implique respectivement un coefficient d'anisotropie de valeur $r_{//}$ et $r_{\perp}$. Le coefficient d'anisotropie mesuré se décompose ainsi sous la forme : $r(\lambda) = f_{//}(\lambda)r_{//} + f_{\perp}(\lambda)r_{\perp}$ avec $(f_{//}(\lambda), f_{\perp}(\lambda))$ les contributions relatives des deux composantes telles que $f_{//}(\lambda) + f_{\perp}(\lambda) = 1$ [54]. On a ainsi les relations :

$$I_{//}(\lambda) = f_{//}(\lambda)I_T = \frac{r(\lambda) - r_{\perp}}{r_{//} - r_{\perp}} I_T \quad ; \qquad I_{\perp}(\lambda) = f_{\perp}(\lambda)I_T = \frac{r_{//} - r(\lambda)}{r_{//} - r_{\perp}} I_T \tag{1.23}$$

Au final, la mesure expérimentale de I_{VV}, I_{VH}, I_{HV} et I_{HH} sur une suspension d'émetteurs libres en rotation permet d'évaluer les intensités $I_{//}$ et $I_{\perp}$ décrivant l'anisotropie intrinsèque d'un émetteur individuel. Le spectre des deux composantes parallèle $I_{//}$ et perpendiculaire $I_{\perp}$ issu d'une mesure de PLE résolue en polarisation est présenté pour l'espèce $(6,5)$ en Figure 1.14. On observe clairement une forte anisotropie avec une intensité de PL toujours supérieure pour une excitation parallèle à l'axe du tube. Cette anisotropie se retrouve en particulier dans les deux résonances déjà identifiées correspondant à la transition S_{22} (2,18 eV) et au processus assisté par un phonon (2,39 eV). La composante perpendiculaire est globalement constante mais présente deux résonances à 1,92 et 2,03 eV. Celles-ci peuvent être attribuées aux transitions croisées, respectivement notée S_{12} et S_{21}, impliquant une variation de la grandeur $\Delta\mu = \pm 1$

décrite dans le paragraphe 1.1.3. Ces observations sont valables pour l'ensemble des espèces de nanotube étudiées et apparaissent en bon accord avec les travaux similaires de Miyauchi *et al.* [55].

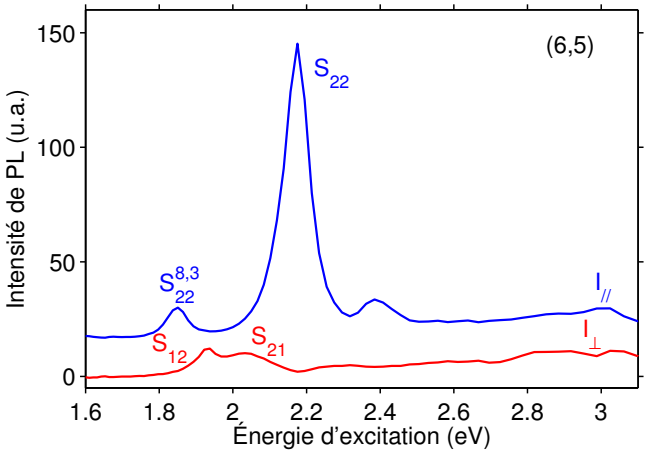


FIGURE 1.14 – Spectres de PLE de nanotubes $(6,5)$ en suspension (émission intégrée sur $1{,}26 \pm 0{,}01$ eV) où les composantes parallèle et perpendiculaire à l'axe du tube ont été extraites à l'aide de la procédure décrite dans le texte.

On remarque que ce type d'étude de l'anisotropie sur un ensemble d'objets orientés aléatoirement repose sur plusieurs hypothèses qu'il est parfois difficile de vérifier. Une mesure directe de diagramme de polarisation, en absorption et en émission, de nanotubes uniques et déposés sur substrat fournit ainsi une étude plus fiable et plus complète.

1.2.4 Spectroscopie sur objet unique

L'étude optique des nanotubes en solution fait intervenir la réponse d'un ensemble de plus de 10^7 objets potentiellement tous différents. Il est possible pour des mesures de PL sur ensemble de séparer les contributions des différentes espèces chirales en utilisant des échantillons enrichis en une chiralité ou par des méthode numériques (voir paragraphe 4.2.2). Néanmoins, l'influence des espèces minoritaires n'est jamais totalement éliminée. De plus, les effets issus des inhomogénéités au sein d'une même chiralité ne peuvent être singularisés. Ces variations proviennent de défauts structuraux, de molécules adsorbées ou de diverses modifications de l'environnement immédiat des nanotubes. L'effet de ces fluctuations locales reste masqué dans les mesures sur ensemble. Une étude de la PL à l'échelle de l'objet unique est indispensable pour la compréhension fine de la physique opto-électronique des nanotubes de carbone.

Microscopie confocale

Un nouveau dispositif expérimental a été développé dans le cadre de ces travaux (Figure 1.15). Il est conçu pour être relativement versatile pour permettre différents types de spectroscopie et l'étude de différents nano-objets. Le principe du montage est

similaire à celui portant sur les échantillons macroscopiques pour les parties excitation et détection. La distinction s'effectue au niveau de l'échantillon et notamment pour la focalisation du faisceau incident et la collection de l'émission. Ces deux fonctionnalités sont effectuées par le même objectif de microscope (Mitutoyo Plan APO NIR 100x) de distance focale équivalente 2 mm, d'ouverture numérique 0,7, de distance de travail 10 mm. Sur le parcours du faisceau émis est placé un système dit de *pinhole*. Il s'agit d'un trou calibré (200 μm de diamètre) placé dans le plan image conjugué à l'échantillon au centre de deux lentilles (focale 200 mm) en configuration télescope. Il permet un filtrage spatial en réduisant la zone sondée au niveau du plan de focalisation (2 μm de diamètre du fait du rapport des focales) et en diminuant la profondeur de champ. Cette réduction du volume sondé est particulièrement utile pour atténuer le signal parasite (diffusion élastique, PL...) issu des objets environnants (substrat...). Cette configuration, dite confocale, est très largement mise en œuvre pour l'imagerie ou la spectroscopie de nano-objets, en physique et en biologie notamment [56].

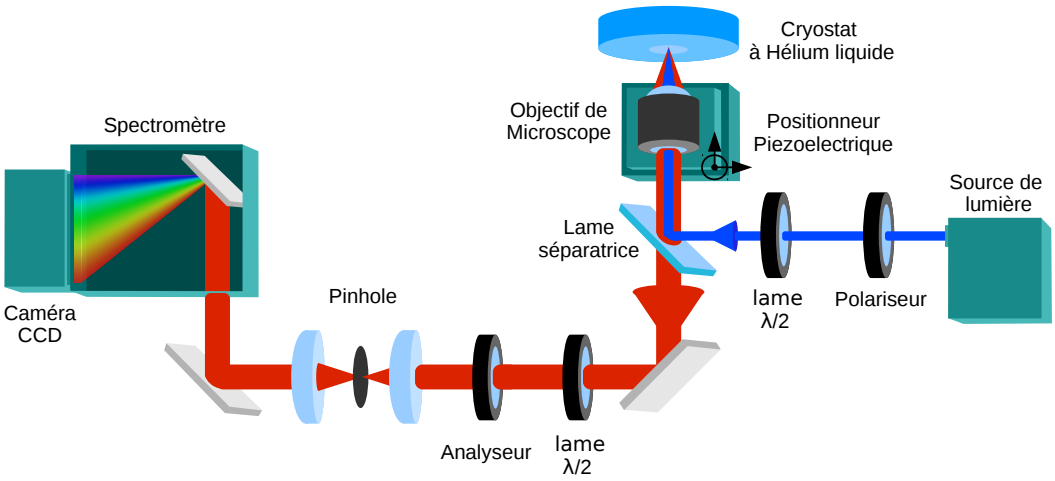


FIGURE 1.15 – Schéma des principaux éléments du dispositif expérimental de microscopie confocale à l'échelle de l'objet unique, accordable en énergie d'excitation, en polarisation et en température.

La géométrie confocale nécessite la séparation des faisceaux incident et émis à l'aide d'une lame séparatrice. Celle-ci peut-être de type dichroïque 50/50. Du fait de l'écart spectral des deux faisceaux, un miroir "froid" présentant une réflexion totale pour des énergies supérieures à 1,6 eV et une transmission totale pour les énergies inférieures est utilisé pour les études de photoluminescence des nanotubes de carbone.

Pour les mesures contrôlées en température, l'échantillon est placé sur le doigt froid d'un cryostat à circulation d'hélium (Oxford MicroStatHiResII). Cette possibilité est permise par la grande distance de travail de l'objectif. Le passage au travers de la fenêtre du cryostat, pour lequel l'objectif n'est pas corrigé, limite néanmoins la résolution finale. Une tache d'excitation de largeur inférieure à 500 nm est obtenue (une mesure quantitative est effectuée au paragraphe 2.1.2). La position relative de l'échantillon et de

l'objectif est contrôlée de deux manières complémentaires. Des platines de translations micrométriques autorisent un déplacement grossier et préliminaire du cryostat tandis qu'un positionneur piézoélectrique ajuste la position de l'objectif au cours des mesures. Ce système conduit à une bonne stabilité, avec une dérive de l'ordre de 100 nm par heure, et une bonne précision, avec des pas élémentaires de l'ordre de 50 nm, du système de pointé à la surface de l'échantillon. On peut enfin noter qu'une webcam, couplée à une excitation blanche non collimatée, permet de visualiser la surface de l'échantillon lors du positionnement.

Excitation et détection

L'étude à l'échelle de l'objet unique nécessite l'utilisation de sources de lumière très peu divergentes pour obtenir une taille de la tache optique focalisée correcte et donc une densité spatiale de puissance satisfaisante. Les sources LASER sont donc privilégiées, telles qu'une diode laser (3,06 eV), un laser HeNe (1,96 eV) et un Ti:Saphir continu (SpectraPro 3900S pompé par un laser Nd-YAG doublé, accordable entre 1,2 et 2 eV). La source de type supercontinuum est utilisée après filtrage spectral par un filtre holographique (Photon etc LLTF) qui conserve la cohérence spatiale du faisceau. Le système lampe Xénon couplé à un monochromateur peut également être réinvesti pour obtenir une source continue et accordable dans le visible. Le faisceau excitateur traverse alors une fibre optique (cœur de 25 μm de diamètre) pour limiter sa divergence. Une densité surfacique de puissance de quelques dizaines de W.cm^{-2} est obtenue avec cette source au niveau de l'échantillon, inférieure de deux ordres de grandeur par rapport à celle usuellement obtenue avec une source laser.

Un système optique polariseur / lame demi-onde achromatique permet de contrôler la polarisation du faisceau d'excitation en conservant une puissance constante. De la même manière, un système lame demi-onde achromatique / polariseur analyse la polarisation du faisceau émis en gardant fixe la polarisation du faisceau à l'entrée du spectromètre et du détecteur.

Le signal émis est dispersé dans un spectromètre (Horiba iHR320) et peut être détecté par deux capteurs. Une caméra InGaAs, déjà évoquée, possède une gamme spectrale de détection parfaitement adaptée pour les nanotubes étudiés. Un second capteur, une matrice CCD Silicium (Princeton Instruments Spec-10 :100BR), présente néanmoins un rendement quantique nettement supérieur ainsi qu'un bruit de mesure et un nombre de coups noirs très réduits. Cette solution est donc préférée pour les études de PL sur nanotubes uniques, où un très bon rapport signal sur bruit est indispensable malgré les faibles intensités de luminescence. Ainsi, la gamme d'énergie accessibles s'étend du visible jusqu'à 1,18 eV (1050 nm) dans le proche infrarouge et limite donc l'étude à des tubes de très petit diamètre ($<$ 0,82 nm). Précisément, il s'agit des espèces $(7,5)$, $(6,5)$, $(8,3)$, $(9,1)$, $(6,4)$ et $(5,4)$. La dispersion du spectromètre et la taille des pixels fixe une résolution spectrale de 0,3 meV.

Ce dispositif expérimental se démarque par sa grande versatilité. Durant mes travaux de thèse, il fut principalement utilisé pour l'étude de la photoluminescence de nanotubes uniques à basse température, dont les résultats sont présentés au Chapitre 2 et 3. Il a également pu être mis à profit dans diverses collaborations, pour effectuer la caractérisation d'échantillons de nanotubes par excitation de la photoluminescence [57,58]

ou dans le but d'évaluer la température du bain de phonons par spectroscopie Raman sur dispositifs de graphène contacté [59]. Elles ne sont pas évoquées dans ce manuscrit.

Pour les études de PL, de nombreux paramètres expérimentaux sont accordables tels que l'énergie et la puissance d'excitation, la position spatiale, la polarisation d'excitation et de détection, la température. Notre dispositif expérimental permet ainsi une caractérisation optique des nanotubes uniques particulièrement exhaustive.

1.2.5 Échantillons

Dépôt de nanotubes

Comme il a été indiqué au paragraphe 1.2.1, les échantillons utilisés dans cette étude à l'échelle du tube unique sont obtenues par dépôt sur substrat de solutions micellaires de nanotubes. Le protocole suivant est mis en œuvre. Le substrat choisi est fonctionnalisé à l'aide de poly-L-lysine (PLL). Cette monocouche de molécules permet une adhésion des surfactants et donc une meilleure préservation de la protection micellaire des tubes. Une solution de PLL dans l'eau (Sigma-Aldrich) est ainsi déposée pendant environ 1 minute avant d'être rincée à l'eau distillée. Une solution de tubes, similaire à celles déjà décrites pour les mesures d'ensemble (paragraphe 1.2.1), est diluée typiquement 30 fois. Une goutte (quelques μL) de la solution diluée est déposée sur le substrat, est laissée 30 secondes puis est retirée par rinçage. Plusieurs étapes de rinçage à l'eau distillée permettent de supprimer un maximum de surfactant tout en conservant une densité correcte de tubes.

Une cartographie spatiale par microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy*) permet de vérifier la présence de nanotubes effectivement déposés sur le substrat (Figure 1.16). On observe de nombreuses structures de quelques nanomètres de taille typique. Ces amas correspondent à des surfactant résiduels. Les étapes de lavage permettent d'en réduire la densité sans toutefois les supprimer totalement. En comparaison, les nanotubes de carbone sont clairement identifiables du fait de leur grand rapport d'aspect. La plupart d'entre eux apparaissent bien individualisés, avec une longueur de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Ces longueurs relativement petites sont en effet observées pour des tubes similaires, ayant subis une longue phase d'application d'ultrasons [8,45]. Une phase d'optimisation expérimentale a permis d'établir les paramètres de dépôt correspondant à une densité de tubes entre 1 et 10 μm^{-2}. Du fait de la présence de tubes métalliques, de l'extinction d'une partie des tubes semiconducteurs et de la gamme restreinte d'énergie d'émission détectable, seule une fraction de ces tubes peut être détectée optiquement. Une densité effective de l'ordre de 0,1 μm^{-2} est ainsi observée optiquement. Ceci constitue un bon compromis pour l'étude de nombreux tubes bien individualisés sur un même échantillon.

Avant le dépôt de la solution de nanotube, une étape de marquage peut être effectuée sur la surface du substrat. Ces repères sont obtenus par lithographie électronique classique : dépôt d'une résine (PMMA) par *spin-coating*, insolation des motifs par le faisceau d'électron d'un microscope électronique à balayage (MEB), développement de la résine insolée (plongeon dans une solution de MIBK dans l'IPA), évaporation métallique sur la surface et enfin suppression complète de la résine restante (plongeon dans une solution d'acétone). Le motif lithographié consiste en un réseau de structures de l'ordre du micron carré espacées chacune de 5 μm (Figure 1.16). Il est fait en sorte

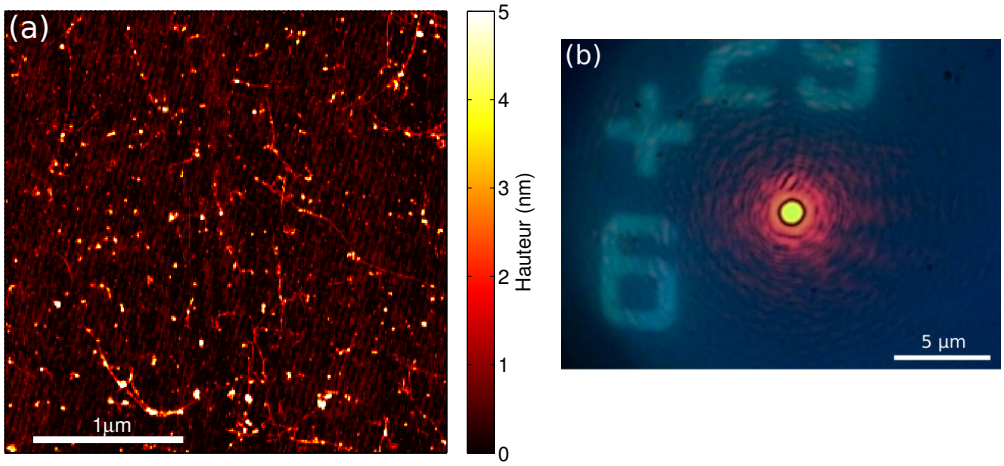


FIGURE 1.16 – (a) Mesure AFM d'un dépôt typique d'une solution de nanotube, effectué ici sur silicium pour limiter la rugosité du substrat. (b) Image optique de la surface d'un substrat au travers du système confocal de mesure. On peut identifier les repères métalliques et la tache d'excitation laser.

qu'aucune structure ne possède les mêmes voisins pour permettre un repérage simple et univoque.

Lentille à immersion solide

Comme évoqué précédemment, le dépôt des nanotubes peut être effectué sur une lentille à immersion solide (SIL pour *Solid Immersion Lens*). Les SIL utilisées dans notre étude consistent en une demi-sphère d'oxyde de Zirconium (ZrO_2) ou de Lanthane (S-LAH79) de 4 mm de diamètre (Figure 1.17). Ces matériaux sont choisis ici pour leur transparence et leur très fort indice optique ($n = 2{,}2$ pour ZrO_2 et $n = 2{,}0$ pour S-LAH79) dans le proche infrarouge.

L'utilisation d'une SIL en microscopie optique d'objet unique permet d'améliorer la résolution spatiale et d'augmenter le signal de PL détecté [60]. Le principe de fonctionnement est exactement le même que celui des objectifs à immersion à huile. L'avantage des SIL par rapport à cette méthode plus usuelle est qu'elles sont compatibles avec des mesures à température cryogénique et évitent une contamination potentielle de l'échantillon.

L'augmentation de l'efficacité de collection apportée par la SIL provient de deux effets. Le premier est la multiplication de l'ouverture numérique effective du système par un facteur correspondant à l'indice optique du matériau composant la lentille. Dans notre cas, on obtient une ouverture numérique effective $ON_{eff} = n.ON_{obj} = 2{,}2 \times 0{,}7 = 1{,}54$. Cette plus grande ouverture numérique entraîne un plus grand angle de collection, donc une meilleure résolution et un plus grand nombre de photons collectés par le système optique.

On observe également une redirection du rayonnement émis par le nano-objet à l'intérieur de la lentille par rapport à l'espace libre. En effet, un dipôle situé à l'interface entre deux milieux va principalement émettre dans le milieu de plus fort indice. Cet

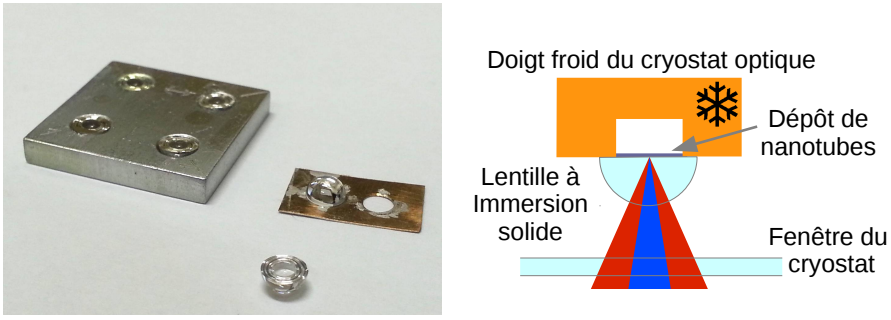


FIGURE 1.17 – Lentilles à immersion solide présentées avec le support de *spin-coating* et le support pour les mesures de PL. À droite une représentation schématique illustre la configuration expérimentale.

effet est négatif dans la plupart des cas, où l'échantillon est déposé sur un substrat et l'objectif de collection placé dans l'air. L'utilisation d'une SIL permet d'inverser la situation en plaçant l'objectif du côté du plus fort indice et d'utiliser cet effet à notre avantage.

Expérimentalement, la surface plane d'une SIL est collée sur une petite plaque de cuivre au niveau d'un trou de 3 mm de diamètre pour préserver la zone centrale où sont déposés les tubes. Cette plaque est ensuite fixée sur le doigt froid du cryostat pour les études optiques à basse température (Figure 1.17). L'intensité de PL de nanotubes uniques a été mesurée statistiquement et comparée pour des dépôts similaires sur un substrat classique (quartz) et sur une SIL. Un gain global de plus d'un ordre de grandeur a été obtenu.

On peut noter que dans cette configuration, à cause du fort contraste d'indice, les faisceaux incidents effectuent une réflexion totale sur la surface plane de la lentille. L'excitation optique est donc obtenue par une onde évanescente, dont l'amplitude décroit exponentiellement à l'extérieur de la lentille. Les nanotubes étudiés doivent se situer le plus proche possible de l'interface, typiquement à moins d'une fraction de longueur d'onde. Cette contrainte explique que le dépôt de nanotubes est effectué directement sur la surface plane de la SIL et non sur un substrat sur lequel la lentille serait placée *a posteriori*.

Enfin, l'étape de lithographie pour l'obtention des repères a pu être transposée aux SIL grâce à l'élaboration d'un support adapté (Figure 1.17). Des simulations de réflectivité pour un système de couches ZrO_2/métal/vide ont permis de choisir le métal pour optimiser le contraste de visualisation des repères en lumière visible. Une couche d'aluminium d'environ 30 nm est utilisé en place d'un dépôt classique Cr/Au (5/20 nm). Ce support permet également de stabiliser les SIL pour des mesures par AFM, fournissant une information sur la densité réelle de nanotubes à la surface des lentilles étudiées optiquement.

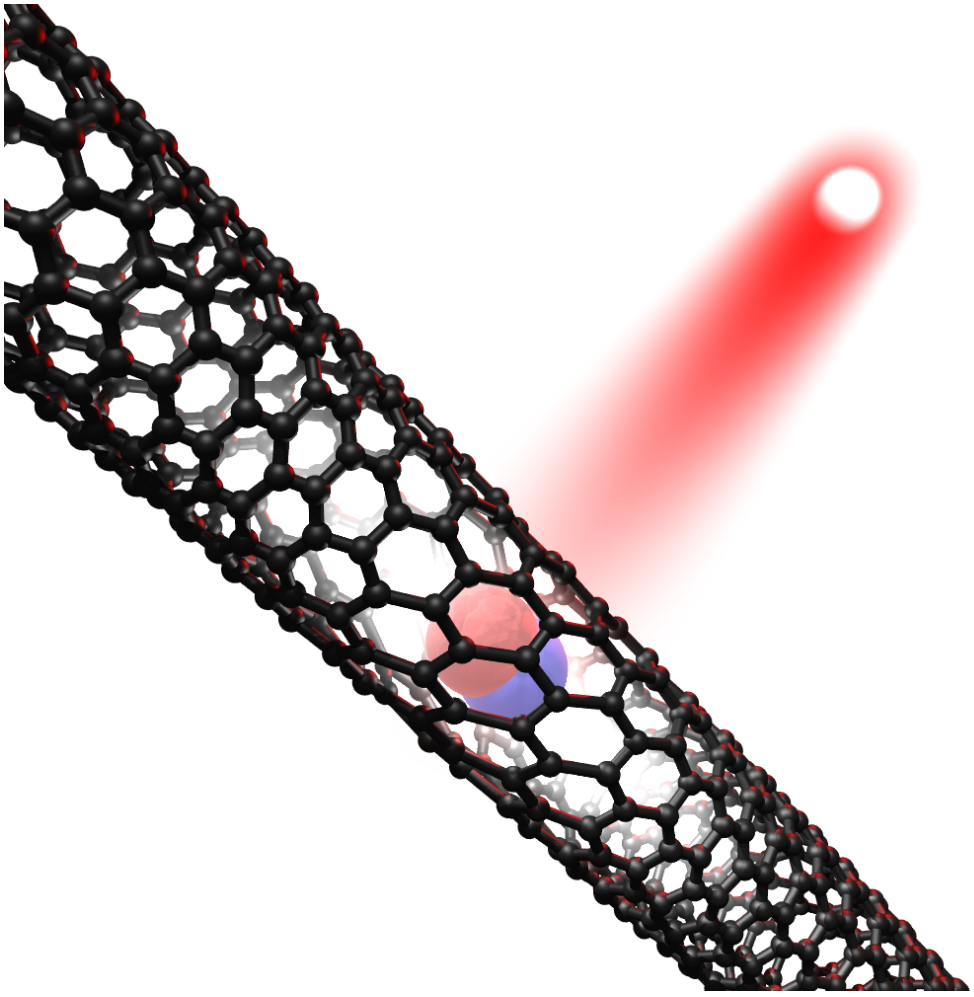
Conclusion

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont gouvernées principalement par leur géométrie unidimensionnelle et la forte interaction entre porteurs de charge induite par ce confinement. Les états excitoniques fortement liés qui en résultent impliquent des transitions optiques d'énergie différente selon l'espèce (n, m) des nanotubes et, en particulier pour les tubes semiconducteurs, une luminescence dans le proche infrarouge.

Les spectroscopies d'absorption et de photoluminescence permettent une caractérisation de ces propriétés singulières. Le protocole de dépôt de nanotubes de substrat et le dispositif expérimental de microscopie confocale décrits vont être mis à profit pour l'étude de la photoluminescence à basse température de nanotubes uniques.

2

Mécanisme de luminescence et couplage électron-phonon



Recombinaison d'une paire électron-trou excitonique provoquant l'émission d'un photon infrarouge et d'un phonon acoustique.

Sommaire

2.1 Photoluminescence de nanotubes uniques 43
2.1.1 Variabilité des comportements 44
2.1.2 Observations expérimentales typiques 46
2.1.3 Résonances optiques 49
2.2 Multiplicité des allures spectrales 51
2.2.1 Observations générales 51
2.2.2 Asymétrie des raies 54
2.2.3 Évolution en température 57
2.3 Couplage aux phonons acoustiques 60
2.3.1 Approche qualitative 60
2.3.2 Hamiltonien du système 62
2.3.3 Unidimensionnalité des phonons 65
2.3.4 Facteurs de forme expérimentaux 66
2.3.5 Temps de cohérence 70
2.4 Confinement des phonons acoustiques 72
2.4.1 Localisation de l'exciton et altération des phonons 72
2.4.2 Origine physique 73
2.4.3 Barrière acoustique 75

Introduction

L'étude du signal de photoluminescence (PL) à l'échelle du nanotube de carbone unique a pour but de sonder les propriétés opto-électroniques intrinsèques des tubes semiconducteurs. En particulier, les profils spectraux des raies de PL donnent accès aux mécanismes de relaxation des excitons. Ce type d'étude présente néanmoins de nombreuses contraintes expérimentales. En premier lieu, le rendement quantique de PL des nanotubes est faible, de l'ordre de 1 % pour les échantillons qui font l'objet de nos travaux [61–63]. Le dispositif expérimental doit ainsi être adapté pour détecter de très faibles niveaux de signal provenant d'un nano-émetteur unique.

Les nanotubes de carbone étant constitués exclusivement d'atomes de surface, ils présentent une grande sensibilité à leur environnement immédiat. Cette influence engendre de nombreuses voies de désexcitation non radiative et donc une extinction de la PL. L'isolation physique des tubes, obtenue avec les micelles sur les études d'ensemble, est également nécessaire pour les mesures sur tube unique. Deux types d'approche ont été développés dès 2003 par les différents groupes ayant entrepris ces recherches. Le dépôt direct de solutions de nanotubes en micelle par *spin coating* sur substrat conserve la couverture micellaire de certains tubes et préserve ainsi l'émission de lumière. Cette démarche a permis la première observation de PL de tube unique par Hartschuh *et al.* [64]. En parallèle, Lefèbvre *et al.* ont fait croître des nanotubes suspendus entre des plots de taille micrométrique. L'isolation dans une atmosphère inerte a permis l'observation de la PL des nanotubes individualisés à température ambiante [6].

Pour s'affranchir de l'élargissement thermique des raies de PL, des études à des températures cryogéniques ont été menées. Dans ces conditions, les variations entre objets

induites par des méthodes de croissance et des environnements différents introduisent une grande multiplicité d'allures et de comportements des signaux de PL, même sur des échantillons similaires [65,66]. On retrouve néanmoins des caractéristiques bien connues des nano-émetteurs (boîtes quantiques, nanocristaux, molécules individuelles...) en particulier à basse température. Il s'agit principalement de fluctuations à différentes échelles de temps de l'intensité (clignotement) et de l'énergie d'émission (diffusion spectrale) des raies.

La minimisation voire la suppression totale de ces effets constituent un champ de recherche important de ces dernières années. Des améliorations notables ont été obtenues grâce à une meilleure maîtrise des croissances CVD pour les tubes suspendus [67–69] ou la neutralisation de l'environnement à l'aide de polymères [5, 70]. Une autre voie prometteuse consiste en la création contrôlée de pièges localisés d'émission par dopage à l'oxygène [63, 71] ou liaison de type sp^3 [72]. Une augmentation nette du rendement quantique et donc du signal de PL peut être observée.

L'investigation des propriétés opto-électroniques des nanotubes de carbone par l'étude de la PL à l'échelle du tube unique restent donc limitée principalement par ces contraintes expérimentales. Il est notamment très difficile de distinguer les effets intrinsèques des effets extrinsèques. Ce constat explique le faible nombre d'études s'intéressant aux allures spectrales et la persistance d'incohérences dans leur interprétation.

Dans ce chapitre, les caractéristiques typiques, observées avec notre dispositif, du signal de PL de nanotubes uniques déposés sur substrat seront présentées et mises en perspective avec la littérature. En particulier, une revue exhaustive des profils de raies sera effectuée. Les similitudes rencontrées justifieront l'introduction d'un couplage de l'exciton localisé photo-créé avec les phonons acoustiques unidimensionnels du nanotube. La multiplicité des allures spectrales, y compris celles obtenues par d'autres groupes pour des tubes suspendus, sera interprétée par l'apparition d'une atténuation ou d'une exaltation de certains modes de phonons. Nous discuterons enfin de l'origine physique de ces phénomènes.

2.1 Photoluminescence de nanotubes uniques

Les mesures de photoluminescence qui composent cette étude ont été effectuées sur les échantillons de nanotubes CoMoCAT en micelles déposés sur lentille à immersion solide, présentés au Paragraphe 1.2.5. Le dispositif expérimental est décrit en détail au Paragraphe 1.2.4. Une excitation hors résonance entre 1,5 et 1,7 eV à l'aide du laser accordable Ti:Saphir est choisie, permettant de ne pas être sélectif pour une espèce chirale donnée.

La faible proportion de tubes dont l'émission peut être détectée par rapport aux tubes effectivement présents sur le substrat oblige à une recherche "à l'aveugle" du signal de PL. La tache optique d'excitation est déplacée de manière automatisée sur la surface avec un pas de l'ordre du micron. À chaque position l'intensité de PL intégrée spectralement est mesurée avec une pose de l'ordre de la seconde. Les positions correspondant à un fort signal de PL peuvent être ensuite retrouvées à l'aide du marquage lithographié.

2.1.1 Variabilité des comportements

Le signal de PL de nanotubes uniques obtenu expérimentalement présente une variabilité caractéristique des études sur objet individuel. Celle-ci est d'autant plus marquée à basse température. Les différentes raies de PL présentées en Figure 2.1 illustrent la multiplicité d'énergie d'émission et d'allure spectrale à 10 K. Une large gamme d'énergies centrales (de 1,25 à 1,45 eV) et de largeurs à mi-hauteur (de 35 à 20 meV à température ambiante, diminuant à température cryogénique jusqu'à 0,5 meV en limite de résolution) peut être observée. Les intensités mesurées peuvent également varier sur plusieurs ordres de grandeur d'un objet à l'autre.

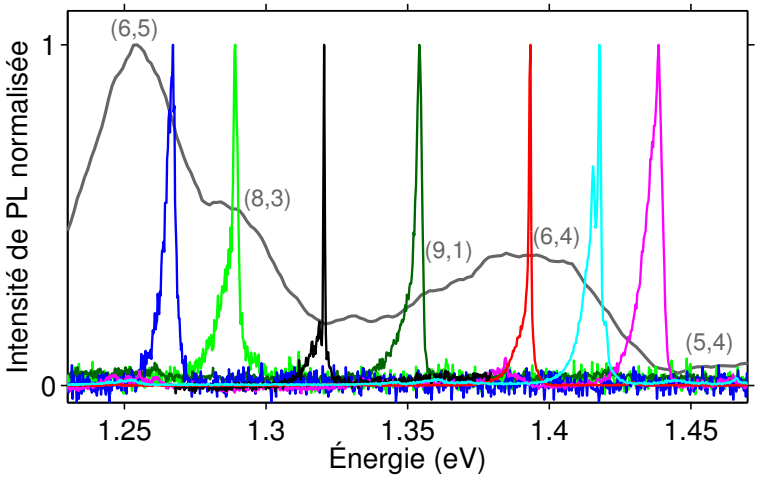


FIGURE 2.1 – Spectres normalisés de PL de 7 nanotubes uniques différents à température cryogénique ($T < 10$ K). (gris) Spectre normalisé de PL d'un ensemble macroscopique de nanotubes en matrice ($T = 300$ K). Les contributions des différentes espèces chirales sont indiquées.

Pour un nanotube donné, le signal présente généralement une instabilité caractéristique des nano-émetteurs déjà observée pour les nanotubes [8, 65–67]. On reconnaît sur les différentes traces temporelles de la Figure 2.2 une fluctuation de l'intensité et de l'énergie d'émission. Une diffusion spectrale de l'ordre de quelques meV, comparable à la largeur des raies, peut s'effectuer à plusieurs échelles de temps. Des sauts spectraux discrets peuvent également être observés (Figure 2.2b). L'intensité de PL peut varier fortement, allant jusqu'à une extinction complète. Cette extinction apparaît de manière transitoire avec différentes échelles de temps (clignotement) mais peut s'avérer irréversible et conduire ainsi à la disparition totale du signal de PL. Ces phénomènes sont généralement attribués aux fluctuations de l'environnement local, notamment les charges photo-induites ou apportées par les surfactants, les molécules adsorbées... Le décalage des raies peut ainsi être interprété par un effet Stark. De la même manière, des sites d'extinction de la PL peuvent apparaître induisant une recombinaison non radiative des excitons photo-créés, mettant en jeu par exemple des effets de type Auger [10, 14, 73]. Ainsi, ces fluctuations apparaissent exaltées pour des fortes puissances

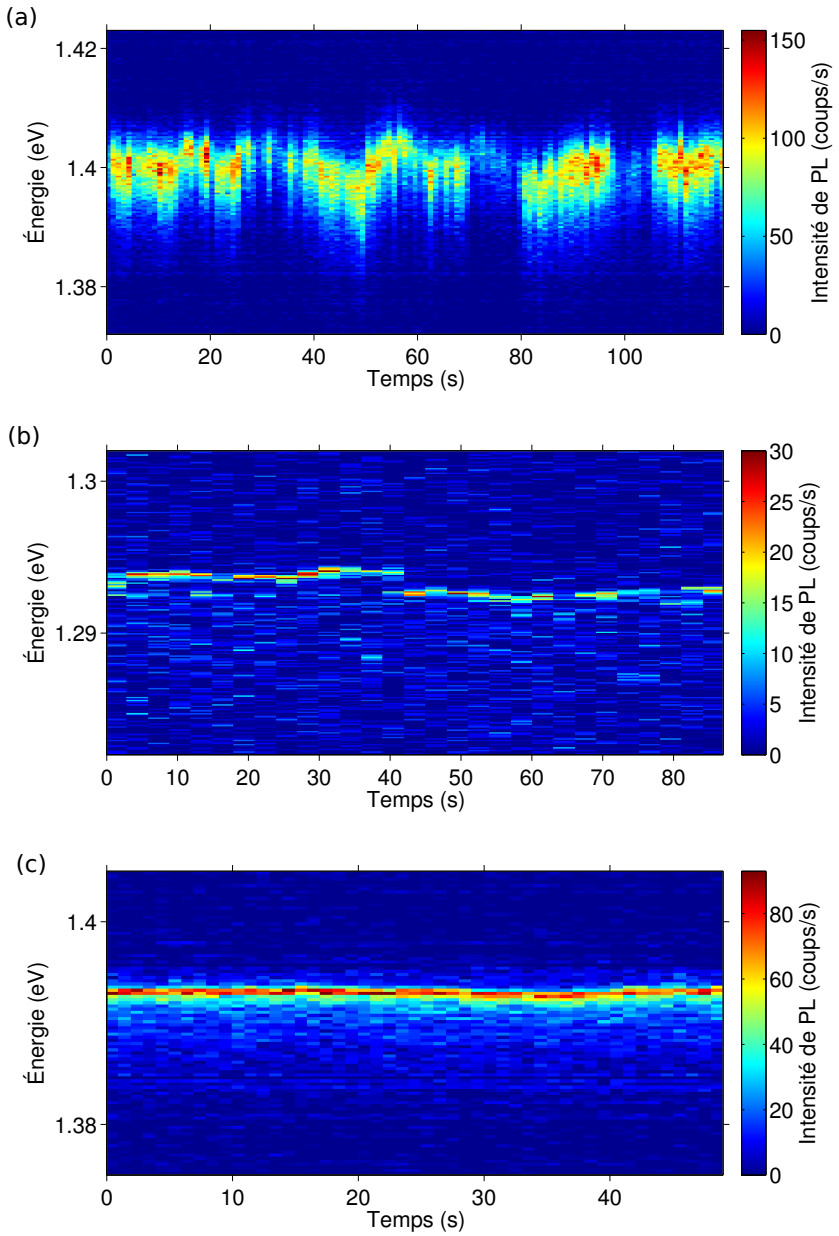


FIGURE 2.2 – Traces temporelles de spectres de PL de 3 nanotubes uniques différents présentant respectivement (a) de fortes fluctuations spectrales et d'intensité, (b) un saut spectral discret et (c) une bonne stabilité spectrale et en intensité.

d'excitation optique, comme cela a déjà pu être mis en évidence [5, 8].

Néanmoins, une fraction des nanotubes rencontrés présente une forte intensité et une bonne stabilité du signal de PL sur des temps de plusieurs heures (Figure 2.2c). Dans le cadre de notre étude, une sélection de ces émetteurs intenses et stables est faite pour permettre une mesure précise et reproductible des propriétés d'émission des nanotubes de carbone.

2.1.2 Observations expérimentales typiques

Saturation en puissance

L'évolution typique de l'intensité de PL en fonction de la puissance d'excitation est présentée en Figure 2.3. On observe un comportement linéaire pour les faibles puissances et une diminution progressive de la pente jusqu'à une saturation de l'émission aux fortes puissances. Ce comportement peut s'expliquer simplement par un modèle équivalent à deux niveaux, du fait d'un piégeage de l'exciton (voir paragraphe suivant) [74]. On peut également invoquer des processus de relaxation de type Auger lors de l'interaction entre plusieurs excitons (EEA pour *exciton-exciton annihilation* [75, 76]). À forte puissance d'excitation, plusieurs excitons peuvent être photo-créés dans le nanotube. Une interaction est possible entre 2 excitons durant leur temps de vie si ceux-ci sont séparés d'une distance inférieure à leur longueur de diffusion, évaluée à $\simeq 100$ nm sur des échantillons similaires à température ambiante [10]. Cette probabilité de collision est par ailleurs exaltée par l'unidimensionnalité du tube. Dans un processus Auger, l'énergie d'un exciton est transférée à un autre exciton provoquant la désexcitation non radiative du premier. Le nombre d'excitons pouvant émettre un signal de luminescence est donc réduit à 1 sur cette portion de tube. Cet effet induit donc une intensité de PL limite à forte puissance d'excitation.

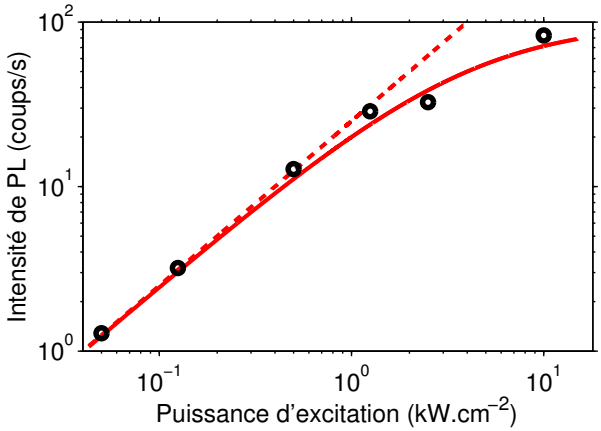


FIGURE 2.3 – Évolution typique de l'intensité de PL d'un nanotube en fonction de la puissance d'excitation, pour une température $T = 10$ K. La courbe rouge est un guide pour les yeux mettant en évidence la saturation et l'écart à une loi linéaire (trait discontinu)

La sortie du régime linéaire s'effectue typiquement pour des densités de puissance

de l'ordre de quelques kW.cm^{-2}, en bon accord avec des études similaires [68, 70, 74]. Ainsi, pour se placer en deçà de la saturation, la puissance d'excitation est fixée à une valeur inférieure à 1 kW.cm^{-2} pour l'ensemble des mesures de cette étude. Cette limitation permet par la même occasion de réduire l'apparition des fluctuations spectrales et d'intensité évoquées au paragraphe précédent.

Localisation spatiale

La localisation de la source d'émission peut être étudiée par cartographie spatiale du signal de PL. Pour obtenir ce type de carte, l'intensité de PL intégrée spectralement est évaluée à différentes positions séparées d'une centaine de nanomètres. On observe pour les nanotubes de carbone une émission parfaitement localisée à l'échelle submicrométrique (Figure 2.4).

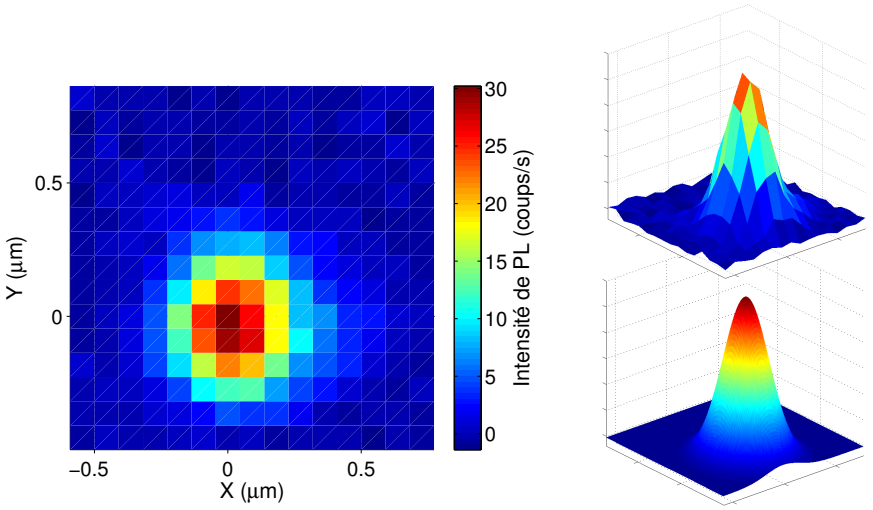


FIGURE 2.4 – Cartographie spatiale typique de l'intensité de PL d'un nanotube, obtenue par un balayage de la surface de l'échantillon. (droite) Les données expérimentales sont comparées à un ajustement Gaussien bidimensionnel, ici en représentation en 3D.

Cette mesure donne un fort indice pour confirmer l'unicité du nano-émetteur, dans la limite de résolution du système optique. Un ajustement avec une fonction Gaussienne à 2 dimensions permet d'évaluer quantitativement une largeur à mi-hauteur typique de 410 ± 30 nm. Pour une excitation à 1,70 eV ($\lambda = 730$ nm), le diamètre d d'une tache optique limitée par la diffraction donne :

$$d = \frac{\lambda}{2\ ON_{eff}} \simeq 240\ nm \tag{2.1}$$

où ON_{eff} est l'ouverture numérique du système optique confocal, estimé à 1,5 au paragraphe 1.2.5. L'écart entre notre système optique et le cas idéal s'explique en particulier par la présence de la fenêtre du cryostat et de la SIL sur le chemin du faisceau focalisé pour lesquels l'objectif n'est pas corrigé.

La symétrie des cartographies spatiales observées pour l'émission des nanotubes donne un fort indice pour un émetteur ponctuel. L'émission de luminescence serait

donc localisée sur une position précise sur la longueur du nanotube. Il n'est néanmoins pas possible avec cette mesure de totalement discriminer la possibilité d'une émission provenant d'une zone étendue de petite taille (~ 100 nm).

D'autres travaux permettent de valider néanmoins l'hypothèse de la localisation de l'émission. Des mesures par microscopie optique en champ proche exalté par pointe (TENOM pour *Tip-Enhanced Near field Optical Microscopy*) à température ambiante ont mis en évidence des sites de localisation avec une résolution d'environ 15 nm [77]. Une légère diminution de l'énergie de la PL au niveau de ces sites permet d'associer la localisation des excitons avec un puits de potentiel local. Une profondeur de quelques dizaines de meV est observée. La présence de charges à proximité du nanotube peut induire ce type de puits, avec une profondeur en bon accord avec les observations expérimentales [78]. Dans notre cas, ces charges pourraient être apportées par exemple par les surfactants.

En parallèle, le dégroupement des photons de la PL des nanotubes a été observé à basse température pour différents types d'échantillons, des tubes en micelles déposés sur substrat [8], des tubes en matrice de polymère [5] ainsi que des tubes suspendus [68]. Ce phénomène est un fort indice de localisation de l'émission de PL. En effet, il nécessite la présence d'un mécanisme empêchant l'émission de photons par plusieurs sources non corrélées le long du nanotube. Un confinement des excitons en une zone réduite combiné à des processus efficaces d'annihilation exciton-exciton permet de comprendre l'émission de photons uniques. La localisation de l'exciton source de la PL représentera un point important dans les discussions concernant le modèle qui sera introduit au Paragraphe 2.3.

Polarisation et anisotropie

L'évolution de l'intensité de PL d'un même nanotube en fonction de la polarisation d'excitation et de détection est présentée en Figure 2.5. Les 2 diagrammes mettent en évidence une forte anisotropie du système étudié. La direction privilégiée pour la polarisation de la lumière absorbée et émise correspond à l'axe du nanotube de carbone. Cette propriété déjà observée expérimentalement provient du grand rapport d'aspect du nanotube [32]. L'unidimensionnalité du nanotube a en effet pour conséquence directe que le moment dipolaire est orienté selon l'axe de tube (paragraphe 1.1.3).

L'intensité de PL I peut être ajustée numériquement à l'aide de la relation $I(\theta) = A\cos^2(\theta-\theta_0)+B\sin^2(\theta-\theta_0)$ où θ correspond à la direction de la polarisation variable et θ_0 à la direction privilégiée d'anisotropie. En comparant les 2 diagrammes, on retrouve la correspondance des directions privilégiées aux incertitudes d'ajustement près, avec $\theta_0 = 57\pm2\,^\circ$ (absorption) et $\theta_0 = 56\pm3\,^\circ$ (détection). On remarque en revanche que le rapport d'extinction A/B est fini et différent pour les 2 diagrammes. Il apparaît nettement plus fort dans le cas de l'émission (≥ 20) que pour l'absorption ($\simeq 8$). L'absorption se faisant sur la totalité de la longueur du nanotube, la valeur finie obtenue traduit le fait que les tubes étudiés ne sont pas totalement rectilignes, comme cela peut être observé sur les images AFM (Figure 1.16a). La localisation de l'émission discutée dans le paragraphe précédent peut expliquer que cet effet est moindre sur le diagramme d'émission.

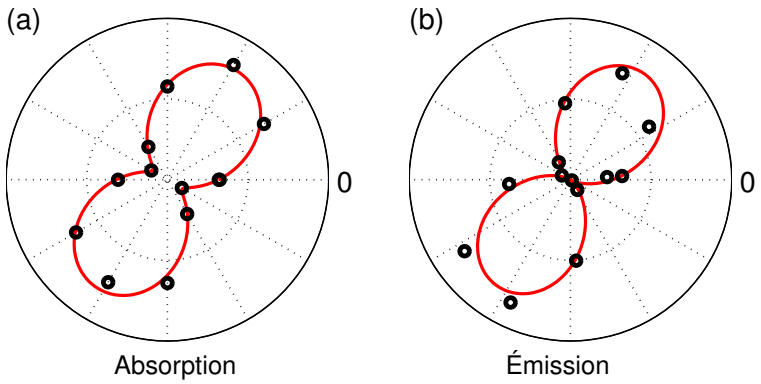


FIGURE 2.5 – Intensité de PL typique d'un nanotube de carbone en fonction (a) de la polarisation du faisceau incident d'excitation et (b) de la polarisation du système de détection. Un ajustement (trait rouge) aux données expérimentales (cercles noirs) permet d'évaluer un rapport d'extinction.

2.1.3 Résonances optiques

Émission sur S_{11}

L'émission de PL se fait à l'énergie de la première transition optique des nanotubes semiconducteurs S_{11}. À température ambiante, l'allure spectrale des raies d'émission suit en première approximation une loi Lorentzienne (Figure 2.6). Une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 25 à 30 meV est observée. Ces allures et largeurs de raie sont caractéristiques des nanotubes déposés sur substrat à partir d'une solution micellaire [64,76]. Des raies sensiblement plus fines peuvent être observées, jusqu'à 10 meV, pour des tubes CVD suspendus [32]. On comprend que la largeur des raies de PL de nanotubes uniques à température ambiante est principalement définie par des effets extrinsèques dus à l'environnement immédiat du tube. Cette largeur de raie est très proche de celle observée sur la luminescence de solutions composées d'un ensemble de nanotubes (Figure 2.6). La PL sur les raies S_{11} est ainsi dominée par les effets homogènes à température ambiante.

Lorsque la température est abaissée, les largeurs de raies diminuent progressivement jusqu'à atteindre des valeurs entre 0,5 et 10 meV (Figure 2.6). Contrairement à la luminescence issue de dépôts solides macroscopiques d'un large ensemble de nanotubes en matrice, seul un léger décalage spectral est observé lors d'une descente en température. Pour les dépôts d'ensemble, deux phénomènes se superposent. Un décalage issu des effets de contraintes mécaniques, notamment la dilatation de l'eau piégée, prédomine. Il est vers le rouge (respectivement bleu) pour les tubes semiconducteurs de type I (respectivement II) et de l'ordre de 50 meV entre 4 et 300 K [79,80]. Cet antagonisme de comportement provient des effets de déformation trigonale (paragraphe 1.1.3). Celui-ci doit être logiquement absent dans les mesures sur tubes individualisés. Un autre décalage subsiste provenant de la modification du gap électronique par interaction avec les phonons [80]. Cette dérive est plus faible, quasiment nulle entre 4 et 50 K puis de l'ordre de 10 meV vers le rouge jusqu'à température ambiante. On observe de manière générale dans notre étude l'absence de décalage spectral jusqu'à environ une température de

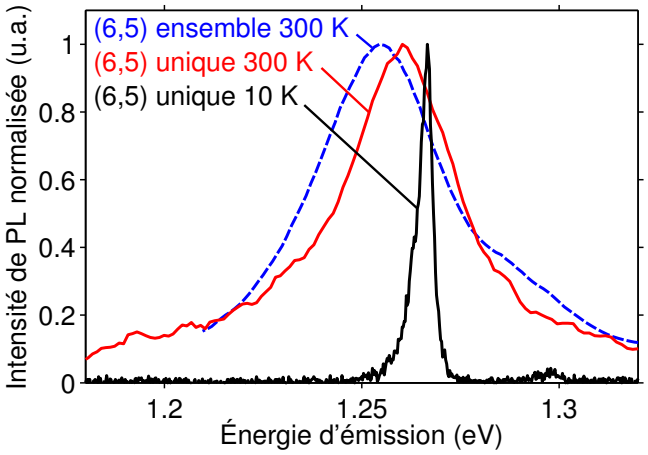


FIGURE 2.6 – Spectres normalisés de PL pour (bleu) un ensemble macroscopique de nanotubes, (rouge) un tube unique à température ambiante et (noir) un autre tube à température cryogénique. L'ensemble des nanotubes présentés appartient à l'espèce $(6, 5)$.

60 K, illustrant l'absence d'effets de contrainte.

À ce décalage vient s'ajouter une dispersion spectrale indépendante de la température, attribuée à l'environnement local des tubes et donc différente d'un tube à l'autre. Du fait des largeurs restreintes des raies à basse température, ces variations, jusqu'à quelques dizaines de meV, apparaissent relativement importantes. L'énergie d'émission peut donc être sensiblement différente pour des tubes d'une même espèce chirale. Les raies de PL d'ensemble de nanotubes à basse température possèdent ainsi une largeur globalement identique à celle obtenue à température ambiante, et donc sensiblement supérieure à la largeur homogène. Les effets inhomogènes dominent la luminescence d'un ensemble de nanotubes à température cryogénique.

Une étude précise des profils spectraux de la PL formera la seconde partie de ce chapitre.

Absorption sur S_{22}

L'intensité de PL des nanotubes est exaltée lorsque l'excitation est en résonance avec une transition optique. Seule la transition S_{22} est accessible en lumière visible pour la gamme de nanotubes étudiés. Cette résonance en absorption peut être mise en évidence à l'aide d'une mesure d'excitation de la photoluminescence (PLE). Cette mesure est effectuée à l'aide d'une source accordable en longueur d'onde, ici un laser de type supercontinuum couplé à un filtre holographique. La résonance S_{22} de l'espèce chirale $(6, 4)$ est présentée en Figure 2.7 pour des mesures sur ensemble et sur tube unique. Les relativement faibles décalages spectraux, sur S_{11} et S_{22} , induits par le passage à l'objet unique et aux températures cryogéniques permettent de réutiliser la méthode générale d'identification de l'espèce chirale décrite au paragraphe 1.2.3 pour les solutions. L'évaluation de l'énergie de la transition S_{22} associée à celle de S_{11} fournit ainsi une détermination univoque de l'espèce chirale du tube unique étudié.

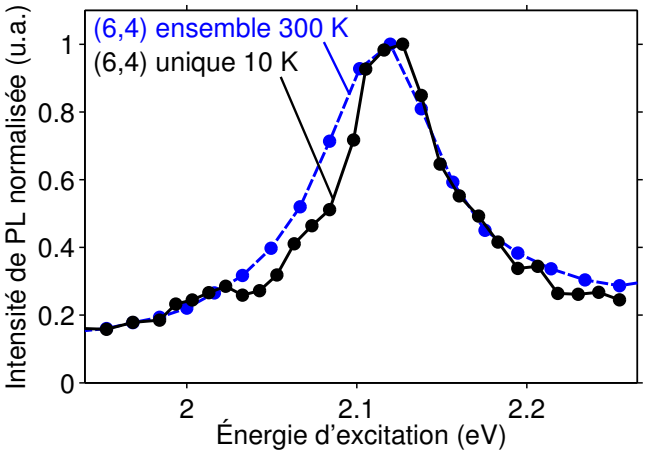


FIGURE 2.7 – Spectres de PLE (bleu) d'un ensemble macroscopique de nanotube $(6,4)$ à température ambiante et (noir) d'un nanotube $(6,4)$ unique à température cryogénique.

On remarque ici une forte similarité des spectres de PLE sur la transition S_{22} et notamment une largeur à mi-hauteur semblable, passant de 90 meV sur ensemble à température ambiante à 70 meV sur objet unique à basse température. Cette correspondance s'observe pour l'ensemble des espèces de nanotubes. Elle est en fort contraste avec la réduction drastique des largeurs de raie d'émission sur la transition S_{11}. Ce comportement peut être compris du fait de la nature différente des deux transitions. La transition S_{11} s'identifie au premier état excitonique et correspond au gap du système. En revanche, S_{22} s'identifie à un état excitonique à plus haute énergie qui est couplé notamment au continuum associé à S_{11}. L'ajout de ces nouvelles voies de relaxation implique une diminution des temps de vie et de cohérence, et ainsi une augmentation de la largeur de la raie [81].

L'ensemble des observations décrites précédemment (comportements en puissance et en polarisation, localisation de l'émission et résonances optiques) sont propres aux nanotubes de carbone uniques. Elles permettent de sonder de nombreuses propriétés opto-électroniques intrinsèques des nanotubes. Dans notre étude, ces caractéristiques singulières permettent de s'assurer de la nature et de l'unicité de l'objet émetteur. Une étude systématique de la localisation spatiale et des polarisations d'absorption et d'émission fournit une première caractérisation du nanotube et une optimisation de son signal de PL indispensable pour l'étude qui va suivre.

2.2 Multiplicité des allures spectrales

2.2.1 Observations générales

Expérimentalement, le fort rapport signal sur bruit nécessaire à une étude spectrale fine implique l'utilisation de temps de pose longs, supérieurs à la minute. Dans ces conditions, les fluctuations de la PL caractéristiques des nano-objets déjà évoquées dans

ce chapitre deviennent la principale limitation pour notre étude. La Figure 2.8 reprend l'évolution temporelle des différents signaux de PL déjà présentée au paragraphe 2.1.1. Pour chacun de ces exemples, le spectre pour un temps d'exposition court (de l'ordre de la seconde) est comparé avec le spectre correspondant intégré sur un temps supérieur à la minute. L'effet des différentes fluctuations du signal sur l'allure spectrale finale est ainsi mis en évidence.

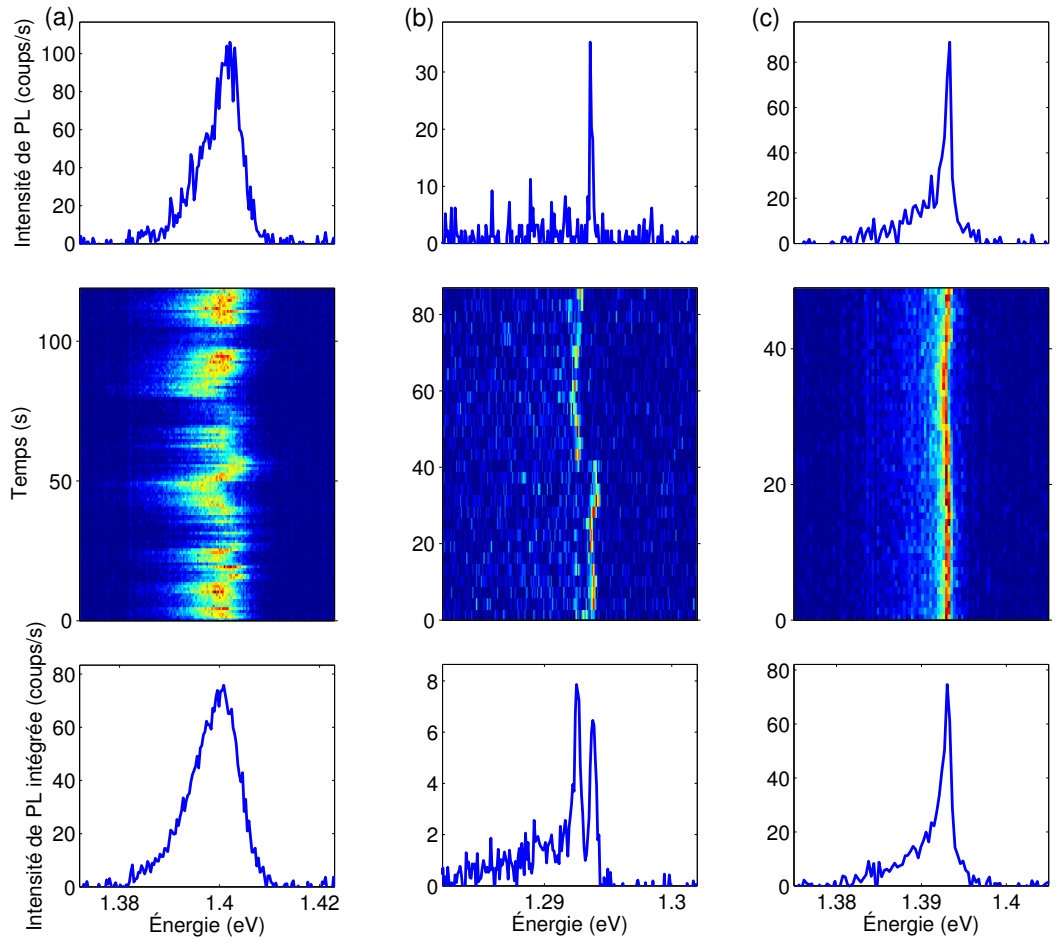


FIGURE 2.8 – Évolution temporelle des spectres de PL pour 3 nanotubes différents. Les spectres pour une intégration courte (1s pour (a) et (c) ou 3s pour (b)) sont mis en parallèle avec les spectres intégrés sur l'ensemble du temps de mesure (supérieur à la minute).

Le clignotement, et plus généralement les fluctuations d'intensité, provoquent une diminution globale et surtout une non reproductibilité des intensités intégrées attendues. Les fluctuations spectrales brouillent l'allure des raies et empêchent toute interprétation fine. En effet, une diffusion spectrale inférieure à la largeur de raie induit un élargissement et une symétrisation du profil (Figure 2.8a). Il s'agit ici de la principale limite expérimentale à l'étude des allures spectrales. Les sauts spectraux introduisent égale-

ment un dédoublement de la raie d'émission (Figure 2.8b). Ce type de comportement a été analysé plus en détail dans la référence [8] où des mesures de corrélation croisée d'intensité ont été mises en parallèle avec l'évolution temporelle. Une anticorrélation prononcée confirme que l'émission sur les deux raies ne se fait jamais simultanément. Microscopiquement, on peut interpréter la présence de ces raies multiples par la compétition de différentes configurations de piégeage de l'exciton.

Ainsi, un suivi aux temps courts est indispensable pour s'assurer de la stabilité de l'émission. Le niveau de signal de PL contraint néanmoins à des temps de pose minimum proches de la seconde. Il n'est donc pas possible d'obtenir une information sur une diffusion spectrale ou un clignotement sur des échelles de temps inférieures. Des mesures d'autocorrélation d'intensité sur une zone spectrale restreinte de la PL ont été effectuées par un autre groupe sur des nanotubes similaires [5,69]. Les résultats obtenus laissent supposer qu'il persiste une légère diffusion spectrale de l'ordre de la nanoseconde même pour des raies stables à des échelles de temps supérieures. L'influence sur les largeurs de raie d'une éventuelle diffusion spectrale aux très faibles échelles de temps sera commentée dans le paragraphe 2.3.5, lors de l'introduction du temps de cohérence T_2 dans le modèle d'ajustement des raies.

Ces fluctuations spectrale et d'intensité couplées aux faibles niveaux de signal de PL des nanotubes de carbone unique constituent les principales limitations expérimentales. Les premières mesures sur nanotube unique à basse température montraient notamment la présence d'une multitude de raies correspondant à un nanotube individuel [66]. Il n'apparaît pas possible de discriminer entre la présence de plusieurs sources distinctes d'émission ou de sauts spectraux discrets et rapides d'une même raie d'émission. L'ensemble des travaux sur tubes uniques qui se sont succédés présentent des raies de PL de largeur très diverses, entre 0,3 et 10 meV pour des températures inférieures à 10 K, et des profils en première approximation symétriques ou avec une queue plus prononcée vers le côté rouge [5, 65, 67, 82]. De manière générale, aucune analyse du profil n'est introduite. Les travaux de Htoon *et al.* [65] sont les premiers à tenter de classer les profils de raie et d'en retirer une information sur les propriétés opto-électroniques des nanotubes étudiés. En particulier, l'asymétrie des raies du côté rouge (basse énergie) est expliquée par un dopage non intentionnel du nanotube, entraînant un couplage entre l'exciton et les électrons de la bande de conduction. Cette hypothèse, pour laquelle aucun modèle précis n'est introduit, ne paraît pas convaincante car un dopage induirait plutôt une extinction de la PL du fait des interactions Auger entre les excitons et les porteurs libres.

Une interprétation différente plus détaillée a été proposée par Galland *et al.* en 2009 [83]. Il s'agit de la première étude quantitative des profils spectraux d'émission de nanotube unique à température cryogénique. Ces observations sont effectuées sur des échantillons similaires à ceux utilisés dans notre étude. L'asymétrie est interprétée et ajustée quantitativement pour plusieurs températures en invoquant le couplage des excitons aux phonons acoustiques unidimensionnels présents dans le nanotube (Figure 2.9a). Une description exhaustive du modèle introduit et de ces conséquences sera faite dans la suite de ce chapitre.

Très récemment, des études de Hofmann *et al.* [68] et Sarpkaya *et al.* [69] sur nanotubes suspendus ont mis en évidence des profils de raie extrêmement fins et stables, avec des largeurs à mi-hauteur inférieures au meV, jusqu'à 40 μeV (Figure 2.9b). La sy-

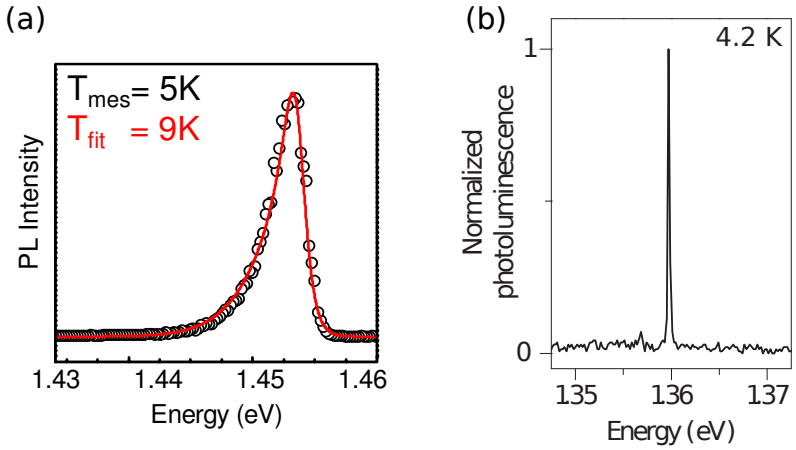


FIGURE 2.9 – Spectres de PL à basse température obtenus pour des nanotubes uniques (a) déposés sur substrat (tiré de [83]) ou (b) suspendus (tiré de [68]).

métrie de ces profils apparaît en complète contradiction avec les conclusions de Galland *et al.* [83] dont le modèle prédit des allures intrinsèquement asymétriques et larges.

L'ambition de notre travail est de réconcilier ces observations au premier abord incompatibles. L'étude qui va suivre va offrir une plus grande exhaustivité sur les profils de raies observés pour des nanotubes en micelles déposés sur substrat. Elle tentera ainsi d'apporter une description unitaire de cette diversité compatible avec les résultats obtenus sur tubes suspendus qui viennent d'être évoqués.

2.2.2 Asymétrie des raies

Plusieurs dizaines de nanotubes ont pu être étudiées de manière exhaustive lors notre étude expérimentale. La Figure 2.1 en début de chapitre présentait différents spectres typiques de nanotubes de carbone uniques. Les profils apparaissent très différents, les largeurs à mi-hauteur pouvant varier de 8 à 0,5 meV. Certains parmi eux ont été décalés et réunis en Figure 2.10 pour illustrer les variation de largeur et de profil des raies.

Malgré des largeurs spectrales variant sur plus d'un ordre de grandeur, l'ensemble des raies partagent la même asymétrie, avec une aile plus étalée du côté rouge (basse énergie). Cette asymétrie est caractéristique de la quasi-totalité des spectres ne présentant aucune diffusion spectrale aux échelles de temps supérieures à la seconde. Néanmoins, le modèle introduit par Galland *et al.* [83] ne permet de reproduire convenablement que le spectre le plus large parmi ceux présentés. Il existe ainsi toute une variété de profils de raie, plus fins et plus structurés, qui n'ont pour l'instant aucune interprétation dans la littérature.

Il est également possible d'observer des raies multiples présentant toutes les caractéristiques qui permettent de s'assurer de l'unicité de l'émetteur. Un spectre de PL de ce type, présenté en Figure 2.11, fait apparaître un ensemble de 3 raies : une raie centrale plus intense et 2 autres raies symétriques à ± 2 meV se détachant d'un fond asymétrique similaire à celui observé pour les raies uniques. On peut noter sur cet exemple la forte stabilité dans le temps de l'émission, autorisant une étude systématique. Il persiste tou-

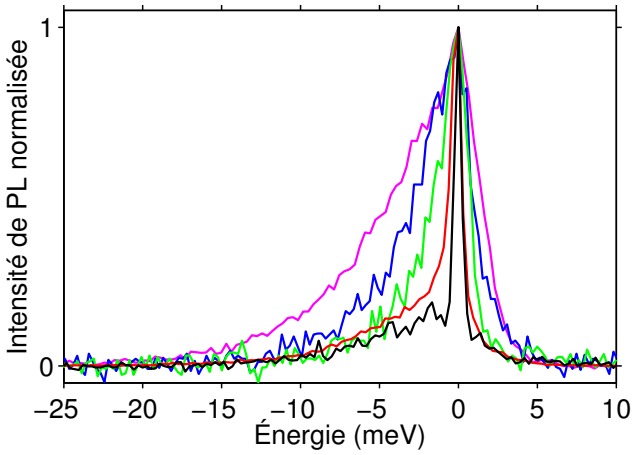


FIGURE 2.10 – Ensemble de spectres de PL normalisés et décalés spectralement pour faire correspondre les maxima d'intensité. Les variations de largeur de raie ainsi qu'une commune asymétrie sont clairement mises en évidence.

tefois de légères fluctuations autant spectrales que d'intensité. Néanmoins, une forte corrélation est visible sur ces fluctuations, le spectre évoluant comme une entité unique. La faible diffusion spectrale (2 pixels soit 0,7 meV) semble garder constante l'écart relatif entre les raies (Figure 2.11b). De même, l'ensemble des raies est affectée lors de deux sauts spectraux discrets indiquées par les flèches en Figure 2.11a).

Pour une évaluation quantitative des similitudes de fluctuation entre deux raies i et j, on définit la corrélation croisée d'intensité $g^2_{ij}(\tau) = A_{ij} \int_0^\infty dt\, \delta I_i(t)\delta I_j(\tau + t)$ où $\delta I_i(t)$ correspond à l'écart à l'intensité moyenne du pic i à l'instant t. On prend le facteur $A_{ij} = (\int_0^\infty dt\, \delta I_i^2(t).\int_0^\infty dt\, \delta I_j^2(t))^{-1/2}$ pour normaliser la fonction telle que $g^2_{ii}(0) = 1$ (autocorrélation parfaite au temps nul). Suivant cette méthode, les corrélations croisées des trois paires de raies sont calculées à partir de l'évolution temporelle du spectre (Figure 2.11c). Celles-ci présentent un comportement similaire en fonction du délai τ et en particulier une valeur $g^2(0) > 0$ signe d'une nette corrélation d'intensité. À titre de référence, la présence d'une autre raie dans le spectre à 1,48 eV (non présentée) attribuée à la PL d'un objet distinct à proximité du nanotube a été mise à profit. La corrélation croisée entre la raie centrale et cette nouvelle raie indépendante a été calculée. Une valeur de $g^2(0) \simeq 0$ identifiant deux objets non corrélés est bien retrouvée. Les autres propriétés mesurables, c'est-à-dire la localisation spatiale (Figure 2.12) et la polarisation de l'absorption et de l'émission (Figure 2.13), témoignent également en faveur de l'unicité de l'émetteur. Cet exemple de raies multiples pouvant être attribuées de manière certaine à l'émission d'un unique nanotube est cependant très minoritaire sur l'ensemble des spectres rencontrés.

Devant cette multiplicité d'allures spectrales, il devient nécessaire d'identifier les similitudes afin de déterminer si une origine physique commune est possible. Comme évoqué précédemment, la caractéristique principale qui se retrouve sur l'ensemble des profils, celui avec raies multiples inclus, est l'asymétrie vers le côté rouge du spectre. Cette asymétrie s'illustre par la présence d'une aile, plus ou moins intense relativement

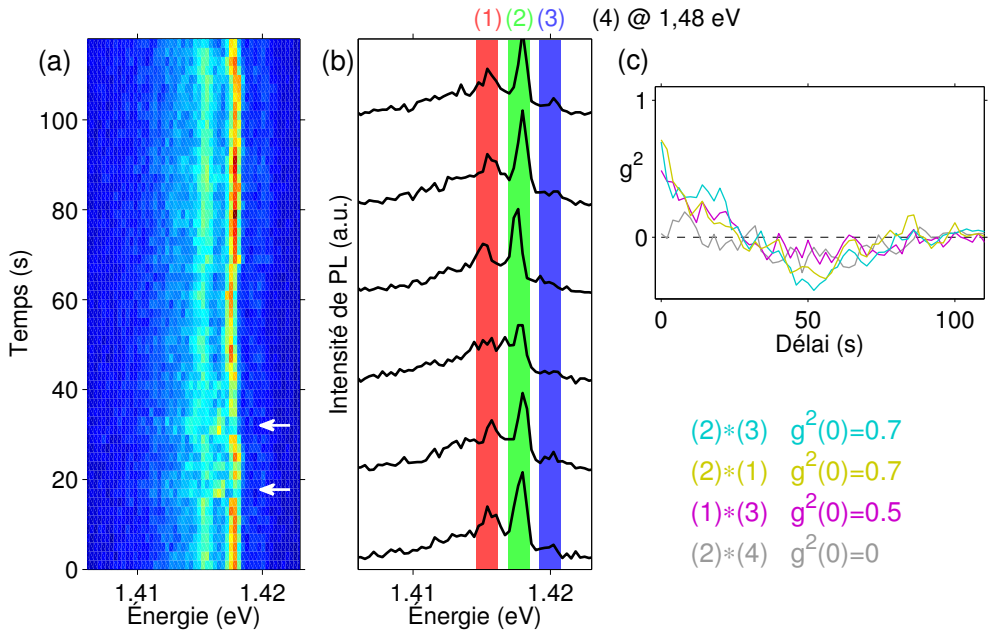


FIGURE 2.11 – Évolution temporelle de l'intensité de PL d'un nanotube présentant des raies multiples sous la forme (a) d'une carte en fausse couleur accompagnée (b) d'un échantillonnage de spectres mesurés toutes les 20 secondes. (c) Corrélations croisées d'intensité $g^2(\tau)$ pour les 3 paires de raies et avec une autre raie de PL non corrélée.

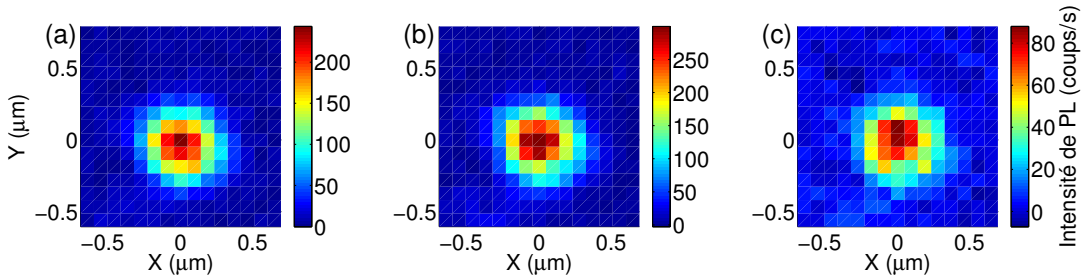


FIGURE 2.12 – Cartographies spatiales de l'intensité de PL intégrée pour chacune des 3 raies situées à (a) 1,416 eV (b) 1,418 eV et (c) 1,420 eV.

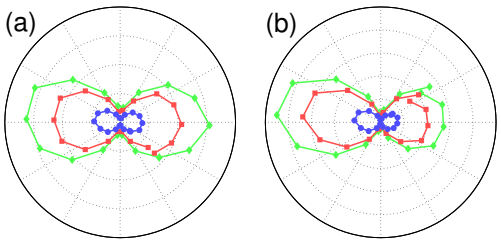


FIGURE 2.13 – Diagrammes de polarisation en (a) absorption et en (b) émission des 3 raies désignées par le code couleur introduit en Figure 2.11b. L'asymétrie du diagramme (b) s'explique par une dérive spatiale de la tache optique d'excitation lors de la mesure.

à l'amplitude maximale du profil, qui s'étend sur environ 5 meV vers les énergies inférieures au maximum d'intensité de la raie. Une même structure est identifiable du côté des plus hautes énergies, mais sa décroissance apparaît beaucoup plus rapide en s'éloignant du pic central. Alors que cette aile fixe la forme et la largeur à mi-hauteur du profil pour les raies larges et asymétriques, une autre structure se superpose pour les raies fines. On observe en effet un affinement du pic central, jusqu'à une fraction de meV, pour certains profils. On peut noter ici les similitudes entre ces raies fines et celles observées sur tubes suspendus. Ces profils, associant des ailes larges asymétriques et un pic fin central, apparaissent au final comme un cas intermédiaire entre les deux exemples extrêmes présentés en Figure 2.9. Cela laisse entrevoir une origine physique commune permettant d'unifier l'ensemble des allures spectrales de PL de nanotubes.

2.2.3 Évolution en température

L'évolution des profils spectraux avec la température donne un éclairage plus précis sur les mécanismes physiques impliqués dans la photoluminescence des nanotubes de carbone. Les différents cas de Figure, pour une raie large, fine ou multiple, sont présentés en Figure 2.14. On observe très clairement un élargissement et une symétrisation progressifs lors de l'augmentation de la température de 4 K à 100 K. Quelle que soit l'allure à basse température, on obtient à 100 K une raie similaire de largeur entre 10 et 15 meV. Le profil a alors perdu toutes les structures et asymétries présentes à 4 K. Cette observation est cohérente avec les mesures préalables de PL effectuées à température ambiante (300 K) sur nanotubes uniques où des raies symétriques de largeur de 25 à 30 meV sont observées (Figure 2.6).

Un autre exemple notable est le cas particulier d'une raie de PL issue d'un nanotube unique présentant une allure différente après une montée et une redescente successives en température. Les spectres en Figure 2.15 témoignent dans un premier temps d'une symétrisation et d'un élargissement progressifs d'une raie fine (1 meV) accompagnée d'une aile asymétrique vers le rouge, similaire aux données de la Figure 2.14b. En revanche, on observe à 60 K un saut spectral de -6 meV, supérieur à ceux induits usuellement par les variations de la température. De plus, ce décalage apparaît comme irréversible et est toujours présent après un retour à une température de 4 K. La raie d'émission est alors sensiblement différente de celle d'origine, avec une largeur à mi-hauteur de 4 meV. Contrairement à cet exemple particulier, la majorité des spectres de PL de nanotubes conservent leur profil après des variations même fortes de température. La coïncidence du changement de profil et du décalage spectral irréversible semble indiquer qu'une modification de la configuration microscopique, induite par la montée en température, est à l'origine du phénomène.

L'ensemble de ces considérations confortent l'idée d'un mécanisme unique à la base de la variété des allures spectrales rencontrées. Elles poussent à reprendre le modèle décrit dans [83] où un couplage de l'exciton aux phonons acoustiques permet d'introduire des ailes spectrales larges et asymétriques à basse température.

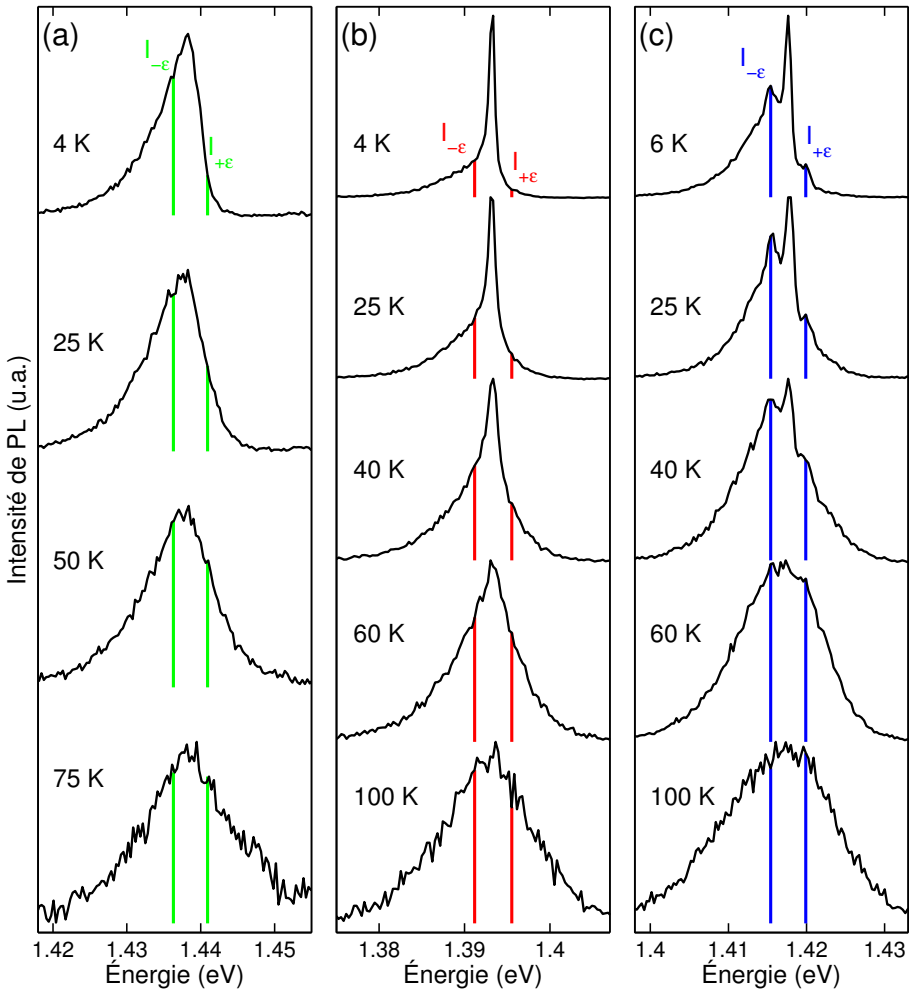


FIGURE 2.14 – Évolution en température des spectres de PL de trois nanotubes différents, présentant à 4 K des profils typiques de type (a) large, (b) fin et (c) multiples raies. Les spectres sont normalisés et décalés verticalement pour plus de clarté. Le décalage induit par les variations de température (quelques meV) est compensé. Les intensités $I_{+\epsilon}$ et $I_{-\epsilon}$ définies au paragraphe 2.3.1 sont représentées pour une énergie ϵ de 2,3 meV.

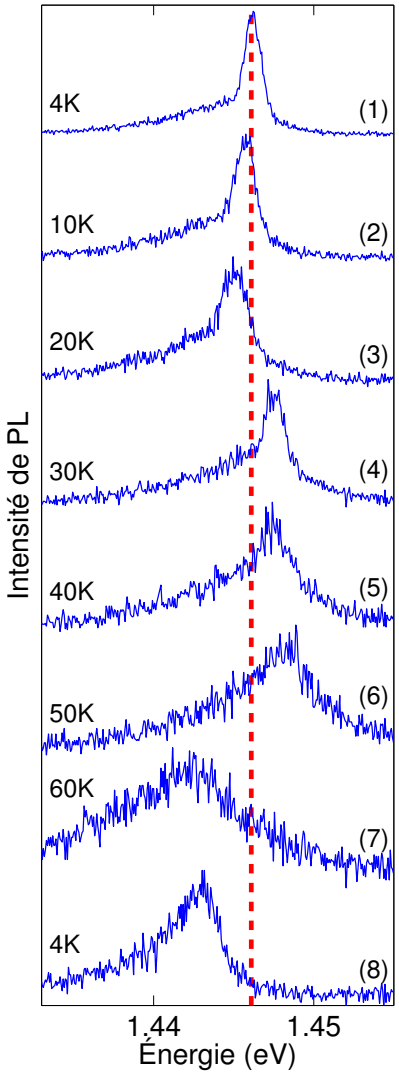


FIGURE 2.15 – Évolution en température (de 4 à 60 K suivi d'un retour à 4 K) du spectre de PL d'un nanotube donné présentant un décalage spectral et un changement de profil irréversibles. Les spectres sont normalisés et décalés verticalement par souci de clarté.

2.3 Couplage aux phonons acoustiques

2.3.1 Approche qualitative

Un modèle décrivant analytiquement un couplage entre électron et phonon fut en premier lieu introduit par Huang *et al.* [84], et repris par Duke *et al.* [85] pour des impuretés localisées de type centre coloré (*F-center*). Il fut reformulé par Krummheuer *et al.* [86] pour le cas des excitons localisés dans les boîtes quantiques de semiconducteurs et couplés aux phonons tridimensionnels de la matrice environnante. Il fut enfin adapté au cas des excitons localisés dans les nanotubes de carbone par Galland *et al.* [83]. La principale modification alors introduite fut la prise en compte de l'unidimensionnalité des phonons dans les nanotubes.

L'exciton localisé dans le nanotube est identifié à un système à 2 niveaux, d'état fondamental $|g\rangle$ et d'état excité $|e\rangle$ (Figure 2.16). Les nouvelles voies de désexcitation issues du couplage entre porteurs de charge et phonons impliquent toujours l'émission d'un photon optique. Aucune nouvelle voie de recombinaison non radiative de l'exciton n'est introduite. L'aire intégrée des raies, image de la force d'oscillateur, est donc conservée. Néanmoins, le couplage produit un déphasage, et en conséquence un élargissement des raies d'absorption et d'émission.

On peut comprendre ces mécanismes d'un point de vue qualitatif. La recombinaison radiative d'un exciton localisé a pour conséquence l'apparition d'une raie de PL parfaitement symétrique, Lorentzienne, dont la largeur est définie uniquement par les temps de vie et de cohérence du système. On parle de ZPL, pour *Zero Phonon Line*. L'introduction d'un couplage aux phonons fait apparaître de nouveaux processus faisant intervenir l'émission ou l'absorption d'un phonon (Figure 2.16). Par conservation de l'énergie, l'émission simultanée d'un phonon et d'un photon lors de la recombinaison de l'exciton entraîne une diminution de l'énergie du photon émis. Spectralement, on voit l'apparition d'une aile de phonon du côté rouge de la transition. Ce mécanisme peut intervenir pour une température arbitrairement basse et donc notamment pour les températures cryogéniques atteintes dans notre étude. Inversement, un photon de plus haute énergie peut être émis si un phonon est annihilé simultanément. Ce processus nécessite la présence préalable d'un bain de phonons dans la structure. L'aile de phonon du côté bleu correspondante est donc peu importante à faible température, et apparaît lorsque la température est augmentée. L'asymétrie de ces 2 mécanismes faisant intervenir les phonons se retrouve ainsi dans le spectre d'émission à basse température. L'intensité relative entre les 2 ailes dépend ainsi de l'occupation des modes thermiquement activés.

On peut vérifier quantitativement le caractère thermique de la symétrisation progressive des profils observée expérimentalement en évaluant le poids relatif des ailes autour de l'énergie E_{max} correspondant au maximum du profil. On définit le rapport $I_{+\epsilon}/I_{-\epsilon}$ où $I_{+\epsilon}$ (respectivement $I_{-\epsilon}$) correspond à l'intensité de PL à une énergie $E = E_{max}+\epsilon$ (resp. $E = E_{max} - \epsilon$) (Figure 2.14). L'aile bleue faisant intervenir l'annihilation d'un phonon, l'intensité $I_{+\epsilon}$ doit être proportionnelle à n_ϵ le nombre d'occupation du mode de phonon d'énergie ϵ. De la même manière, l'aile rouge impliquant la création d'un phonon, $I_{-\epsilon}$ doit être proportionnelle à $n_\epsilon + 1$. Du fait du caractère bosonique des phonons, on obtient $n_\epsilon = (\exp(\epsilon/k_BT)-1)^{-1}$ (statistique de Bose-Einstein) et ainsi une relation simple de type facteur de Boltzmann pour le rapport $I_{+\epsilon}/I_{-\epsilon} = n_\epsilon/(n_\epsilon + 1) = \exp(-\epsilon/k_BT)$.

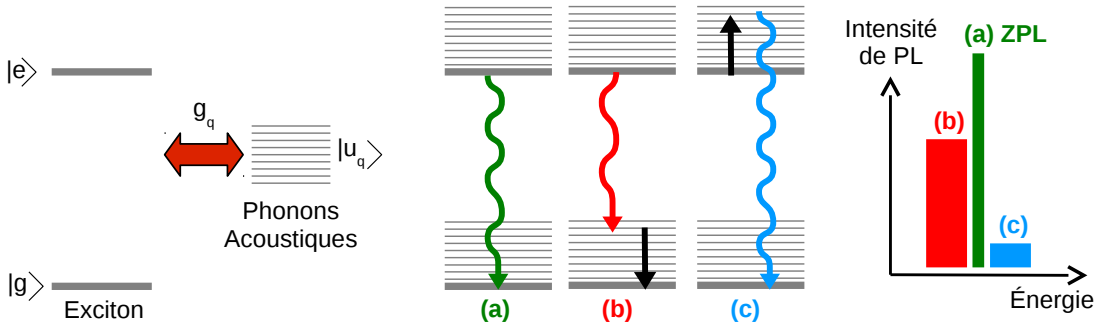


FIGURE 2.16 – Représentation schématique du couplage entre le système excitonique ($|e\rangle$, $|g\rangle$) et les phonon acoustiques ($|u_q\rangle$) produisant des états dits habillés. Les 3 mécanismes d'émission radiative impliquant respectivement (a) aucun, (b) la création, (c) l'annihilation d'un phonon sont responsables des composantes centrale, rouge et bleue du spectre de PL.

On peut introduire une température effective T_{eff} issue de cette relation qui peut être comparée à la température mesurée expérimentalement (Figure 2.17). Par construction, cette température effective peut être évaluée avec confiance uniquement pour T inférieur à quelques $\epsilon/k_B \sim 30$ K (le rapport $I_{+\epsilon}/I_{-\epsilon}$ proche de 1 pour $k_BT > \epsilon$ fait alors diverger les incertitudes). On obtient une bonne correspondance entre température expérimentale et température effective. Les valeurs légèrement supérieures de T_{eff} et notamment l'écart plus important pour les très faibles températures ($T \leq 10$ K) peut être expliqué par un chauffage local induit par l'excitation laser. On peut également remarquer que les processus impliquant plusieurs phonons ne sont pas pris en compte dans ces considérations simples, ce qui peut induire un écart entre température effective et température réelle. Le modèle introduit rigoureusement dans le paragraphe suivant mettra en jeu l'ensemble de ces processus.

Il est important de remarquer que cette relation reste valable en utilisant l'amplitude des pics secondaires symétriques pour le profil à raies multiples. Une telle corrélation n'apparaîtrait pas si la diffusion spectrale était à l'origine de ce profil singulier. En effet, selon cette interprétation, l'élargissement spectral serait provoqué par une fluctuation de l'environnement électrostatique du nanotube, piégeage/dépiégeage de charges par exemple, avec trois configurations privilégiées correspondant aux trois raies observées. La profondeur du puits de potentiel et l'effet Stark induit serait à l'origine des écarts en énergie et des amplitudes relatives des raies. Aucun processus physique simple ne permettrait d'expliquer les valeurs trouvées, en particulier ce comportement singulier en température des amplitudes relatives. Ce raisonnement confirme encore une fois qu'il s'agit vraisemblablement de la structuration d'un profil issu d'un émetteur unique.

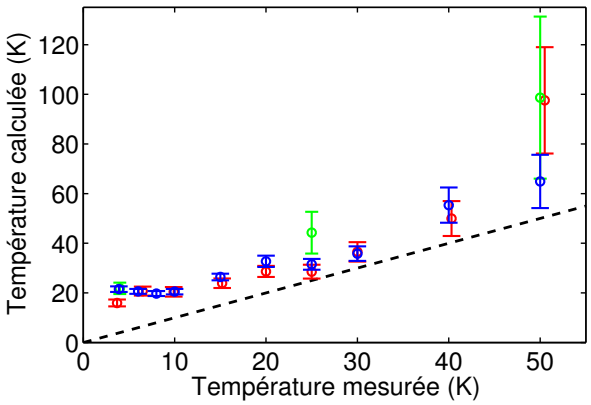


FIGURE 2.17 – Évolution en fonction de la température expérimentalement mesurée d'une température effective extraite des spectres (selon le code couleur adopté en Figure 2.14) en introduisant une loi de Boltzmann régissant les amplitudes relatives des ailes : $T_{eff} = \epsilon/k_B\, ln(I_{-\epsilon}/I_{+\epsilon})$, avec $\epsilon = 2{,}3$ meV.

2.3.2 Hamiltonien du système

L'Hamiltonien H du système complet, présenté en Figure 2.16, s'écrit de façon générale sous la forme :

$$H = \hbar\Omega|e\rangle\langle e| + \sum_{\vec{q}} \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q + |e\rangle\langle e| \sum_{\vec{q}} \hbar g_q (b_q + b_q^\dagger) \tag{2.2}$$

On reconnaît le terme décrivant le système excitonique à 2 niveaux $|e\rangle$ et $|g\rangle$ séparés par une énergie Ω. Le second terme correspond au bain de phonons et fait intervenir une somme sur l'ensemble des modes de vecteur d'onde noté $\vec{q}$, d'énergie $\hbar\omega_q$ et d'opérateurs création/annihilation b_q et $b_q^\dagger$. Enfin, le dernier terme s'identifie au couplage entre l'exciton et les phonons du milieu environnant. L'amplitude de l'interaction est définit par les éléments de matrice g_q dont nous alors déterminer l'expression analytique.

On s'intéresse ici uniquement aux phonons de faible énergie qui provoqueront un élargissement des raies inférieur à 10 meV. Les phonons optiques, d'énergie entre 160 et 200 meV dans les nanotubes de carbone, ne seront donc pas pris en compte dans la discussion. Seuls seront introduits les phonons acoustiques de faible vecteur d'onde. Le très fort contraste de vitesse du son entre le nanotube ($v_{nt} \simeq 2.10^4$ m/s) et le substrat ($v_{bulk} \simeq 3.10^3$ m/s) implique un fort contraste d'impédance acoustique entre les deux matériaux. Ainsi, une vibration dans le nanotube ne pourra transmettre son énergie au réseau d'une matrice environnante et restera confiné dans le milieu unidimensionnel. Le couplage introduit dans le modèle sera donc restreint aux phonons du tube uniquement. Dans cette géométrie, seulement 3 branches de phonons acoustiques peuvent être couplés aux porteurs de charge : les modes d'élongation, de torsion et de respiration radiale (Figure 2.18) [87, 88]. Le mode de respiration (RBM) possède une énergie non nulle à vecteur d'onde nul, de l'ordre de 35 à 45 meV pour les espèces chirales étudiées [52]. Il n'interviendra donc pas dans les considérations qui vont suivre. On peut néanmoins noter que les travaux de Galland *et al.* ont permis d'observer la réplique d'une raie de PL à plus basse énergie, dont l'intensité relative et l'écart en énergie sont compatibles avec

une réplique attribuée au mode de respiration [83]. Aucune structure de ce type n'a pu être néanmoins attribuée de façon univoque à une réplique RBM dans le cadre de notre mesure. Enfin, il a été montré que les deux autres modes présentent une dépendance en angle chiral complémentaire, ce qui permet de les combiner en une branche effective unidimensionnelle [88,89]. Celle-ci possède une dispersion linéaire dans la gamme d'énergie étudiée, telle que $\omega_q = v|q|$ avec $v = 2.10^4$ m/s sa vitesse identique pour l'ensemble des espèces chirales.

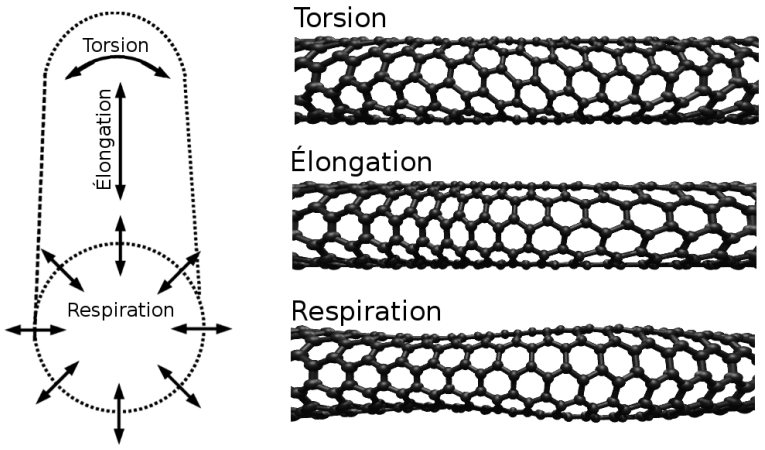


FIGURE 2.18 – Représentation schématique des différents modes de phonons acoustiques (élongation, torsion et respiration radiale) dans les nanotubes de carbone.

Le couplage entre les porteurs de charges et les phonons acoustiques se fait par le potentiel de déformation D [87,88]. Une déformation de la structure atomique, correspondant au phonon, modifie en effet le potentiel perçu par les porteurs de charges. Il n'existe pas de terme piézoélectrique de couplage du fait de la symétrie de la structure cristalline. On a ainsi la relation très générale entre le potentiel de couplage entre électrons et phonons acoustiques U_{e-ap} et l'écart à la position d'équilibre des atomes $\vec{u}$:

$$U_{e-ap} = D_e \, \vec{\nabla}.\vec{u} \tag{2.3}$$

Dans le cas des nanotubes de carbone, seuls les termes non diagonaux du potentiel de déformation dans la base des carbones A et B interviennent pour raison de symétrie [87]. Cette grandeur, très peu documentée dans la littérature, est estimée avec des modèles simples à une valeur $D_e \simeq 1{,}5$ ou 8 eV [86, 87]. On introduit au final le potentiel de déformation D entre l'exciton et les phonons acoustiques comme la différence des contributions liées à l'électron (D_e) et au trou (D_h), soit $D = D_e - D_h$.

D'autre part, on peut quantifier le déplacement $\vec{u}$ sous la forme :

$$\vec{u} = \sum_q \sqrt{\frac{\hbar}{2\rho\omega_q}} (b_q + b_q^\dagger) \, u_q \tag{2.4}$$

où $\rho = 1,7.10^{-15}$ kg/m est la masse linéique du nanotube, évaluée ici pour un tube de diamètre 0,8 nm et considérée indépendante de l'espèce chirale pour la faible gamme de

nanotubes étudiée. Les u_q composent une base orthonormée (telle que $\langle u_q|u_{q'}\rangle = \delta_{q,q'}$) de modes acoustiques de vecteur d'onde q.

La partie phonon de l'Hamiltonien de couplage exciton-phonon acoustique s'exprime :

$$\sum_q \hbar g_q (b_q + b_q^\dagger) = \langle \Psi | D\, \vec{\nabla}.\vec{u} | \Psi \rangle \tag{2.5}$$

où Ψ est la fonction d'onde de l'exciton. Celle-ci est normalisée telle que $\int \mathrm{d}z |\Psi(z)|^2 = 1$. Les éléments de matrice g_q de cet Hamiltonien peuvent donc être mis sous la forme suivante :

$$\hbar g_q = \sqrt{\frac{\hbar\omega_q}{2\rho L v^2}}\, F(\omega_q) \tag{2.6}$$

avec L la longueur du tube et où F est un facteur de forme défini par la relation :

$$F(\omega_q) = D\,\frac{v}{\omega_q}\,\sqrt{L}\,\langle \Psi | \vec{\nabla}.\vec{u_q} | \Psi \rangle \tag{2.7}$$

$$= D\,\frac{v}{\omega_q}\,\sqrt{L}\int \mathrm{d}z\, |\Psi(z)|^2\,\frac{\mathrm{d}\,u_q(z)}{\mathrm{d}z} \tag{2.8}$$

où z est la coordonnée linéique le long de l'axe du nanotube. Ce facteur de forme dépend donc directement de l'enveloppe de l'exciton, donc de son degré de localisation, et des modes de phonons accessibles pour le couplage.

Le spectre d'émission de luminescence peut-être obtenu en suivant la procédure décrite en détail dans les références [83,86]. La susceptibilité linéaire $\chi(t)$ est évaluée en réponse à une excitation impulsionnelle (distribution de Dirac δ) :

$$\chi(t \geq 0) \propto i\, e^{-i\bar{\Omega}t}\, e^{-t/T_2} \exp\left[\sum_q |g_q/\omega_q|^2 \left(e^{-i\omega_q t} - n_q(T)|e^{-i\omega_q t} - 1|^2 - 1\right)\right] \tag{2.9}$$

où $\bar{\Omega} = \Omega - \sum_q |g_q|^2/\omega_q$ est la fréquence de la transition, légèrement décalée par rapport à celle du système à deux niveaux Ω sans couplage aux phonons. On introduit le temps de cohérence T_2 qui prend en compte le déphasage induit par l'ensemble des autres mécanismes hormis les phonons. Celui-ci fixe ainsi une borne inférieure pour la largeur des structures du profil calculé avec le modèle. On retrouve également la dépendance en température introduite par le nombre d'occupation $n_q(T)$ (distribution de Bose-Einstein, paragraphe 2.3.1). On obtient ensuite le spectre d'absorption en évaluant la partie imaginaire de la transformée de Fourier de $\chi(t)$. Le profil d'émission correspond enfin à l'image miroir en énergie de ce spectre d'absorption.

Il est possible d'obtenir une forme analytique du facteur de forme si on considère des cas particuliers simples pour l'enveloppe de l'exciton et les modes de phonons. Les phonons acoustiques peuvent être modélisés par des ondes planes telles que $u_q(z) = \mathrm{e}^{iqz}/\sqrt{L}$. L'exciton localisé peut être défini par une fonction enveloppe de forme Gaussienne telle que $\Psi(z) = \pi^{-1/4}\sigma^{-1/2}\exp(-z^2/2\sigma^2)$. L'étendue spatiale de l'exciton est donnée par le facteur σ. Suivant ces 2 hypothèses, on obtient à partir de (2.8) un facteur de forme de référence :

$$F_0(\omega_q) = D \int \mathrm{d}z\, |\Psi(z)|^2\, \mathrm{e}^{iqz} \tag{2.10}$$

$$= D \exp[-(\omega_q \sigma/2v)^2] \tag{2.11}$$

On remarque que F_0 introduit une coupure pour les phonons d'énergie supérieure à une énergie typique donnée par $2\hbar v/\sigma$. Cette restriction sur les phonons pouvant se coupler à un exciton localisé sur une distance σ s'explique par la conservation de la quantité de mouvement lors de l'interaction. On comprend qu'un exciton délocalisé ($\sigma \to \infty$) ne présentera ainsi pas de couplage aux phonons acoustiques, et donc aucune aile spectrale correspondante. C'est dans ce cadre simple mais restreint qu'un très bon ajustement des raies larges exclusivement a été mis en évidence [83].

2.3.3 Unidimensionnalité des phonons

Comme évoqué précédemment, ce modèle a été également introduit pour décrire l'émission des boîtes quantiques de semiconducteurs [86]. Les spectres de PL obtenus expérimentalement dans ces systèmes apparaissent comme très fins et globalement symétriques (Figure 2.19) [90], en contraste avec les profils très asymétriques des nanotubes. Les raies sont définies principalement par les propriétés du système électronique à 2 niveaux équivalent. Les ailes de phonons introduites par le couplage ne représentent qu'une légère modification par rapport à la ZPL seule. Une boîte quantique consiste en un cristal de matériau semiconducteur de taille nanométrique au sein d'une matrice *bulk* d'un matériau semiconducteur de nature différente. Le puits de potentiel formé par la modification locale du gap électronique conduit au confinement tridimensionnel de l'exciton. Contrairement aux propriétés électroniques, les propriétés mécaniques et notamment la vitesse du son sont généralement très similaires pour les deux matériaux. Le confinement des phonons n'est donc pas possible et l'ensemble de la matrice est couplée mécaniquement à l'exciton. Les phonons mis en jeu sont donc tridimensionnels.

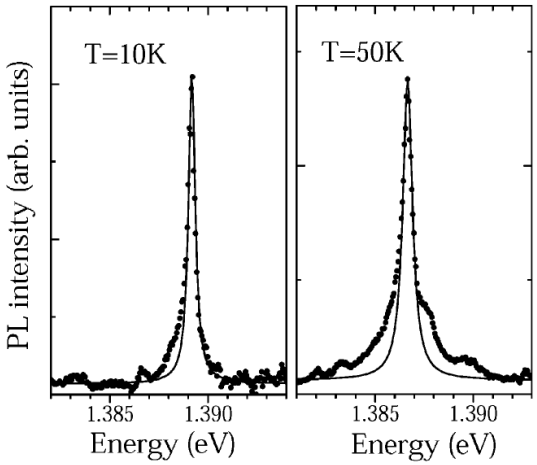


FIGURE 2.19 – Spectres de PL d'une boîte quantique InAs à différentes températures. Les données expérimentales (points) s'écartent d'une loi Lorentzienne (trait) du fait des ailes de phonons acoustiques asymétriques à basse température. Extrait de [90]

Pour mettre en évidence l'importance de la dimensionnalité *Dim* du bain de phonons dans le couplage exciton-phonon, on peut définir un rapport de branchement (*branching ratio*) *RB* évaluant le rapport entre les probabilités d'émission d'une paire photon-phonon et d'émission d'un photon seul. Dans la limite des faibles énergies, ce rapport

décrit l'amplitude relative de la ZPL par rapport aux ailes de phonons. Pour simplifier les calculs, on considère l'Hamiltonien (2.2) dans le cas d'un unique mode de phonon, de vecteur d'onde de norme q :

$$H' = \hbar\Omega|e\rangle\langle e| + \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q + \hbar g_q |e\rangle\langle e| \, (b_q + b_q^\dagger) \tag{2.12}$$

On introduit le facteur $\xi = g_q/\omega_q$ et l'opérateur de déplacement $D_\xi = \exp(\xi b_q^\dagger - \xi b_q)$. Celui-ci vérifie les relations : $D_\xi^\dagger = (D_\xi)^{-1}$, $D_\xi^\dagger b_q D_\xi = b_q + \xi$ et $D_\xi^\dagger b_q^\dagger D_\xi = b_q^\dagger + \xi$. On peut ainsi mettre l'Hamiltonien à un phonon H' sous la forme :

$$H' = \hbar\omega_q |g\rangle\langle g| \, b_q^\dagger b_q + |e\rangle\langle e| \, (\hbar\Omega + \hbar\omega_q D_\xi^\dagger b_q^\dagger b_q^\dagger D_\xi) - \hbar\omega_q \xi^2 \tag{2.13}$$

L'Hamiltonien est ici diagonalisé avec pour états propres les $|g, n_q\rangle$ et $D_\xi^\dagger|e, n_q\rangle$ où $n_q \in \mathbb{N}$ est le nombre de phonons de vecteur q. Ces états correspondent aux états habillés présentés en Figure 2.16. Ils sont couplés par l'opérateur dipolaire noté d qui agit exclusivement sur la partie électronique du système. Ainsi, la probabilité de transition optique entre deux états propres est directement proportionnelle à $|\langle g, n_q'| \, d \, D_\xi^\dagger |e, n_q\rangle|^2$. Le rapport de branchement s'exprime :

$$RB = \frac{\left|\langle 1|D_\xi^\dagger|0\rangle\right|^2}{\left|\langle 0|D_\xi^\dagger|0\rangle\right|^2} = \frac{\xi^2 \exp(|\xi|^2)}{\exp(|\xi|^2)} = \frac{g_q^2}{\omega_q^2} \tag{2.14}$$

Dans le cas des phonons acoustiques, les éléments de matrice g_q s'expriment de la même manière quelle que soit la dimensionnalité du système. D'après (2.6) et (2.11) , on obtient $g_q \propto \sqrt{\omega_q}$ quand $\omega_q \to 0$. Enfin, si on considère finalement l'ensemble des modes de phonon, le rapport RB doit être multiplié par la densité d'état du bain de phonons vérifiant l'évolution $DOS \propto \omega_q^{Dim-1}$. On obtient donc l'expression simple

$$RB \propto \omega_q^{Dim-2} \tag{2.15}$$

On comprend que le couplage disparaît pour les phonons acoustiques de très faible énergie dans le cas des boîtes quantiques ($Dim = 3$). L'allure de la ZPL est donc préservée et l'aile de phonon ne constitue qu'un léger piédestal (Figure 2.19). En revanche, le rapport diverge aux faibles énergies dans le cas des nanotubes de carbone ($Dim = 1$). La ZPL disparaît dans les ailes de phonons et on obtient une raie large et asymétrique, en accord avec les observations expérimentales (Figure 2.10).

Pour les nanotubes, le couplage aux phonons prédomine et détermine l'allure du profil au détriment des propriétés électroniques du système. Du point de vue d'applications où une grande pureté spectrale est indispensable (par exemple pour l'information quantique), ceci apparaît comme un effet néfaste. Néanmoins, ce couplage divergent démontre que le spectre de PL des tubes constitue une sonde originale et de grande sensibilité des phonons acoustiques de basse énergie, de l'ordre du meV.

2.3.4 Facteurs de forme expérimentaux

En admettant que le modèle de couplage aux phonons acoustiques introduit précédemment permet de décrire totalement les spectres de PL, il est possible d'extraire

numériquement le facteur de forme $F(\omega)$ correspondant à chacun des différents profils observés expérimentalement à basse température. L'opération mathématique associée étant réversible, on peut s'assurer de l'unicité de la correspondance entre spectre et facteur de forme. On notera toutefois que le bruit expérimental ne permet pas de faire cette inversion numériquement de manière convenable. La méthode numérique utilisée consiste en une itération de légères modifications aléatoires à partir d'une fonction initiale (constante dans notre cas) conduisant à une optimisation progressive de la correspondance entre spectre et facteur de forme. La procédure donne un résultat reproductible au bruit haute fréquence près (Figure 2.20).

Certaines grandeurs du modèle sont fixées arbitrairement lors de cette étape pour limiter les degrés de liberté (Équation (2.9)). Le temps de cohérence T_2, qui définit la largeur de la ZPL, est évalué de façon empirique à $T_2 = 2$ ps pour l'ensemble des spectres en considérant les structures les plus fines observées sur les spectres. L'influence de ce terme et une justification physique de la valeur choisie seront discutées au paragraphe 2.3.5. De la même manière, la température du bain de phonons est prise empiriquement à $T \simeq 15$ K en suivant le rapport d'intensité entre les ailes bleue et rouge (Figure 2.17).

La Figure 2.20 reprend les différents spectres typiques expérimentaux et présente les facteurs de forme extraits pour chacun. Dans le cas du profil large, on obtient un facteur de forme avec un maximum en $\hbar\omega = 0$ qui s'atténue progressivement sur une énergie d'une dizaine de meV (Figure 2.20e). Ce comportement s'ajuste parfaitement à la Gaussienne $F_0(\omega) = D\exp[-(\omega\sigma/2v)^2]$ prévue pour le cas simple d'un exciton localisé et de phonons unidimensionnels avec une dispersion linéaire. On peut ainsi extraire le potentiel de déformation $D = 14$ eV et l'extension spatiale de l'exciton $\sigma = 2{,}6$ nm. Ces valeurs sont en très bon accord avec celles obtenues dans [83].

Les autres facteurs de forme présentent une allure similaire pour des énergies supérieures à 3 meV (Figure 2.20f-h). Une même décroissance progressive est visible que l'on peut attribuer à la localisation de l'exciton. On peut ainsi ajuster le facteur de forme de référence F_0 sur un domaine restreint d'énergies supérieures à 3 meV. Un potentiel de déformation D compris entre 12 et 15 eV et une localisation de l'exciton sur une distance de 2,5 à 3 nm sont obtenus pour les différents spectres considérés. Ces valeurs apparaissent très similaires au cas précédent (Figure 2.20e). En revanche, on observe une très nette déviation au cas de référence pour les faibles énergies. Les facteurs de forme présentent une diminution nette de leur valeur à énergie nulle, jusqu'à une annulation quasi-totale dans le cas du spectre le plus fin (Figure 2.20b,f). Cette annulation compense la divergence du couplage 1D et permet de préserver la ZPL. Le pic fin, correspondant à la ZPL restaurée, est ainsi d'autant plus marqué que le facteur de forme s'approche de zéro pour les faibles énergies. Lorsque l'annulation est totale, le gap énergétique entre la ZPL et l'aile de phonon est défini par le domaine d'énergie $\hbar\omega_c$ où $F(\omega < \omega_c) = 0$. Expérimentalement sur les Figures 2.20b,f, une valeur $\hbar\omega_c = 1{,}2$ meV est mesurée, légèrement supérieure à la largeur de la raie centrale fine, de l'ordre de 0,65 meV. Une séparation entre la ZPL et l'aile de phonon est donc obtenue.

Le facteur de forme peut également présenter une résonance pour une énergie donnée $\hbar\omega_r = 2{,}3$ meV (Figure 2.20h). Ce cas particulier explique la présence de 2 raies supplémentaires symétriquement distribuées autour de la ZPL. L'écart entre le pic central et les pics secondaires correspond à l'énergie de la résonance dans le facteur de forme.

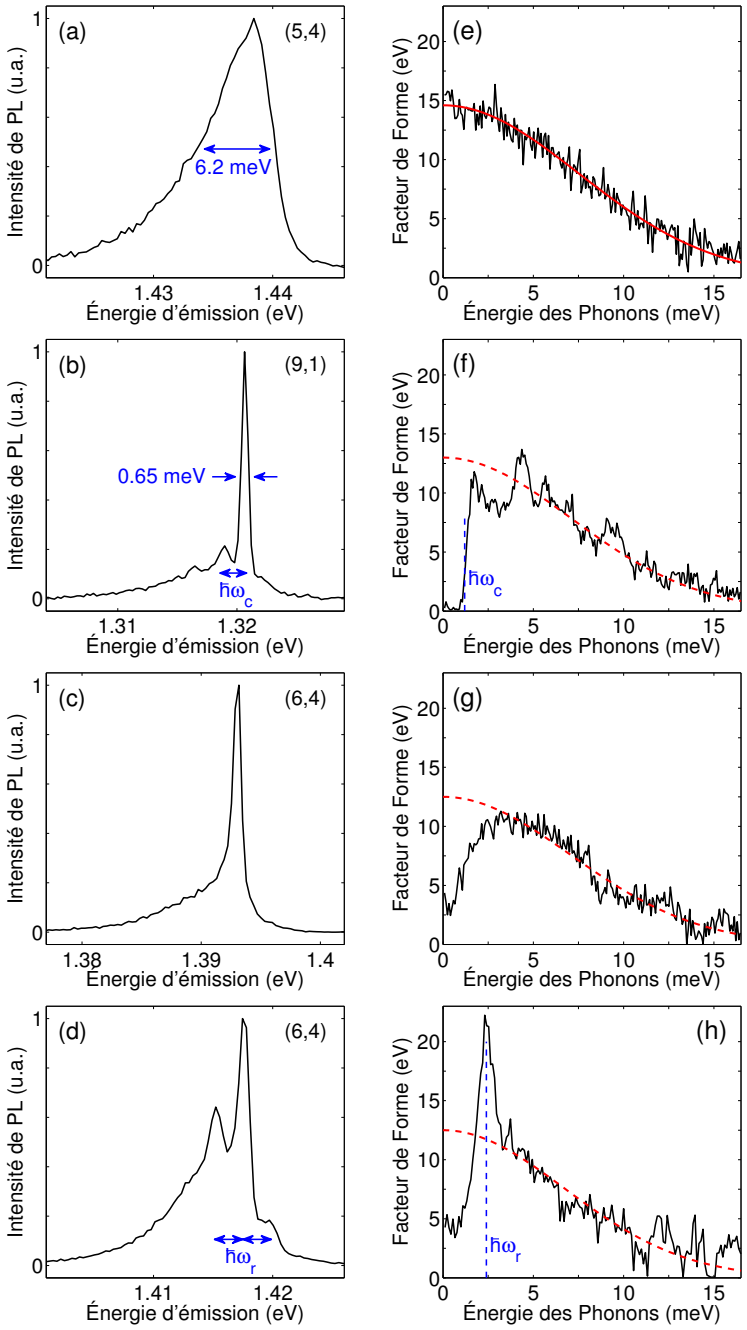


FIGURE 2.20 – (a-d) Spectres de PL expérimentaux pour quatre nanotubes de carbone différents, présentant des profils spectraux typiques. L'espèce chirale supposée est indiquée. (e-h) Facteurs de forme extraits des spectres expérimentaux respectifs. Un ajustement avec la fonction de référence F_0 est proposé (rouge). Les énergies caractéristiques $\hbar\omega_c$ et $\hbar\omega_r$ des structurations du profil et du facteur de forme sont indiquées.

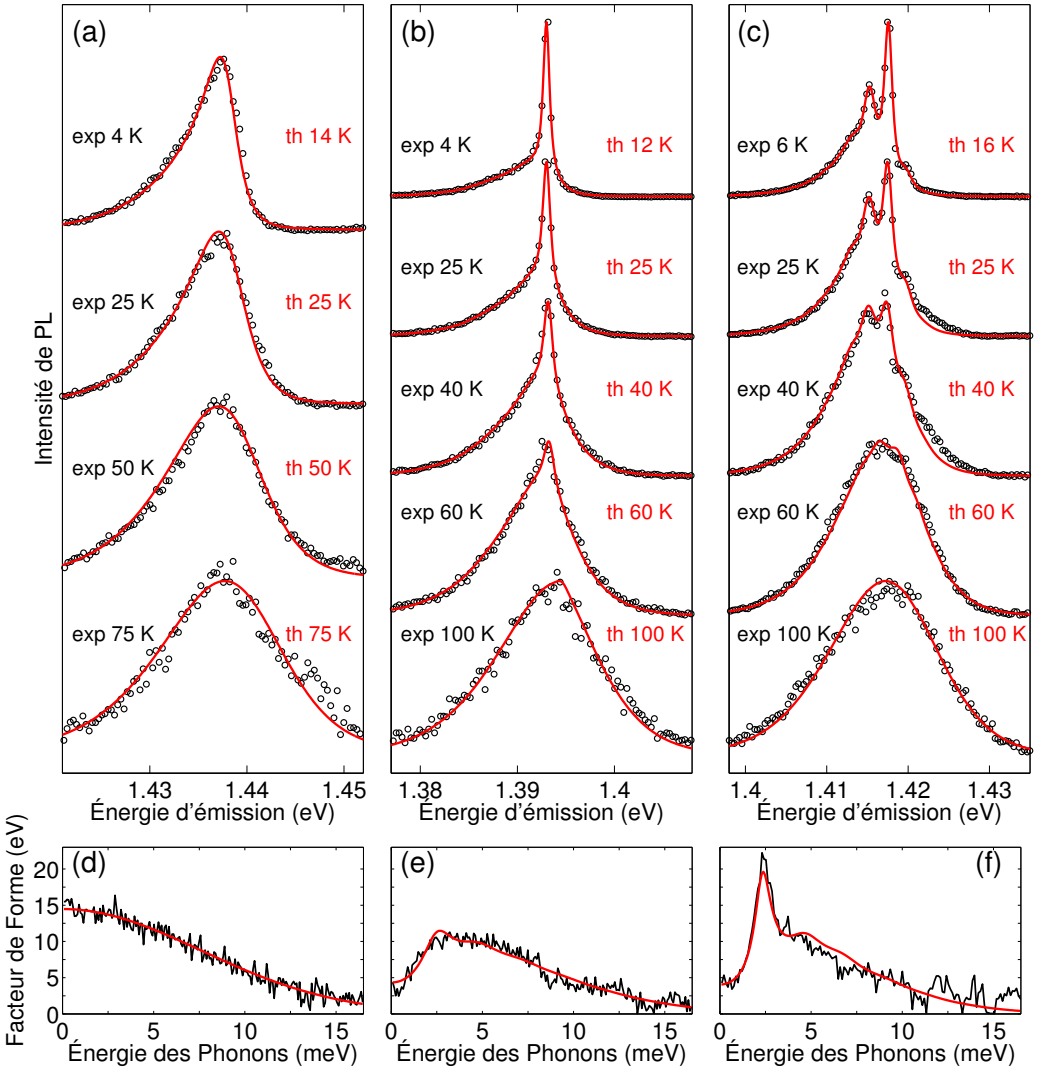


FIGURE 2.21 – (a-b) Évolution en température des spectres expérimentaux (noir) et issus du modèle (rouge), pour 3 nanotubes différents. Les spectres théoriques sont obtenus en fixant un facteur de forme modèle (d-f, rouge) correspondant au facteur de forme expérimental extrait du spectre à la plus basse température (d-f, noir) pour chaque spectre. La température du modèle est le seul paramètre ajusté ensuite et est indiquée sur la figure.

L'étude s'est pour l'instant portée exclusivement sur les spectres à basse température, où la composante bleue des ailes de phonon est minoritaire. Il est possible d'évaluer numériquement l'évolution de chaque profil en fonction de la température pour vérifier la validité du modèle. On note que le spectre le plus fin (Figure 2.20) n'est pas traité par manque de données expérimentales en fonction de la température. On définit en premier lieu un facteur de forme analytique correspondant à chacun des facteurs de forme extraits des spectres expérimentaux (Figure 2.21d-f). Cette étape permet de s'affranchir du bruit qui limiterait une évaluation correcte du spectre final. Ce facteur de forme fixé, l'ensemble des spectres correspondant aux différentes températures est ajusté en laissant la température comme unique paramètre variable. Néanmoins, l'effet du peuplement thermique du bain de phonons sur les spectres est particulièrement bien reproduit par notre modèle pour les 3 grands types de profil (Figure 2.21). Les températures théoriques introduites dans le modèle correspondent précisément aux températures mesurées physiquement. Cette correspondance est en meilleur accord que l'évaluation simple des amplitudes relatives par un facteur de Boltzmann (Figure 2.17) car le modèle prend en compte l'ensemble des processus à plusieurs phonons. Ce résultat confirme de façon remarquable notre interprétation des profils en terme d'ailes de phonons.

L'ensemble des profils expérimentaux de PL de notre étude peut ainsi être interprété en considérant un couplage simple de l'exciton photo-créé avec les phonons acoustiques du nanotube et en introduisant une modification du couplage avec les phonons de faible énergie. L'origine physique de ces altérations du facteur de forme sera discutée au paragraphe 2.4.

2.3.5 Temps de cohérence

Dans un souci d'unification, on peut s'interroger sur la possibilité de reproduire à l'aide de notre modèle les raies très fines obtenues sur nanotubes suspendus (Figure 2.9b). La finesse spectrale observée n'est plus compatible avec la valeur de temps de cohérence $T_2 = 2$ ps fixée empiriquement dans notre modèle, qui donne une borne inférieure à la largeur des structures du profil. En considérant les faibles largeur de raies observées, il faut réévaluer ce temps à $T_2 = 100$ ps pour les tubes suspendus, soit une valeur 2 ordres de grandeur plus grande que celle des tubes en micelle déposés sur substrat [68]. L'environnement bien mieux contrôlé et dépourvu de charges parasites dans le cas suspendu serait à l'origine de l'augmentation du temps de cohérence. Cette considération est à mettre en regard avec l'augmentation de 2 ordres de grandeur du temps de vie, passant de ~ 30 ps à ~ 5 ns [68,69] entre nanotubes déposés et suspendus.

On peut noter que l'évaluation de la largueur des raies de PL ne donne en général pas une information complète sur le temps de cohérence réel du système électronique. La diffusion spectrale a en effet tendance à provoquer un élargissement des profils. Cependant, différents groupes ont évalué expérimentalement T_2 à l'aide de méthodes directes. Le temps de cohérence évalué sur des ensembles de nanotubes par mélange à 4 ondes résolu en temps est de quelques centaines de femtosecondes et dépend nettement de l'environnement des nanotubes [91,92]. Une étude du T_2 sur tube unique par interférométrie de Michelson a permis d'évaluer un temps de l'ordre de la picoseconde pour des nanotubes dans une matrice de polymère [69]. Cette mesure sur des échantillons similaires à ceux utilisés dans notre étude est en bon accord avec notre estimation obtenue directement

à partir de la largeur des raies de PL les plus fines. Ce résultat semble confirmer notre hypothèse d'une faible influence sur les largeurs de raie d'une éventuelle diffusion spectrale aux faibles échelles de temps. La suppression de ces fluctuations rapides pour les tubes suspendus est également confirmée dans la référence [69].

Les Figures 2.22(a,c) présentent l'influence du changement du temps de cohérence T_2 dans notre modèle pour le cas d'une raie large, où le facteur de forme correspond au cas de référence $F_0(\omega)$. La ZPL étant absorbée dans les ailes de phonons, le profil global est très peu sensible aux variations des propriétés du système électronique, et en particulier au temps de cohérence. Il n'apparaît pas possible de reproduire un spectre expérimental fin dans ce cadre.

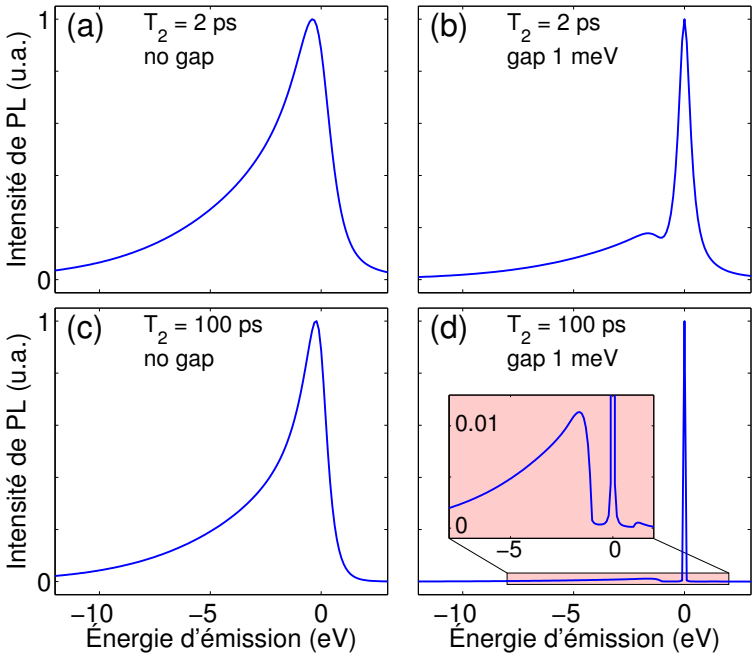


FIGURE 2.22 – Spectres de PL évalués numériquement en variant le temps de cohérence $T_2 = 2$ ps (a,b) ou 100 ps (c,d) ainsi que la présence d'une annulation du facteur de forme pour les basses énergies ($< \hbar\omega_c = 1$ meV). Les autres paramètres sont inchangés, tels que $T = 5$ K, $D = 13$ eV et $\sigma = 3$ nm.

En revanche, on peut considérer un facteur de forme présentant une annulation sur un domaine d'énergie de 1 meV similaire au cas précédemment décrit en Figure 2.20f. Le spectre correspondant évalué numériquement présente une dépendance nette avec le temps de cohérence (Figure 2.22b,d). En effet, l'aire totale de la raie reste constante, traduisant la force d'oscillateur de la transition optique. Lorsque la raie est scindée en deux composantes distinctes spectralement, la ZPL et l'aile de phonon, celles-ci sont également d'aire constante individuellement. Comme $1/T_2$ définit la largeur de la ZPL, son amplitude est directement proportionnelle à T_2. En revanche, l'allure et donc l'amplitude de l'aile de phonon demeure globalement insensible aux variations de T_2. Avec les paramètres choisis, le rapport relatif d'amplitude entre la raie centrale et les ailes atteint 2 ordres de grandeur. Expérimentalement, si l'aile de phonon peut

légèrement émerger sur certains spectres (Figure 2.9b), elle est dans la plupart des cas noyée dans le bruit de mesure. En effet, un rapport signal sur bruit de 100, qui est déjà excellent pour des mesures sur tube unique, reste insuffisant pour distinguer nettement les ailes de phonons du fait de leur faible poids relatif en amplitude.

Au final, une modification naturelle d'un des paramètres de notre modèle, le temps de cohérence T_2, permet d'unifier l'interprétation des spectres très fins de tubes suspendus avec ceux des tubes en micelle. La nécessité d'une d'altération du facteur de forme pour les phonons de faible énergie est également mis en évidence.

2.4 Confinement des phonons acoustiques

2.4.1 Localisation de l'exciton et altération des phonons

La modification du facteur de forme du couplage exciton-phonon permet d'expliquer la grande multiplicité des profils de PL rencontrés. Ce facteur dépend principalement de 2 paramètres : la fonction d'onde de l'exciton et les modes de phonons accessibles (Équation 2.8). Le cas de référence F_0, ajustant exclusivement les raies larges, correspond à un exciton localisé de forme Gaussienne et à des phonons acoustiques sous forme d'ondes planes. Un de ces paramètres doit être modifié pour obtenir les autres profils, et notamment la séparation entre ZPL et les ailes de phonons.

Si on conserve des phonons acoustiques délocalisés sous forme d'ondes planes, on obtient la relation générale (2.10) :

$$F(q) = D \int \mathrm{d}z \, |\Psi(z)|^2 \, \mathrm{e}^{iqz} \tag{2.16}$$

Une variation, même profonde, de la fonction d'onde Ψ de l'exciton ne permet pas d'introduire les modifications nécessaires sur le facteur de forme pour reproduire les allures extraites des spectres expérimentaux. En effet, on observe une relation de type transformée de Fourier entre l'enveloppe de l'exciton et le facteur de forme. Un exciton spatialement localisé implique ainsi que $F(\omega = 0) = D$ quelle que soit son enveloppe. Ce maximum atteint à énergie nulle contraint la fusion de la ZPL dans l'aile de phonons, du fait de la divergence du rapport de branchement (paragraphe 2.3.3). Au contraire, un exciton délocalisé restaure la ZPL mais supprime totalement le couplage aux phonons. On peut voir simplement cette conséquence en considérant l'énergie de coupure $2\hbar v/\sigma$ du cas de référence F_0 lorsque l'on fait tendre σ vers l'infini. Ces comportements antagonistes apparaissent incompatibles avec la présence simultanée de la raie électronique et d'ailes de phonons marquées. Au final, les caractéristiques de l'enveloppe de l'exciton influe principalement sur la décroissance à haute énergie du facteur de forme.

L'observation d'ailes de phonon rend donc nécessaire de considérer un exciton localisé pour conserver le couplage aux phonons acoustiques. Cette conclusion est à mettre en regard du large faisceau d'indices expérimentaux plaidant pour une localisation de l'émission de la PL. Les différents arguments ont déjà été discutées notamment au paragraphe 2.1.2. On peut noter que la référence [68] développe de nombreux arguments pour conclure à la persistance d'une localisation des excitons émetteurs dans le cas des

nanotubes suspendus. Notre modèle s'appuie sur l'ensemble de ces résultats et son bon accord avec les profils expérimentaux conforte encore cette hypothèse de localisation. Un profil Gaussien d'extension spatiale σ pour l'enveloppe de l'exciton sera donc conservée dans la suite de la discussion.

En définitive, si l'on revient à l'expression du facteur de forme (Équation 2.8), il apparaît qu'une modification des phonons semble être la source de la variété des spectres de PL. Plus précisément, une modification des modes de phonons acoustiques de basse énergie (< 3 meV) accessibles pour le couplage permettrait d'expliquer la déviation des facteurs de forme expérimentaux par rapport au cas de référence F_0. La sensibilité des propriétés mécaniques des nanotubes à des défauts structuraux ou aux variations de l'environnement proche est bien connue. Elle provient essentiellement du fait que le nanotubes sont constitués exclusivement, contrairement aux matériaux *bulk*, d'une monocouche atomique, soit uniquement d'atomes de surface. La présence de défauts locaux à proximité de la position de localisation de l'exciton expliquerait l'altération des modes de phonons de basse énergie observée. L'origine physique de ces défauts va être discutée dans le paragraphe suivant.

On peut interpréter qualitativement les différents facteurs de forme observés à l'aide de considérations simples, invoquant l'atténuation ou l'exaltation de modes spécifiques de phonons. Si localement un gap de phonon est introduit, aucun mode de faible énergie n'est accessible pour permettre l'émission simultanée d'une paire photon/phonon. Seule une recombinaison purement électronique est autorisée donnant lieu à une raie centrale fine. L'aile de phonon n'apparaît que pour des phonons d'énergie supérieure au gap acoustique, et donc avec ce même écart d'énergie sur le profil spectral. De la même manière, si il existe une résonance pour un mode spécifique de phonon, une réplique de la ZPL doit apparaître avec un écart d'énergie correspondant à celle du phonon dont le couplage est exalté. Un spectre de raies multiples en serait donc la conséquence. Un mode résonant pourrait être l'expression d'un confinement à petite échelle des phonons acoustiques. Une altération des modes de phonons accessibles au couplage se reporte donc directement sur le facteur de forme et donc sur le spectre de PL. Dans le paragraphe 2.4.3, un modèle simple permettra de décrire quantitativement les configurations microscopiques menant aux différents cas.

2.4.2 Origine physique

Pour les nanotubes en micelle étudiés ici, la localisation de l'exciton est généralement attribuée à un puits de potentiel électrostatique. Les nombreuses allures spectrales observées illustrent la variété des configurations microscopiques menant à une altération différente des phonons de basse énergie. En particulier, il semble qu'il n'existe pas de corrélations entre l'origine physique de la localisation de l'exciton et celle du confinement des phonons acoustiques. Plusieurs hypothèses permettant d'introduire une altération locale des propriétés mécaniques du nanotube vont être discutées.

Sur nos échantillons, les nanotubes sont solubilisés à l'aide de micelles puis déposés sur un substrat. Les images AFM montrent que les tubes, bien qu'isolés les uns des autres, restent en présence de nombreux autres objets, tels que les surfactants ou tout simplement le substrat. Il paraît intuitif d'étudier l'effet d'un couplage mécanique, même très léger, entre le nanotube et une structure fixe avec laquelle il serait en contact. Cette

configuration a été modélisée par Savin *et al.* [93]. L'ensemble des déplacements des atomes de coordonnées (x, y, z) de la structure cristalline du nanotube sont considérés explicitement et un potentiel élastique $U = K(x^2 + y^2 + z^2)/2$ est ajouté à l'équation du mouvement pour un nombre restreint d'atomes. Sur les portions où le contact est appliqué, un gap dans la densité d'état des phonons acoustiques est obtenu. Ce résultat peut être interprété en considérant que le contact mécanique bloque la propagation des phonons de plus basse énergie. La gamme d'annulation de la densité d'état s'étend jusqu'à une énergie $\hbar\omega_c$ vérifiant $\omega_c^2 = K/\rho a$ avec $a = 0{,}246$ nm la norme des vecteurs de la base du graphène. Selon cette interprétation, le gap de 1,2 meV rencontré pour le spectre en Figure 2.20(b,f) peut être exprimé sous forme d'une raideur de contact K, de l'ordre de 1 N/m. Cette valeur est caractéristique des liaisons non-covalentes, de type Van der Waals [93]. On note qu'elle apparaît plus faible d'environ un ordre de grandeur par rapport aux énergies de liaisons entre 2 nanotubes (menant à la formation de fagots), qui sont de l'ordre de plusieurs dizaines de meV/Å [94]. Les effets observés expérimentalement sont ainsi parfaitement compatibles avec un couplage mécanique léger entre le nanotube émetteur et les nano-objets environnants.

Dans le cas des nanotubes suspendus, notre modèle implique la nécessité d'une extinction des phonons de basse énergie pour obtenir la finesse des raies observées expérimentalement. En conservant l'hypothèse d'un couplage mécanique, ce gap de phonon pourrait provenir, du fait de l'absence de substrat et de surfactant, d'un contact avec des résidus de carbone amorphe liés à la croissance, ou à différentes molécules adsorbées à la surface du nanotube. Les différents types de défauts structuraux intrinsèques observés sur les tubes (lacune, substitution ou défauts topologiques) peuvent également introduire une possible altération locale des phonons. L'omniprésence des raies fines suggère ici une corrélation entre la localisation de l'exciton et celle du défaut. L'environnement bien mieux contrôlé peut expliquer que le potentiel de confinement de l'exciton soit gouverné par ce type de défauts en l'absence de charges environnantes. Un des défauts énoncés précédemment serait ainsi à l'origine à la fois de l'altération locale des phonons et de la localisation de l'exciton, induisant l'émission d'une raie de PL systématiquement fine. Toutefois, l'influence des défauts intrinsèques et extrinsèques sur la recombinaison radiative de l'exciton n'est pas encore totalement comprise. Bien que souvent considérés comme des centres locaux d'extinction de la PL [10,61,73], des études récentes montrent que certains types de défaut exaltent au contraire le signal de PL [63,71,72,95]. On peut également remarquer que des calculs *ab initio* semblent indiquer que certains défauts topologiques introduisent un déphasage important, avec un T_2 inférieur à la picoseconde et donc incompatible avec les observations expérimentales [96].

Enfin, une autre hypothèse ferait intervenir le phénomène d'autopiégeage (*self-trapping*). Dans ce cas, du fait d'un fort couplage électron-phonon, les porteurs de charge induisent une déformation conséquente du réseau cristallin qui mène à l'apparition d'un puits de potentiel piégeant les charges elles-même. Ce mécanisme est observé généralement dans les chaînes moléculaires d'oligomères et de polymères conjugués [97, 98]. La géométrie unidimensionnelle a en effet tendance à exalter ces effets de couplage. Il se manifeste par l'apparition d'un niveau électronique localisé, entre les niveaux HOMO et LUMO. On introduit parfois la notion de polaron, quasi-particule constituée du mélange d'un électron et de la déformation induite du réseau. Le cas général unidimensionnel a été modélisé par Shaw *et al.* [99]. Dans ces travaux, l'intensité du couplage électron-

phonon est défini par un facteur sans dimension α, directement relié au potentiel de déformation : $\alpha = D^2/(8\pi\hbar\rho v^3)$. Le couplage fort, nécessaire à l'apparition du polaron et à la base du développement théorique de la référence [99], est vérifié si $4\pi\alpha >> 1$. À partir des grandeurs évaluées précédemment, une valeur $4\pi\alpha \simeq 2$ est obtenu pour les nanotubes et ne permet pas de s'assurer de la totale validité des résultats discutés. Il apparaît néanmoins intéressant de comparer les conclusions de ces travaux avec nos observations. Le phénomène d'autopiégeage permet en effet d'introduire un mécanisme naturel de localisation de l'exciton et d'altération des phonons. De plus, la modification locale de la densité de phonons acoustiques se fait sur une échelle d'énergie de l'ordre de $4\pi\alpha m^* v^2 \simeq 1$ meV. On introduit ici la masse effective de l'exciton $m^* \simeq 0{,}2 m_e$ où $m_e = 9{,}1.10^{-31}$ kg est la masse de l'électron. Les ordres de grandeur sont en bon accord avec nos observations et il apparaîtrait intéressant de creuser plus en détail cette interprétation. Un développement théorique du modèle dans le cas intermédiaire d'intensité de couplage ($4\pi\alpha \simeq 1$), où certaines approximations ne sont plus valables, dépasse le cadre de ce travail.

2.4.3 Barrière acoustique

Sans préjuger de l'origine physique de l'altération des propriétés mécaniques discutée précédemment, un modèle simple de barrières acoustiques localisées spatialement va être développé. Celles-ci vont bloquer la propagation des phonons acoustiques sur des portions définies le long du nanotube. Par analogie avec les hétérostructures de semiconducteurs et l'ingénierie des bandes de conduction/valence électroniques, on comprend que différentes configurations spatiales pour ces barrières introduiront une altération de la densité d'état locale des phonons. En particulier, on peut faire apparaître une suppression ou une exaltation de certains modes spécifiques.

Un nanotube est modélisé en première approximation par une chaîne unidimensionnelle (axe de coordonnée z) de masses et de ressorts identiques. Une barrière acoustique de hauteur $\hbar\omega_b(z)$ variable le long de l'axe du tube est introduite. Dans cet exercice classique, on obtient en passant à la limite continue que les modes propres de déformation u_q doivent vérifier la relation :

$$-\omega_q^2 u_q(z) = v^2 \frac{\mathrm{d}^2 u_q(z)}{\mathrm{d}z^2} - \omega_b^2(z) u_q(z) \tag{2.17}$$

Les modes propres u_q et les fréquences propres correspondantes ω_q proviennent de la longueur finie du nanotube prise à $L = 1$ μm pour la résolution numérique. Dans le cas où aucun contact n'est présent ($\omega_b(z) = 0$), on retrouve bien les solutions simples de modes sous forme d'ondes planes $u_q(z) = \mathrm{e}^{iqz}/\sqrt{L}$. On peut remarquer que le terme lié à la barrière acoustique est équivalent à une force de rappel de la forme $F = -K(z)z$ telle que $\omega_b(z)^2 = K(z)/\rho a$ [93]. Après normalisation des modes solutions de l'équation (2.17), un facteur de forme théorique $F(\omega)$ peut être évalué.

Différents systèmes modèles ont été étudiés. Ces configurations microscopiques simples conduisent notamment à des expressions analytiques pour les facteurs de forme. On prend ainsi une structure de barrières symétriques autour de l'exciton, situé à l'origine de l'axe (Oz) (Figure 2.23i-l). La hauteur de barrière ne peut prendre que 2 valeurs, soit nulle ($\omega_b(z) = 0$) soit $\omega_b(z) = \omega_c$. Cette étude ne cherche ainsi pas à donner une

image précise et univoque de la configuration microscopique du nanotube. Elle permet néanmoins d'évaluer les grandeurs physiques permettant d'expliquer les 4 cas typiques déjà présentés (Figure 2.23a-d). Un raffinement de l'évolution de la hauteur de barrière acoustique $\omega_b(z)$ permettrait par exemple un meilleur ajustement des facteurs de forme.

Les $F(\omega)$ obtenus avec ce modèle simple sont ajustés aux facteurs de forme extraits des données expérimentale (Figure 2.23e-h). Les paramètres donnant les meilleurs ajustements sont regroupés dans la Table 2.1. Comme anticipé au paragraphe 2.3.4, les potentiels de déformation D et les extensions de l'enveloppe de l'exciton σ sont similaires pour l'ensemble des cas. Les variations entre les différents spectres s'expliquent alors principalement par la taille et la position relative entre l'exciton et la(les) barrière(s).

Figure	2.23 (i)	(j)	(k)	(l)	2.24 (a)	(b)	(c)	(d)
D [eV]	14	12	12	15	13	14	11	12
σ [nm]	2,4	2,4	2,6	3,0	2,5	2,5	3,2	3
$\hbar\omega_c$ [meV]	-	1,1	1,3	1,9	1,5	1,5	1,5	1,5
l [nm]	-	-	34	8	30	24	16	10
d [nm]	-	-	-	20	-	-	-	-

TABLE 2.1 – Paramètres de configuration des barrières acoustiques donnant le meilleur ajustement des données expérimentales (Figures 2.23 et 2.24). Les formules analytiques utilisées sont présentées dans le texte.

Le cas le plus simple, où il n'y a pas de barrière, a déjà été évoqué précédemment. Les phonons non perturbés produisent un facteur de forme Gaussien :

$$F_0(\omega) = D \exp\left[-\left(\frac{\omega\sigma}{2v}\right)^2\right] \tag{2.18}$$

qui correspond parfaitement à un profil de PL large (Figure 2.23a).

Une barrière de hauteur $\hbar\omega_c$ sur la longueur totale L du nanotube peut être introduite. On obtient alors un facteur de forme :

$$F_\infty(\omega) = F_0(\tilde{\omega})\frac{Re[\tilde{\omega}]}{\omega} \tag{2.19}$$

où $\tilde{\omega}$ est un nombre complexe donné par $\tilde{\omega} = \sqrt{\omega^2 - \omega_c^2}$. On observe que ce facteur de forme présente une annulation stricte pour $\omega < \omega_c$ (Figure 2.23f). La totalité des modes de phonon de basse énergie sont supprimés : un gap de phonon a été ouvert. Cette configuration correspond logiquement à celle où l'aile de phonon est séparée et la ZPL restaurée. L'ajustement numérique permet de retrouver $\hbar\omega_c = 1{,}1$ meV correspondant à la séparation en énergie de la raie centrale et de l'aile de phonon.

La barrière acoustique peut être prise de longueur finie l. Dans le cas où l'exciton est beaucoup moins étendu que la barrière ($L >> l >> \sigma$), on obtient :

$$F_l(\omega) \approx F_0(\tilde{\omega})\left(1 + \frac{\omega_c^2 sin^2(l\tilde{\omega}/2v)}{\tilde{\omega}^2}\right)^{-1/2} \tag{2.20}$$

Contrairement au cas infini, on observe que $F_l(\omega = 0) \approx 1/\cosh(l\omega_c/2v) \neq 0$ (Figure 2.23g). Ce résultat correspond au fait que les phonons ne sont pas totalement

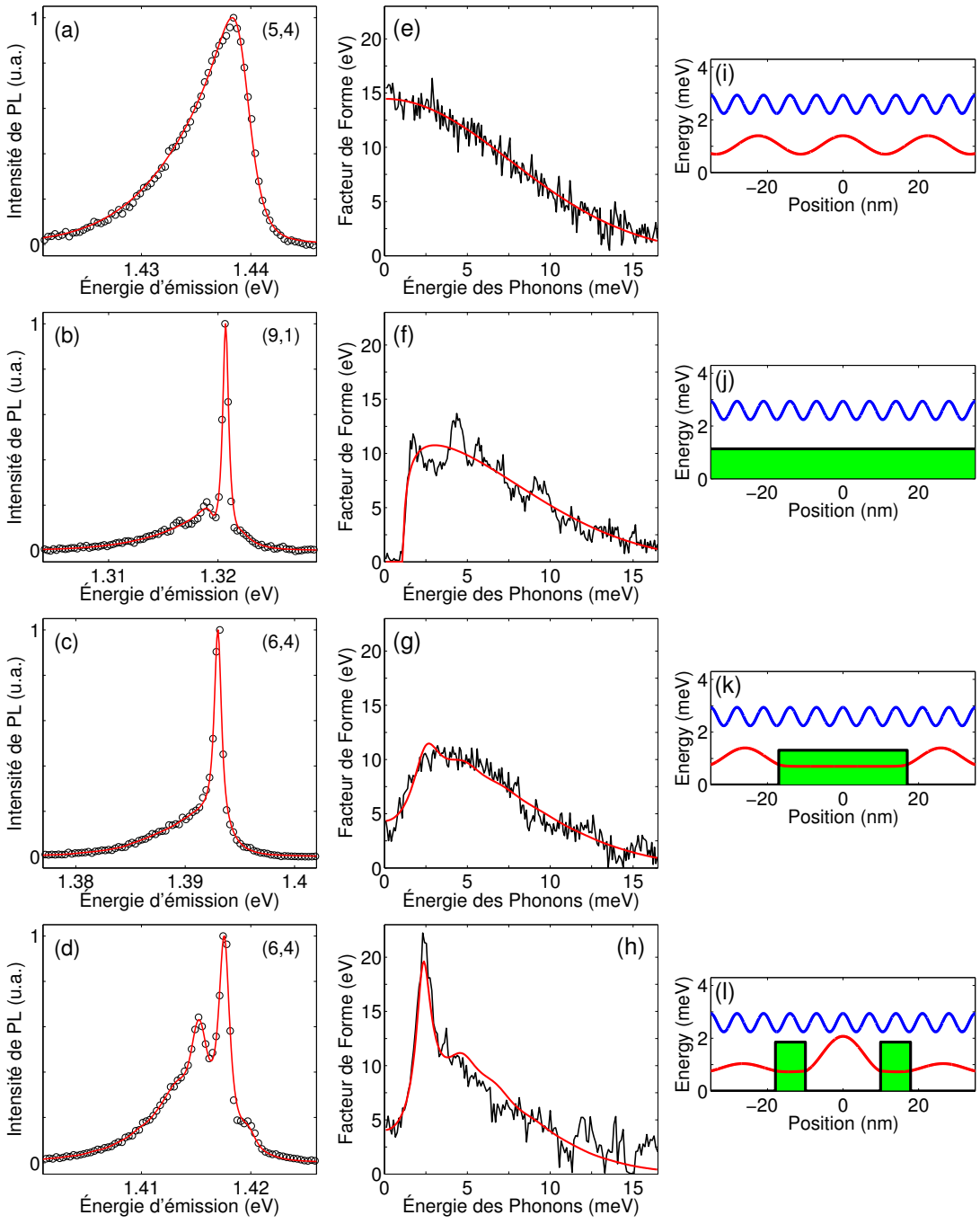


FIGURE 2.23 – Ajustement par le modèle de barrières acoustiques des différents spectres (a-d) et facteurs de forme (e-h) expérimentaux issus de la Figure 2.20. Les données expérimentaux sont présentées en noir et l'ajustement correspondant en rouge. (i-l) Représentation schématique de deux modes de phonon pris pour des énergies de 1 meV (rouge) et 2,5 meV (bleu) altérés par les configurations microscopiques spécifiques des barrières acoustiques (vert). L'exciton est situé en $z = 0$.

supprimés au centre d'une barrière de taille finie. En effet, pour les énergies inférieures à $\hbar\omega_c$, l'amplitude des modes phonons à l'intérieur de la barrière décroit de façon exponentielle ($\sim \exp[-z\sqrt{\omega_c^2 - \omega_c}/v]$) sous la forme d'une onde évanescente. Ce cas intermédiaire s'identifie ainsi à l'ensemble des spectres de largeur et de forme intermédiaires entre les 2 cas extrêmes précédents. Pour celui de la Figure 2.23c, on obtient une barrière de taille $l = 34$ nm. D'autres spectres peuvent être reproduits avec des paramètres D, σ et ω_c similaires et en modifiant principalement la taille l de la barrière (Figure 2.24, Table 2.1) Cette taille diminue progressivement avec l'augmentation de la largeur des raies proche du maximum. Contrairement aux autres exemples, le relativement plus faible rapport signal sur bruit implique que d'autres jeux de paramètres permettent d'ajuster convenablement ces spectres.

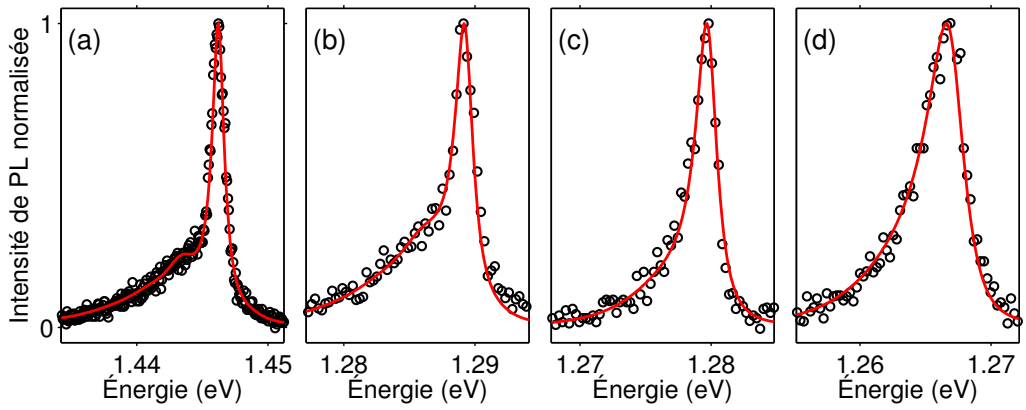


FIGURE 2.24 – Spectres expérimentaux (cercles noirs) de PL de quatre nanotubes différents reproduits par le modèle de barrière acoustique unique (trait rouge) avec les paramètres indiqués en Table 2.1.

Un autre cas modèle peut enfin être envisagé : celui où l'exciton est situé au centre de 2 barrières symétriques, de taille l et séparées par une distance d, constituant un résonateur mécanique. Dans l'approximation où cette séparation est grande devant la taille de l'exciton ($L >> d >> \sigma$), on obtient :

$$F_{d,l}(\omega) \approx F_0(\tilde{\omega}) \left(\left| \cos\alpha \sin\beta + \frac{\omega}{\tilde{\omega}} \cos\beta \sin\alpha \right|^2 + \left| \cos\beta \cos\alpha - \frac{\tilde{\omega}}{\omega} \sin\beta \sin\alpha \right|^2 \right)^{-1/2} \tag{2.21}$$

où les variables α et β correspondent respectivement à $\alpha = l\tilde{\omega}/v$ et $\beta = d\omega/2v$. La présence de 2 barrières proches doit permettre la localisation d'un mode résonant et donc le couplage privilégié à ce mode (Figure 2.23h). On observe effectivement une exaltation du couplage pour une énergie $\hbar\omega_r$ reliée directement à la distance l entre les deux barrières, c'est-à-dire à la taille du confinement spatial des phonons, par la relation $\omega_r = 4v/l$.

Pour l'ensemble des cas, les énergies de barrières acoustiques obtenues par ajustement sont similaires (entre 1 et 2 meV, Table 2.1) et suggèrent qu'un seul phénomène est à l'origine de l'altération locale du spectre des phonons. On remarque également la

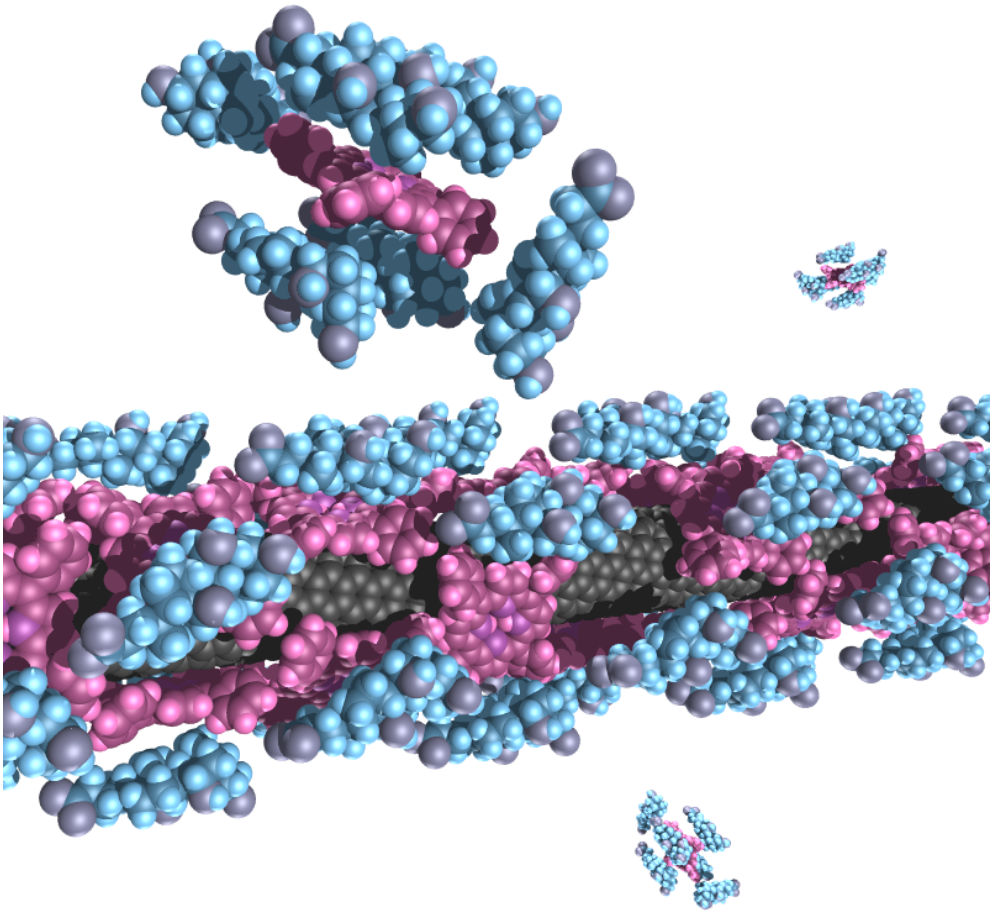
taille très variable de cette barrière, allant de quelques nanomètres à une valeur très grande devant l'extension de l'exciton. Ces résultats sont parfaitement compatibles avec l'hypothèse d'un défaut extrinsèque induit par un léger contact mécanique avec un objet environnement.

Conclusion

L'étude exhaustive de nanotubes de carbone individuels et déposés a mis en évidence des spectres de PL à basse température asymétriques et de largeur variable, avec notamment l'observation originale de raies fines jusqu'à 0,5 meV. Un confinement des phonons acoustiques de faible énergie conduit à ce changement drastique des profils spectraux [15]. Cette signature est une conséquence directe du couplage aux porteurs de charges divergeant dans la géométrie unidimensionnelle singulière des nanotubes. Cette interprétation apporte notamment un éclairage nouveau sur les raies ultra-fines observées sur tubes suspendus et offre un modèle unificateur.

3

Physico-chimie de composés nanotube/porphyrines



Nanotube de carbone fonctionnalisé par des molécules de porphyrine dans un solution aqueuse micellaire de cholate de sodium.

Sommaire

3.1 Molécule de tétraphényle-porphyrine 84
3.1.1 Les porphyrines 84
3.1.2 Les tétraphényle-porphyrines (TPP) 85
3.2 Composés nanotube-porphyrines 88
3.2.1 Protocole de fonctionnalisation 88
3.2.2 Caractérisation optique 89
3.2.3 Transfert d'énergie 91
3.2.4 Efficacité du transfert 93
3.3 Équilibre de réaction 96
3.3.1 Motivations 96
3.3.2 Réaction spontanée et cinétique 97
3.4 Couverture moléculaire 99
3.4.1 Mesures structurales 99
3.4.2 Environnement diélectrique 100
3.4.3 Une couverture compacte 103
3.5 Thermodynamique de réaction 107
3.5.1 Équation de réaction 107
3.5.2 Affinité entre nanotubes et molécules 109
3.5.3 Énergie de liaison et interprétation microscopique 112
3.6 Photoluminescence de composés fonctionnalisés uniques . . 115
3.6.1 Transfert d'énergie sous forme solide 115
3.6.2 Composés uniques 117
3.6.3 Anisotropie du transfert d'énergie 121
3.6.4 Effet de champ local 125
3.6.5 Orientation des molécules 128

Introduction

Comme il a été vu au chapitre précédent, les propriétés opto-électroniques des nanotubes de carbone sont particulièrement sensibles aux modifications de l'environnement immédiat des tubes. Suivant ce constat, un domaine d'étude à l'interface de la physique et de la chimie s'est développé cette dernière décennie : la fonctionnalisation de nanotubes. Cette voie de recherche utilise la physisorption ou la chemisorption d'atomes ou de molécules à la surface des tubes pour en modifier profondément les propriétés. On peut citer à titre d'exemples le dopage (intercalation ou adsorption dans le réseau de carbone d'un autre type d'atome) [100], la fonctionnalisation covalente entre le tube et une molécule organique [101], le remplissage des tubes de large diamètre avec des petites molécules [102], etc.

Une voie prometteuse et spécifique à la structure sp^2 du nanotube est la fonctionnalisation par interaction π-π entre le tube et un cycle conjugué d'une molécule organique [103, 104]. Cette liaison correspond à la superposition des orbitales π situées hors du plan des réseaux carbonés des 2 objets. Elle est assez douce pour préserver les caractéristiques intrinsèques du tube (la symétrie unidimensionnelle notamment) mais

assez forte pour former des composés stables et permettre un couplage entre la molécule et le tube. Cette fonctionnalisation douce conserve notamment les propriétés optiques des nanotubes, en particulier l'émission de lumière des tubes semiconducteurs.

L'association de polymères photosensibles avec des nanotubes de carbone apparaît comme une voie intéressante en vue d'applications dans le domaine du photovoltaïque [105]. L'effet photovoltaïque met en jeu trois mécanismes physiques successifs : la collection des photons, puis la séparation et enfin le transport des charges. Les cellules commerciales, généralement en silicium, effectuent ces étapes dans le même matériau semiconducteur. La facilité de production est compensée par des rendements limités, inférieurs à 20 %. Par analogie avec les processus de photosynthèse observés dans la nature, il est aussi possible d'élaborer des systèmes hybrides où la collection de photons et le transport de charges sont effectués par deux éléments distincts de la cellule. Cette architecture fut introduite notamment par Grätzel en 1991 [17, 106].

Dans notre cas, la collection s'effectue à l'aide d'une molécule organique de type colorant et le transport par le nanotube de carbone. Le nanotube serait ainsi utilisé comme accepteur de charges photo-créées, dont il faciliterait l'acheminement vers les électrodes. Celui-ci est un candidat particulièrement attractif pour ces applications du fait de ses grandes surface spécifique et sensibilité d'interaction et de ses propriétés exceptionnelles de transport. Un transfert entre le colorant (donneur) et le tube (accepteur) doit intervenir. Selon les propriétés électroniques des deux systèmes, celui-ci peut prendre deux formes. Il peut mettre en jeu une particule uniquement (électron ou trou photo-créés) et provoquer la séparation au moment même du transfert. L'autre possibilité est un transfert d'énergie impliquant la totalité de la paire électron-trou. La séparation de charge serait alors effectuée plus en aval, au niveau des électrodes par exemple.

La fonctionnalisation non covalente entre colorant et nanotube introduit une grande richesse et flexibilité dans les structures possibles. À titre d'exemple, les travaux de Stranks *et al.* [107] se sont intéressés à l'optimisation de la séparation des charges lors du transfert molécule/nanotube à l'aide d'une structure multicouche entourant les nanotubes. Ernst *et al.* [108] ont séparé sur une même molécule fonctionnalisée la fonction de liaison avec le nanotube, la fonction de collection de la lumière et la fonction de solubilisation dans l'eau, autorisant une optimisation de chacune des fonctions séparément.

Ce chapitre présentera les propriétés de nanotubes de carbone fonctionnalisés à l'aide de molécules de colorant nommées tétraphényle-porphyrines. Cette molécule, très bien documentée, présente une forte absorption dans la partie bleue du spectre visible. Le protocole de fonctionnalisation des composés hybrides sera décrit et une étude optique mettra en évidence un transfert d'énergie très efficace des colorants vers les nanotubes. Une étude physico-chimique de la réaction, notamment en cinétique et en thermodynamique, fournira diverses informations sur la couverture moléculaire et l'énergie de liaison entre les nano-objets. Enfin, des mesures de PL résolues en polarisation à l'échelle du composé unique illustreront les effets de champ local gouvernant le transfert d'énergie.

3.1 Molécule de tétraphényle-porphyrine

3.1.1 Les porphyrines

Notre étude porte sur la fonctionnalisation non covalente des nanotubes de carbone par une molécule précise : la tétraphényle-porphyrine à base libre (H_2TPP, notée TPP dans la suite). Les porphyrines composent une famille de molécules organiques de type colorant, partageant le même cœur aromatique. Ce macrocycle central, correspondant à la molécule de porphine, est formé de 4 pyrroles reliés par des ponts méthine (Figure 3.1a). Il présente 22 électrons π dont 18 forment un cycle complet aromatique selon la règle de Hückel. La famille des porphyrines est très riche du fait des très nombreuses variantes possibles par substitution sur les groupement méthine ou pyrrole. Les 2 atomes d'hydrogène centraux peuvent également se substituer pour la chélation d'un ion métallique, on parle alors de métalloporphyrines. La suppression d'une ou des deux doubles liaisons non conjuguées donnent naissance aux sous-familles des chlorines et bactériochlorines.

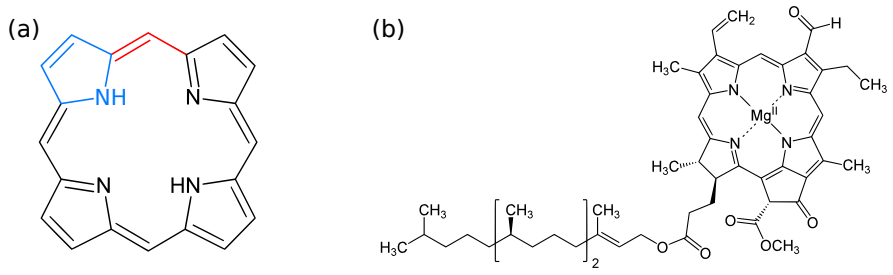


FIGURE 3.1 – (a) Macrocycle de base de la famille des porphyrines, appelé porphine, composé de 4 pyrroles (bleu) liés par des ponts méthine (rouge). (b) Structure de la chlorophylle b, appartenant à la famille des porphyrines et acteur principal de la photosynthèse.

Dans la nature, ce chromophore entre dans la composition de l'hémoglobine et des chlorophylles (Figure 3.1b), et joue ainsi un rôle important dans le métabolisme du vivant. La variété des structures possibles par substitution sur le cœur porphyrinique explique les nombreuses fonctions rencontrées. En particulier, les porphyrines se retrouvent assez généralement au centre des processus de photosynthèse dans les végétaux et les bactéries [109]. La variété structurale de ces molécules offre une forte flexibilité sur les longueurs d'onde pouvant être absorbées et confère ainsi aux organismes une bonne adaptabilité au milieu biologique. C'est dans ce cadre de compréhension des systèmes photosynthétiques que les capacités d'absorption de la lumière visible par les porphyrines ont été particulièrement bien étudiées et documentées.

On peut à titre d'illustration décrire le système LH2 (pour *Light Harvesting*) de la bactérie *Rhodopseudomonas acidophila* mis en évidence par les travaux de Herek *et al.* [109]. Dans cette antenne collectrice de lumière, trois pigments différents sont mis en jeu : des carothénoïdes (bleu) et deux types de bactériochlorophylles (B800 en orange et B850 en rouge, Figure 3.2a). L'absorption des photons s'effectuent à haute énergie par les premiers et est suivi d'un transfert d'énergie vers les autres éléments. Les colorants B800 et B850, qui sont des dérivés de la porphyrine, agissent ici principalement comme

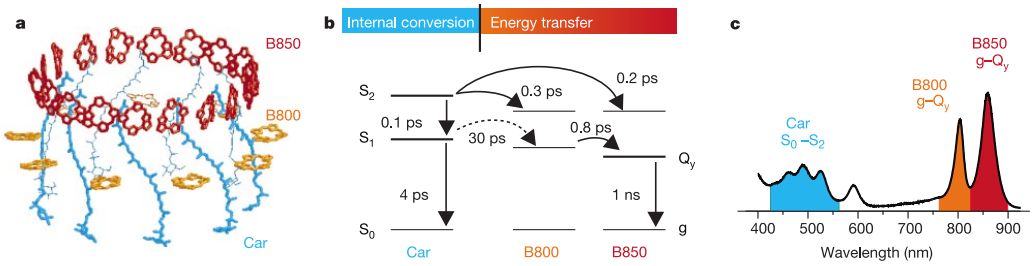


FIGURE 3.2 – Complexe collecteur de lumière LH2 issu de la bactérie *Rhodopseudomonas acidophila*. (a) Géométrie spatiale moléculaire. (b) Schéma de niveaux internes et dynamique des transferts d'énergie. (c) Spectre d'absorption. Extrait de [109].

accepteurs dans la structure mais présentent également un transfert en cascade du premier vers le deuxième (Figure 3.2b). On peut noter l'arrangement spatial singulier des macromolécules (position relative et orientation) qui joue un rôle déterminant dans l'efficacité des processus de transfert interne. On trouve ici un exemple de système naturel de séparation et d'optimisation des différents centres de collection et de transport de l'énergie. Le réinvestissement de ces stratégies ouvre de nombreuses possibilités en vue d'applications dans le photovoltaïque organique [17,110]. De part leur omniprésence dans ces systèmes naturels, les porphyrines occupent une place importante dans ces travaux.

3.1.2 Les tétraphényle-porphyrines (TPP)

La structure des tétraphényle-porphyrines à base libre utilisées dans notre étude est présentée en Figure 3.3. Cette molécule de masse molaire $M_{TPP} = 615$ g.mol^{-1} est constituée d'un macrocycle central porphyrinique auquel 4 groupements phényle ont été greffés au niveau des ponts méthine. Les quatre phényles sont libres en rotation mais une contrainte stérique les empêche d'être complètement dans le plan de la molécule (Figure 3.3c). Le terme "base libre" signifie l'absence d'ion métallique au centre du cycle. La présence d'atome d'hydrogène sur 2 des 4 atomes d'azote centraux introduit une légère anisotropie que l'on retrouve dans les propriétés optiques [111]. De plus, la planéité du macrocycle central fait que la molécule de TPP présente une absorption optique exclusivement pour une lumière polarisée dans le plan de molécule [111].

Le spectre d'absorption d'une solution micellaire aqueuse de TPP est présenté en Figure 3.4. Les résonances d'absorption optique correspondent aux transitions π-π^* du macrocycle central. La raie principale d'absorption, dénommée bande de Soret (ou B), se situe à la limite bleue du spectre visible, à 2,95 eV en solution micellaire. Quatre autres bandes d'absorption, dénommées Q, de plus faible intensité (typiquement quelques % de la bande de Soret) sont présentes. Elles se situent à plus basse énergie dans le visible, à 1,91 eV, 2,09 eV, 2,25 eV et 2,40 eV. Elles sont nommées respectivement $Q_x(0,0)$, $Q_x(1,0)$, $Q_y(0,0)$ et $Q_y(1,0)$. Les indices x et y correspondent à une levée de dégénérescence due à l'anisotropie induite par les hydrogènes centraux. Les indices numériques précisent le nombre de quanta de vibration mis en jeu dans la transition [112]. Le spectre de photoluminescence (PL) d'une solution identique est donné sur la même Figure 3.4.

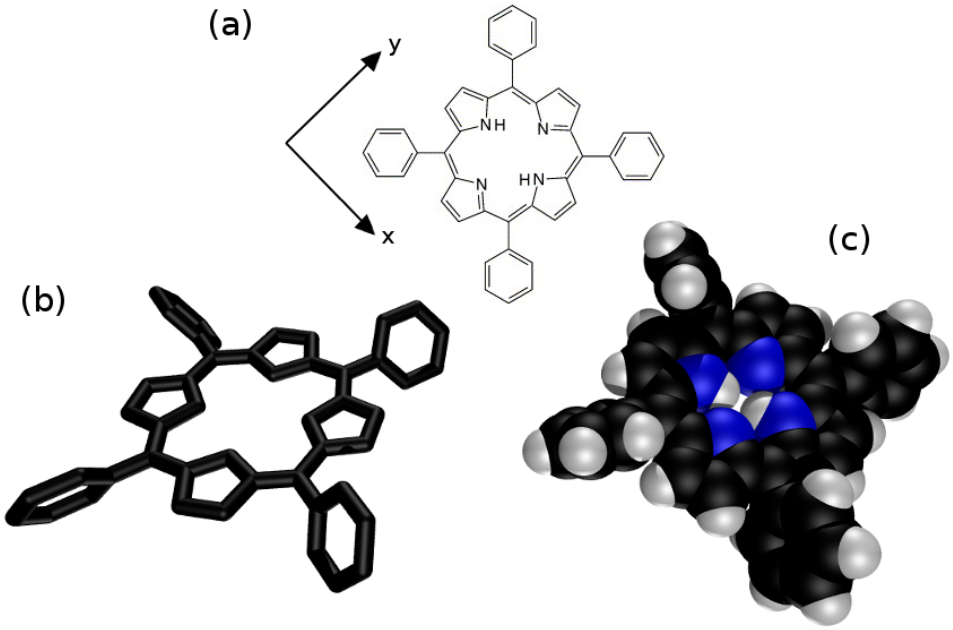


FIGURE 3.3 – Molécule de tétraphényle-porphyrine à base libre (H_2TPP) selon différentes représentations : (a) formule chimique topologique, modèles tridimensionnels (b) du squelette carboné et (c) des atomes en respectant les diamètres atomiques.

Le signal de PL présente 2 raies dans le rouge du spectre visible, à 1,72 eV et 1,90 eV, correspondant respectivement aux transitions nommées $Q_x(0,1)$ et $Q_x(0,0)$.

Solvatations

Les molécules de TPP utilisées dans cette étude ont été synthétisées puis purifiées (2 étapes de chromatographie sur colonne) au Laboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) à l'ENS Cachan. La TPP se présente sous forme solide en poudre avec une intense couleur violette. Il s'agit d'une molécule hydrophobe qui peut être dissoute dans des solvants organiques apolaires ou faiblement polaires tel que le dichlorométhane (DCM) utilisé dans notre protocole. Ce solvant organique est choisi pour plusieurs critères : la bonne solubilité de la TPP, sa non miscibilité avec l'eau et sa volatilité (température d'ébullition de 40 °C). Ces caractéristiques sont déterminantes pour l'étape suivante de mise en micelle.

En effet, les TPP peuvent également être solubilisées en solution micellaire aqueuse. Une solution d'eau tamponnée à pH8 contenant un surfactant (cholate de sodium, 2 % en masse), similaire à celle des solutions de nanotubes, est utilisée. Le solvant très légèrement basique sert principalement à prévenir la protonation et l'agrégation des molécules de TPP [113, 114]. Cette solution aqueuse est mélangée avec une solution de TPP dans le DCM (de concentration typique de 1 mg.mL^{-1}) dans un rapport 10/1 (typiquement 2,5 mL de solution aqueuse pour 250 μL de DCM), formant ainsi 2 phases non miscibles. Le mélange entre phases est forcée à l'aide d'un doigt à ultrasons plongé

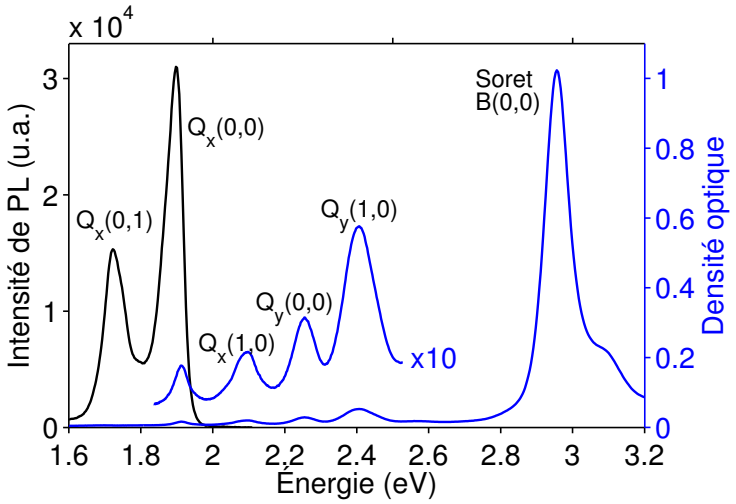


FIGURE 3.4 – Spectres d'absorption (bleu) et de photoluminescence (noir) d'une solution de TPP en micelles.

dans la solution (20 % de la puissance utilisée lors de la solubilisation des nanotubes, paragraphe 1.2.1). Cette étape s'effectue dans un bain thermostaté à 12 °C pour limiter l'élévation en température du fait de la chaleur générée par les ultrasons. Elle dure environ 90 minutes, jusqu'à l'évaporation complète de la phase organique. Une solution limpide jaune (à faible concentration) ou rosâtre (à plus forte concentration typiquement > 100 μmol.L^{-1}) est obtenue.

Les spectres d'absorption des solutions de TPP en micelles et dans le DCM sont très similaires (Figure 3.5). On peut néanmoins noter un petit décalage de l'ensemble des raies vers le bleu pour la solution de DCM (15 meV pour Soret, un peu moins de 10 meV pour les bandes Q) et un rapport d'intensité entre raies très légèrement différent. Ces différences mineures confirment que les TPP restent individualisées dans les micelles et ne forment pas d'agrégats.

Porphyrines et fonctionnalisation

La fonctionnalisation non covalente de nanotubes de carbone à l'aide de molécules de la famille des porphyrines a été décrite expérimentalement par plusieurs groupes [103, 115–120]. La méthode de fonctionnalisation peut varier fortement, en faisant intervenir des solvants organiques ou aqueux, différentes étapes de sonication, chauffage ou filtration. La mise en évidence d'une interaction entre molécules et nanotubes varie également d'une étude à l'autre. En particulier, une modification des propriétés optiques des molécules ainsi qu'un transfert de charges ou d'énergie ont pu être observés dans certains de ces travaux.

Une modélisation numérique de ces systèmes a également été entreprise par différentes équipes. Correa *et al.* [121, 122] ont effectués des calculs théoriques *ab initio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Ils ont ainsi analysé la stabilité et les propriétés électroniques et optiques de composés nanotube/porphyrine (NT/TPP) liés par interaction non covalente. En particulier, ils se sont intéressés à un

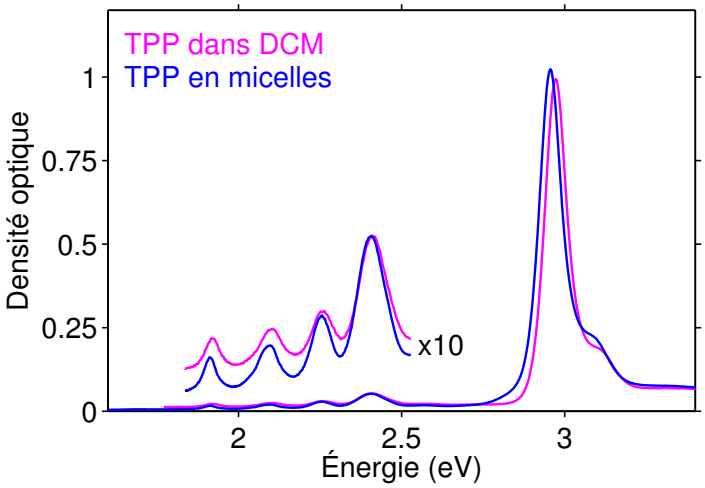


FIGURE 3.5 – Spectres d'absorption de molécules TPP en solution dans le DCM (rose) et en solution micellaire de cholate de sodium (bleu) dans l'eau. Les solutions ont une même concentration en TPP.

système mettant en jeu une molécule de TPP liée à un nanotube de faible diamètre correspondant à nos échantillons [122]. Le système NT/TTP modèle présente une forte énergie de liaison (supérieure à 1 eV) tandis qu'une faible modification des propriétés électroniques des molécules (décalages spectraux, réarrangement des charges) est observée. Des détails sur les conclusions de l'étude de ce système modèle ainsi qu'une comparaison précise avec nos mesures expérimentales seront présentés tout au long de notre étude.

3.2 Composés nanotube-porphyrines

Une méthode stable et reproductible de fonctionnalisation non covalente des TPP sur nanotubes de carbone a été développée en collaboration avec le groupe de Jean-Sébastien Lauret au Laboratoire Aimé Cotton (ENS Cachan) [123,124]. Ces recherches ont été principalement menées par Cyrielle Roquelet lors de ses travaux de thèse de doctorat [125]. Un transfert d'énergie très efficace entre TPP et nanotube a été mis en évidence [126]. Ces observations étaient restreintes à l'espèce $(6,5)$ dans un premier temps. Elles ont ensuite été généralisées à l'ensemble des espèces accessibles dans les échantillons de nanotubes usuels. L'étude qui va suivre correspond ainsi à la fonctionnalisation de nanotubes de type HiPCO. Ces travaux expérimentaux à l'interface entre chimie et physique ont été effectués dans les locaux de l'ENS Cachan, sous l'encadrement de J.-S. Lauret.

3.2.1 Protocole de fonctionnalisation

La stratégie choisie pour assurer la stabilité du composé fonctionnalisé par liaisons non covalentes est de le placer à l'intérieur d'une micelle en solution aqueuse. On reprend

ainsi les avantages des solutions micellaires de nanotubes déjà entrevus : solubilisation, individualisation, homogénéité. On part donc d'une solution de nanotubes en micelles de cholate de sodium (SC, 2 % en masse), obtenue en suivant le protocole présenté au paragraphe 1.2.1. L'enjeu consiste alors à faire entrer les molécules de TPP, molécules organiques hydrophobes, à l'intérieur des micelles contenant les nanotubes. On utilise pour cela le même protocole que pour la mise en micelles des TPP seules. Le doigt sonicateur permet le mélange entre les 2 phases, solution de TPP dans le DCM et solution de nanotubes en micelles, jusqu'à disparition de la phase organique. La solution est ensuite centrifugée pendant 10 minutes à 3000 g et le surnageant prélevé.

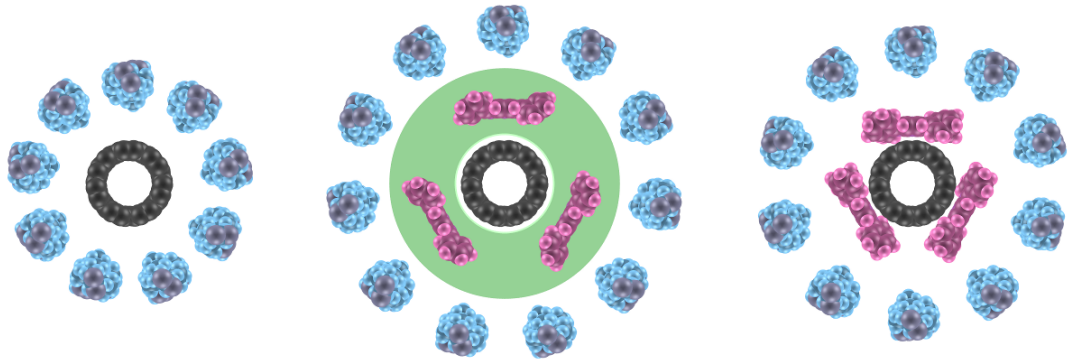


FIGURE 3.6 – Représentation schématique des étapes de la méthode de gonflement de la micelle. Dans une solution micellaire (cholate, bleu) de nanotubes de carbone (noir), le DCM (vert) est utilisé comme vecteur pour apporter les molécules de TPP (rose) au plus près des tubes avant de s'évaporer.

Une étude dans des conditions similaires a montré que le solvant organique pénètre à l'intérieur du cœur micellaire contenant les nanotubes et provoque un gonflement de la micelle [127]. Les différentes étapes mises en jeu dans notre protocole sont schématisées en Figure 3.6. Le solvant organique des TPP sert ici de vecteur pour amener les molécules au plus près des parois des nanotubes. Au final, la stabilité globale de la structure est obtenue par les liaisons π entre nanotube et porphyrines et par la répulsion hydrophobe de ces dernières. L'utilisation de ce protocole de fonctionnalisation permet ainsi d'obtenir des composés stables sur l'échelle de plusieurs mois. Ce résultat important est à mettre en regard avec une étude menée avant cette thèse et mettant en jeu des molécules de porphyrines possédant des groupements les rendant hydrosolubles (TPPS) [114]. La stabilité des solutions n'excédait alors pas les quelques jours.

Dans la partie suivante, différentes techniques optiques sont mises en jeu pour caractériser la solution de composés NT/TPP obtenue.

3.2.2 Caractérisation optique

Le spectre d'absorption de la solution obtenue est comparé avec celui d'une solution de nanotubes en micelles (équivalente à celle utilisée lors de la fonctionnalisation) et d'une solution de TPP en micelles. La Figure 3.7 montre clairement que le spectre de la solution finale n'est pas la simple somme des spectres initiaux. Il y a interaction entre

les molécules de TPP et les nanotubes, prouvant que les molécules sont effectivement entrées dans les micelles contenant les nanotubes.

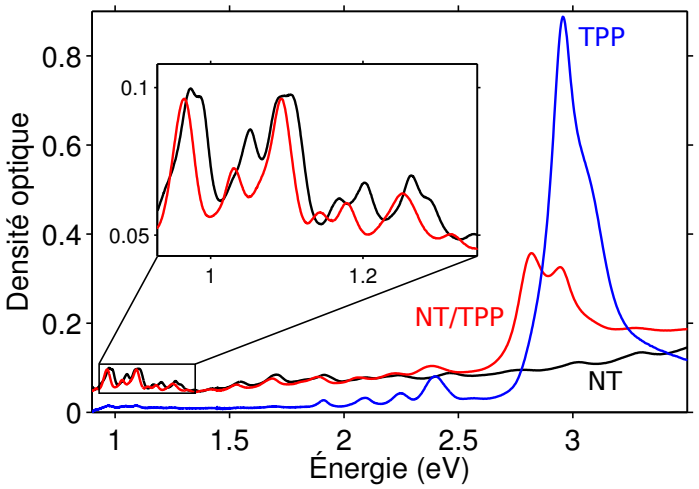


FIGURE 3.7 – Spectres d'absorption de solutions de TPP en micelles (bleu), de nanotubes HiPCO en micelles (noir) et de composés NT/TPP issus d'une même solution de nanotubes HiPCO (rouges). Les concentrations sont identiques pour permettre une comparaison directe.

On peut séparer le spectre en 3 zones : la partie proche ultraviolet (UV, 2,6 à 3,2 eV) où la principale structure correspond à la bande de Soret des TPP, la partie infrarouge (IR, 0,9 à 1,4 eV) où on identifie les transitions S_{11} des nanotubes et une partie centrale où les bandes Q de la TPP et les transitions S_{22} et M_{11} des nanotubes se superposent, brouillant l'interprétation.

Dans l'IR, on observe en première approximation un décalage global vers les basses énergies des raies S_{11} d'environ 25 meV. Un effet similaire est identifiable pour les raies S_{22} des tubes situées entre 1,5 et 1,8 eV. Ce type de décalage, de même valeur pour les différentes transitions et les différentes espèces de tubes, peut s'interpréter par la modification de l'environnement diélectrique immédiat des tubes. Comme il a été vu au paragraphe 1.1.3, une augmentation de la constante diélectrique du milieu proche provoque une augmentation de l'écrantage et donc une diminution des énergies de transition [14, 38]. Cet effet n'intervient que pour des distances inférieures au rayon du nanotube [36]. Une couche compacte de TPP très proche du tube pourrait ainsi être à l'origine de ce changement de l'environnement diélectrique. Néanmoins, les allures des raies sont légèrement modifiées, ce qui semble indiquer que le décalage peut varier légèrement pour chacune des espèces chirales composant les raies. Une étude quantitative de ces décalages sera proposée au paragraphe 3.4.2.

Dans le proche UV, la composante à 2,95 eV de la bande de Soret correspondant aux molécules de TPP libres en micelles est fortement réduite et devient minoritaire face à une nouvelle composante à 2,82 eV. La TPP existe sous 2 formes dans la solution : isolée dans des micelles et une autre qu'on peut identifier comme des TPP liées aux parois des nanotubes. En effet, les conditions de pH, fixé par tampon à 8, ainsi que les

faibles concentrations utilisées empêchent la protonation ou l'agrégation des TPP qui pourrait induire un décalage similaire vers les basses énergies [113, 114]. De plus, un décalage spectral similaire a été observé pour des molécules de porphyrines déposées sur un substrat [128]. Dans cette étude, il est interprété comme un aplanissement de la molécule, par rotation des groupes phényles mobiles, pour se rapprocher de la surface de contact et optimiser l'interaction. Suivant cette interprétation, le décalage observé dans notre étude s'explique par un changement de conformation des TPP du fait de leur contact avec un nanotube.

L'étude des spectres d'absorption des composés fonctionnalisés démontre que les molécules de TPP et les nanotubes sont très proches (distance d'une fraction de nanomètre) et en interaction. Ces observations prouvent l'entrée effective des TPP à l'intérieur des micelles contenant un nanotube. La Figure 3.8 illustre schématiquement la présence des molécules de TPP à proximité des parois du nanotube.

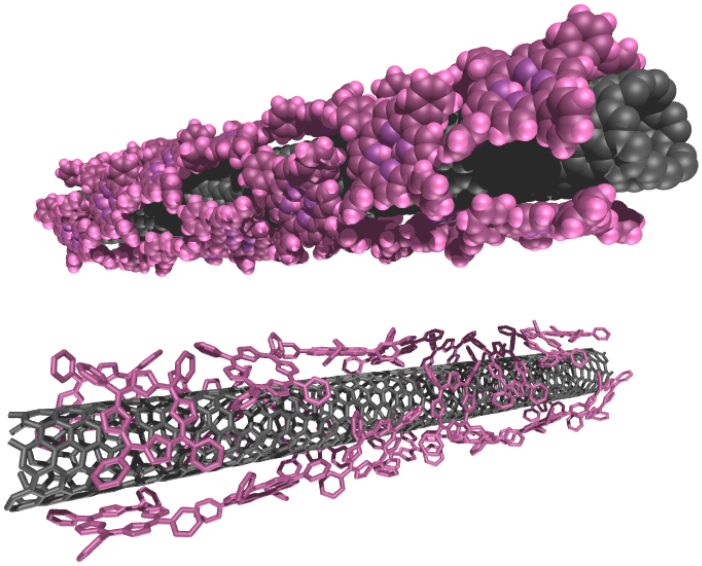


FIGURE 3.8 – Configuration schématique tridimensionnelle des molécules de TPP (rose) autour d'un nanotube (noir), en représentant les atomes (haut) ou le squelette carboné (bas).

3.2.3 Transfert d'énergie

Pour caractériser le couplage entre TPP et nanotubes, une étude d'excitation de la PL (PLE) a été menée. Les cartes de PLE d'une solution de nanotubes HiPCO nus et d'une solution de composés NT/TPP fonctionnalisés à partir de la même solution de nanotubes sont présentées en Figure 3.9.

Pour des excitations d'énergie inférieure à 2,3 eV, on retrouve les mêmes points de forte intensité de PL correspondant aux différentes espèces chirales en solution. Le mécanisme de PL mis en jeu est le même : excitation résonante sur S_{22}, relaxation interne et émission à S_{11}. Si on compare attentivement les 2 cartes, on retrouve les décalages

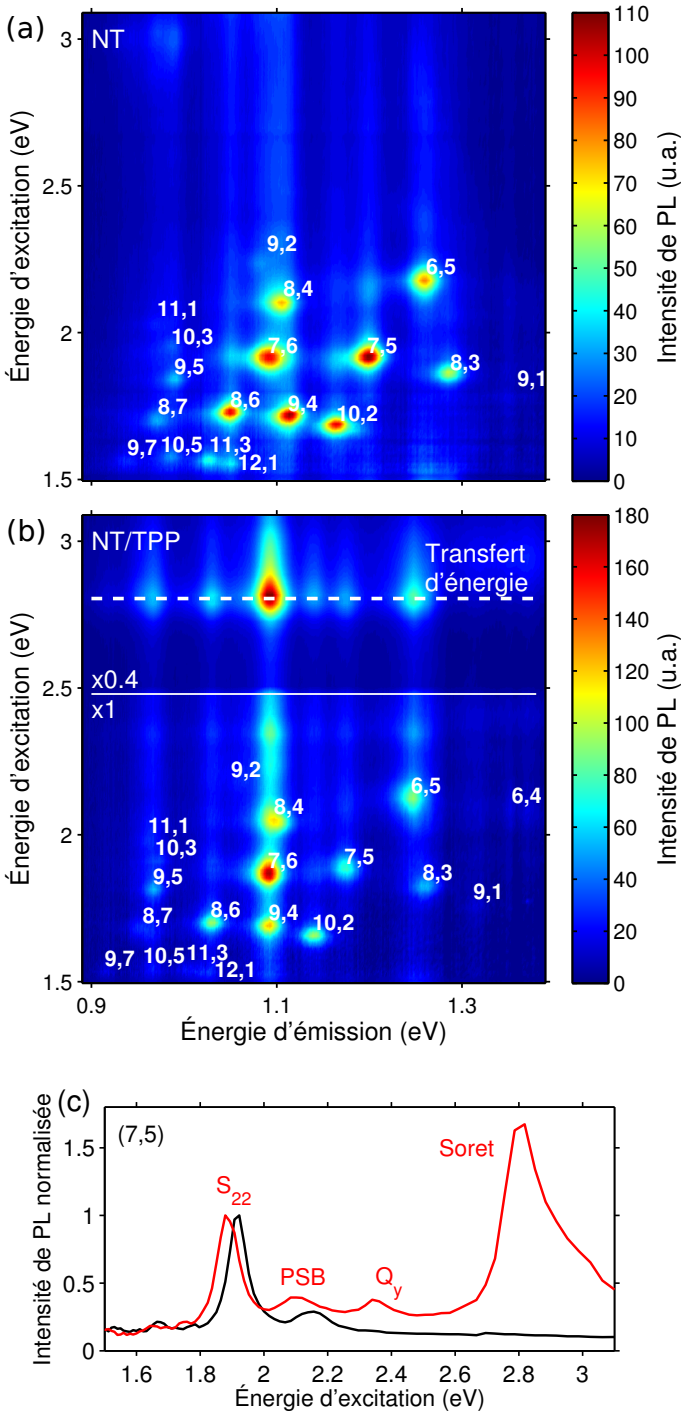


FIGURE 3.9 – Cartes de PLE d'une solution de HiPCO en micelles (a) et de la même solution après fonctionnalisation avec des TPP (b). Les intensités de la partie supérieure de la carte (b) ont été réduites d'un facteur 0,4 par soucis de clarté. (c) Spectres de PLE correspondant à l'espèce $(7,5)$, intégrés pour une énergie d'émission de $1{,}20 \pm 0{,}01$ eV pour les nanotubes seuls (noir) et de $1{,}17 \pm 0{,}01$ eV pour les composés NT/TPP (rouge).

vers le rouge d'environ 25 meV sur les 2 résonances pour toutes les espèces. On peut remarquer que les espèces $(9,4)$, $(7,6)$ et $(8,4)$ partagent la même énergie d'émission dans le cas des composés. La superposition des différentes structures dans le spectre de PLE (bande latérale de phonon, absorption hors résonance) implique une augmentation sensible de l'intensité effective des taches (S_{11}, S_{22}) pour ces espèces (Figure 3.9b). Hormis ces cas particuliers, les intensités absolues de l'ensemble des espèces sont similaires pour les deux solutions, prouvant la préservation des propriétés opto-électroniques des nanotubes malgré la présence des molécules de TPP sur leur paroi.

Le point le plus remarquable sur ces cartes est l'apparition d'une forte émission de PL lorsque l'excitation est à 2,82 eV, c'est-à-dire résonante avec l'absorption au niveau de la transition de Soret attribuée aux molécules de TPP liées aux nanotubes. La luminescence s'effectue pour des énergies très inférieures aux niveaux fluorescents de la TPP libre (1,72 et 1,90 eV). On observe de plus que cette luminescence est composées d'une série de raies correspondant précisément aux transitions S_{11} des nanotubes en solution. L'émission de lumière provient donc des nanotubes alors que ce sont les TPP qui ont absorbé la lumière d'excitation. Le mécanisme de PL correspond ici à un transfert d'énergie avec pour donneur la molécule de TPP et pour accepteur le nanotube de carbone. L'énergie du photon absorbé par la TPP est transférée au nanotube, qui va ensuite émettre un photon d'énergie S_{11} (Figure 3.10a).

On remarque également que le même type d'exaltation de l'émission des nanotubes de carbone est obtenu à une énergie de 2,35 eV (Figure 3.9b,c). Cette énergie correspondrait à la transition $Q_y(1,0)$ des TPP légèrement décalée vers le rouge du fait de l'interaction avec le nanotube. De la même manière, un transfert d'énergie entre TPP et nanotube doit intervenir dans ce mécanisme de PL. Il n'est pas possible de s'assurer de l'exaltation de la PL des tubes lorsque l'excitation est en résonance avec les autres bandes Q du fait de leur plus faible absorption et surtout du recouvrement spectral avec les transitions S_{22} intrinsèques des nanotubes.

Ce transfert semble *a priori* concerner toutes les espèces chirales de tubes semiconducteurs. Avec deux méthodes optiques, nous allons déterminer quantitativement l'efficacité du transfert et sa dépendance avec la chiralité du composé.

3.2.4 Efficacité du transfert

Une première méthode repose sur l'étude de la luminescence des TPP liées aux nanotubes. En effet, un transfert d'énergie entre les deux composés implique l'extinction du signal de luminescence du donneur. L'énergie acquise par l'absorption de lumière est directement transférée à l'accepteur, et ne permet donc plus une recombinaison radiative interne et l'émission d'un photon. Cette extinction est d'autant plus forte que le transfert est efficace. On peut évaluer l'efficacité η_T du transfert par la relation :

$$\eta_T = 1 - \frac{I_{d/a}}{I_d} \tag{3.1}$$

où $I_{d/a}$ et I_d sont les intensités de PL intégrées du donneur respectivement en présence et en absence de l'accepteur. La Figure 3.10b compare les spectres de PL de la TPP pour une solution de molécules libres en micelles et une solution de composés NT/TPP fonctionnalisés. Les concentrations de TPP et les conditions expérimentales sont identiques. L'excitation est faite à chaque fois en résonance avec l'absorption de la TPP,

c'est-à-dire à 2,95 eV pour les molécules libres et à 2,82 eV pour les molécules liées. On observe une très nette diminution du signal de luminescence, de plus de 3 ordres de grandeur.

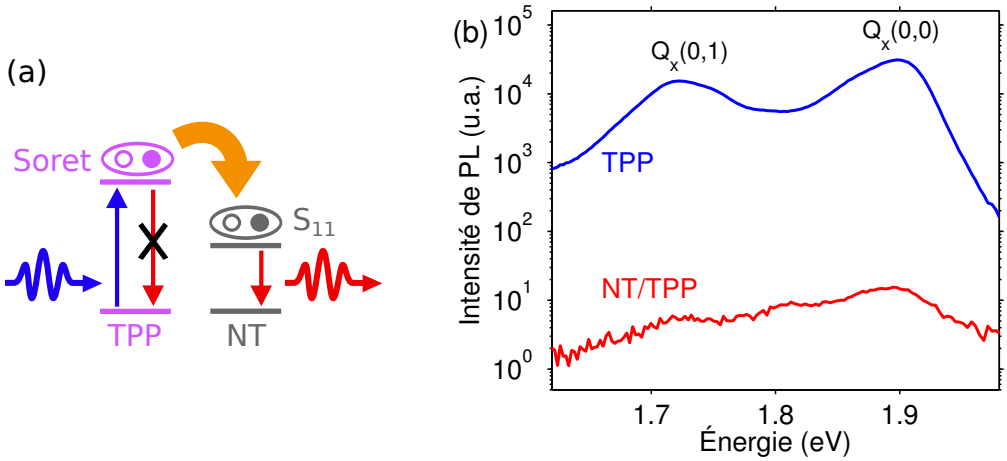


FIGURE 3.10 – (a) Schéma du processus de PL des nanotubes avec excitation sur la bande de Soret des TPP, impliquant un transfert d'énergie et une extinction de la PL des TPP. (b) Intensité de PL des bandes Q_x des TPP, avec excitation en résonance avec la bande de Soret, mesurée pour des solutions de TPP en micelles (TPP libres, bleu) et de composés NT/TPP HiPCO (TPP liées, rouge).

On peut noter que des molécules de TPP libres en micelles, dont la PL est préservée, demeurent résiduellement dans la solution de composés fonctionnalisés (Figure 3.7). Or l'absorption de ces molécules libres n'est pas nulle à 2,82 eV. Une part importante du signal de PL détecté dans le cas de la solution de composés NT/TPP peut donc provenir de ces TPP libres résiduelles, comme semble l'indiquer l'absence de décalage vers le rouge des raies d'émission. Ne pouvant supprimer cette contribution, on obtient une valeur $I_{d/a}$ mesurée constituant une majoration de l'intensité réelle de PL attribuée aux TPP liées aux nanotubes. Une borne inférieure de l'efficacité de transfert est donc évaluée, celle-ci correspondant néanmoins à une efficacité extrêmement élevée $\eta_T > 99{,}9$ %. Une autre méthode complémentaire consiste à examiner le temps de vie de l'état excité du donneur. Le transfert d'énergie du donneur vers l'accepteur va diminuer ce temps de vie, avec une diminution d'autant plus forte que le transfert est efficace. Une relation simple peut être obtenue en effectuant un bilan de population en régime stationnaire :

$$\eta_T = 1 - \frac{\tau_{d/a}}{\tau_d} \tag{3.2}$$

où $\tau_{d/a}$ et τ_d sont les temps de relaxation de la population du donneur respectivement en présence et en absence de l'accepteur.

Pour avoir accès à ces temps de vie, une mesure d'absorption transitoire est nécessaire. Cette étude a été effectuée par Benjamin Langlois, étudiant en thèse dans la même équipe au LPA, sur un dispositif expérimental de type pompe-sonde à 2 couleurs utilisant un laser à impulsions ultra-courtes (≃200 fs) et un amplificateur paramétrique

optique (OPA). Une première impulsion lumineuse (pompe) est absorbée par l'échantillon étudié et place le système dans un état hors équilibre. Il est ensuite sondé par une deuxième impulsion (sonde) dont le retard par rapport à la première est contrôlé par une variation de la longueur du chemin optique parcouru. La mesure de la transmission de la sonde à différents retards échantillonnés permet de reconstruire une courbe de relaxation de l'état excité. Dans notre cas de figure, une configuration dégénérée est choisie : la pompe et la sonde sont fixées à une même énergie. Cette énergie est en résonance avec le maximum d'absorption de la TPP, à 2,95 eV pour les molécules libres et à 2,82 eV pour les molécules liées (Figure 3.11b).

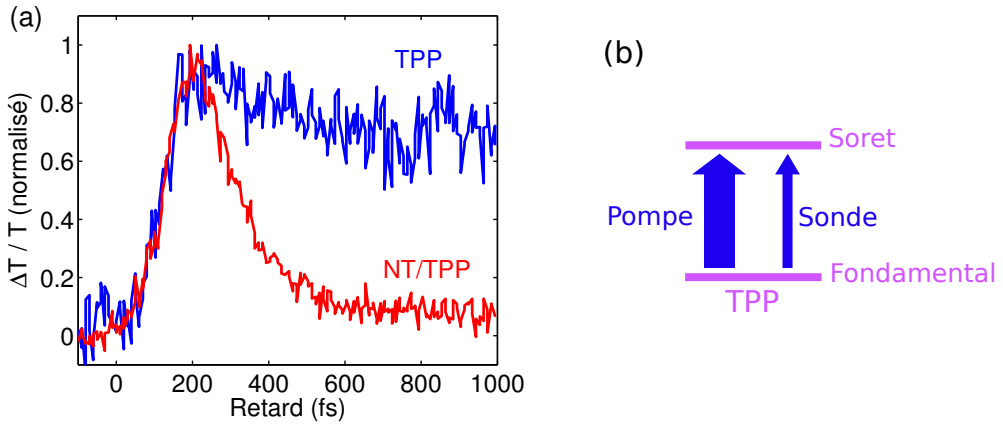


FIGURE 3.11 – (a) Variation relative de la transmission à l'énergie de Soret en fonction du temps après une excitation à la même énergie fixant l'origine des temps. Données obtenues pour des solutions de TPP en micelles (TPP libres, 2,95 eV, bleu) et de composées NT/TPP (TPP liées, 2,82 eV, rouge). Les valeurs sont normalisées pour permettre une comparaison des dynamiques. (b) Schéma de niveaux illustrant la configuration dégénérée du dispositif pompe-sonde.

Les variations relatives de transmission à l'énergie de Soret en fonction du temps, pour une solution de TPP libres et une solution de composés NT/TPP sont présentées en Figure 3.11a. La relaxation apparaît très clairement accélérée lorsque la TPP est liée avec un nanotube. Dans le cas des molécules libres, un long temps de retour à l'état fondamental, non résolu dans cette étude, est observé. Il est évalué à environ 12 ns dans la littérature [129], ce qui est compatible avec nos observations. Ce temps caractéristique de relaxation est fortement réduit dans le cas où la TPP agit comme donneur dans le composé NT/TPP. Une décroissance rapide de l'ordre de 150 fs est obtenue, soit 5 ordres de grandeur inférieure à celle observée pour des molécules libres. Cette mesure, en accord avec la précédente, permet de confirmer la forte efficacité du transfert d'énergie ($\eta_T \simeq 1 - 10^{-5}$). On peut noter que la contribution de la TPP libre résiduelle dans cette étude est décorrélée temporellement de la relaxation rapide des TPP liée. On observe ainsi un signal non nul aux temps longs (supérieur à la ns) correspondant à la relaxation lente des molécules libres résiduelles.

Ces deux études ont été effectuées sur différentes solutions de composés NT/TPP, notamment pour des tubes de source HiPCO où un grand nombre d'espèces chirales

sont présentes. Les résultats obtenus démontrent de plus que l'ensemble des espèces présente un transfert d'énergie très efficace. En effet, supposons à titre d'exemple qu'une chiralité minoritaire (10 % de l'échantillon) présente un transfert légèrement moins efficace (90 %), le reste des espèces conservant son efficacité de 99,9 %. Les molécules de TPP liées à ces nanotubes minoritaires auraient une émission nettement plus intense que les autres. Dans cette configuration, le rapport d'intensité de PL $I_{d/a}/I_d$ vaudrait $I_{d/a}/I_d = 0{,}9\times10^{-3}+0{,}1\times10^{-1} = 1{,}1.10^{-2}$. L'espèce minoritaire provoquerait ainsi une augmentation d'un facteur 10 du signal de PL par rapport au cas vérifié expérimentalement où l'extinction est d'un facteur 10^{-3}. Les mesures effectuées sont donc sensibles à une variation même faible de l'efficacité de transfert et permettent de conclure sur une efficacité de transfert très proche de 1 pour toutes les espèces chirales présentes dans la solution.

On peut en particulier noter que cette conclusion est également valable pour les nanotubes métalliques. En effet, leur comportement et notamment la présence même d'un transfert d'énergie ne peut être suivi directement avec les cartes de PLE expérimentales (Figure 3.9). Néanmoins, leur influence est prise en compte dans les deux méthodes d'évaluation de l'efficacité de transfert. En particulier, l'argumentation du paragraphe précédent est conservée si la chiralité minoritaire envisagée présentant un transfert moins efficace est une espèce métallique.

L'efficacité de transfert évaluée entre $1-10^{-3}$ et $1-10^{-5}$ pour des suspensions de composés issus de tubes HiPCO contenant grossièrement 1/3 de tubes métalliques confirme donc un transfert efficace pour l'ensemble des nanotubes, qu'ils soient semiconducteurs ou métalliques.

3.3 Équilibre de réaction

3.3.1 Motivations

Le protocole de fonctionnalisation présenté au paragraphe 3.2.1 donne accès de façon reproductible à des composés NT/TPP stables. La reproductibilité du processus repose sur la présence de molécules de TPP en excès. Les nanotubes sont totalement fonctionnalisés et présentent toujours les mêmes propriétés optiques décrites précédemment (décalage des raies, transfert d'énergie très efficace). La stabilité est obtenue grâce au caractère protecteur de la micelle dans l'environnement aqueux. Cette stabilité permet une étude sur plusieurs semaines d'une même solution de composés, autorisant une caractérisation optique exhaustive. Elle constitue également un élément indispensable d'un point de vue du développement d'applications.

Néanmoins, très peu d'information sur le mécanisme de fonctionnalisation et sur le type d'équilibre établi au final est disponible. Le protocole reposant sur la méthode du gonflement de la micelle nécessite une étape de forte sonication à l'aide d'un doigt métallique plongé dans la solution. Cette étape est essentielle pour permettre un mélange des deux phases organique et aqueuse, et le passage des TPP dans les micelles contenant les nanotubes. Avant la fin du processus et l'évaporation totale du DCM, l'échantillon se présente sous la forme d'une émulsion. Une séparation de la phase aqueuse par centrifugation est ensuite nécessaire. Il est ainsi très difficile de suivre l'évolution de la fonctionnalisation à des états intermédiaires.

De plus, l'étape de fonctionnalisation repose sur un apport important d'énergie pendant un temps limité. La stabilité de la solution finale peut à la fois correspondre à un blocage cinétique ou un équilibre dynamique. Les molécules de TPP libres résiduelles peuvent être issues d'une réaction incomplète figée avant son terme ou d'un équilibre chimique d'une réaction non totale. Il apparaît intéressant de développer une méthode de fonctionnalisation plus douce permettant de répondre à ces questions.

3.3.2 Réaction spontanée et cinétique

Pour se placer dans des conditions plus classiques, un simple mélange entre deux réactifs en milieu aqueux est effectué. Les deux réactifs sont alors les molécules de TPP et les nanotubes, le produit étant les composés NT/TPP. Toutes ces macromolécules hydrophobes sont enveloppées dans des micelles. Le mélange peut être placé dans une cuve optique. Un suivi de l'avancement de la réaction est donc possible par spectroscopie d'absorption (Figure 3.12). Juste après le mélange, on observe que le spectre d'absorption correspond simplement à la somme des spectres d'absorption des deux solutions de réactifs prises séparément. Dans la partie UV, seule la composante à 2,95 eV des TPP libres est présente. Dans la partie IR, les transitions S_{11} et S_{22} des nanotubes n'ont subit aucun décalage spectral. Les molécules de TPP et les nanotubes coexistent à l'intérieur de micelles séparées sans interaction.

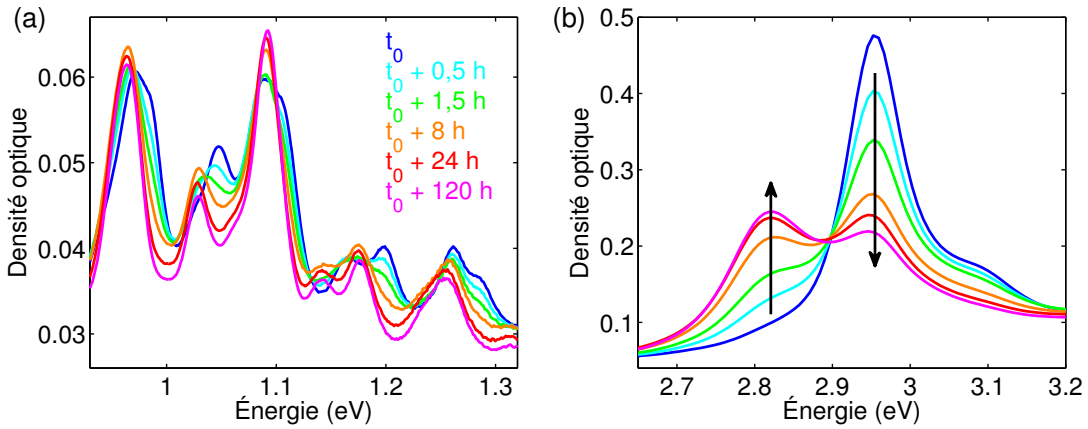


FIGURE 3.12 – Spectres d'absorption d'un mélange micellaire de nanotubes HiPCO et de molécules de TPP pour différents temps postérieurs à la mise en contact des réactifs ($t = t_0$). Les courbes sont séparées en 2 zones spectrales permettant de suivre en parallèle l'évolution des (a) nanotubes et des (b) TPP. Une fonctionnalisation spontanée est observée à l'échelle de plusieurs jours.

Après quelques dizaines de minutes à température ambiante, une évolution apparaît spontanément. L'intensité de la composante des TPP libres (2,95 eV) diminue tandis que celle des TPP liées (2,82 eV) augmente (Figure 3.12b). L'existence d'un point isobestique à 2,90 eV, où l'absorption reste constante tout au long de la réaction de fonctionnalisation, confirme la transformation simple d'une espèce en une autre. De la même manière, un décalage progressif vers le rouge des raies S_{11} des nanotubes est

visible (Figure 3.12a). Une fonctionnalisation progressive et spontanée des nanotubes par les TPP a donc lieu.

On peut suivre de manière quantitative la cinétique de réaction en estimant le rapport entre les absorptions à 2,82 eV et 2,95 eV à différent temps (Figure 3.13). Ce rapport sera d'autant plus grand que la réaction est avancée. Après une évolution rapide sur les premières heures, le rapport évolue lentement vers une asymptote. Cette valeur limite correspond au rapport évalué pour une solution de composés NT/TPP obtenue par la méthode de gonflement de la micelle avec les mêmes concentrations initiales que le mélange. Le rapport atteint 90 % de sa valeur d'équilibre après environ 5 jours.

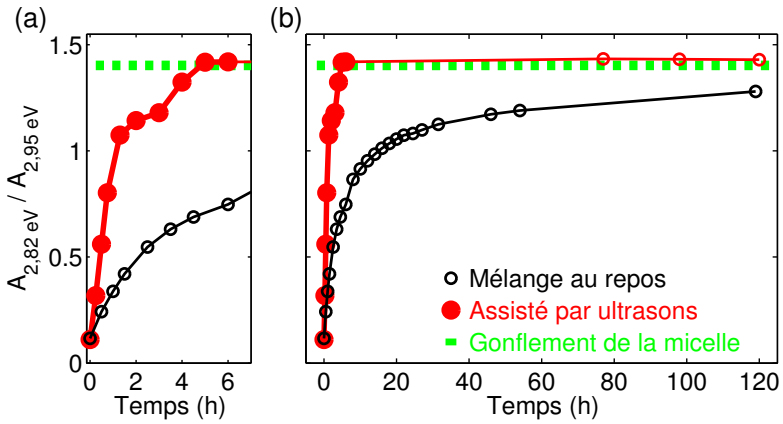


FIGURE 3.13 – Évolution temporelle du rapport des absorptions à 2,82 eV et 2,95 eV pour des solutions de composés NT/TPP avec les mêmes concentrations initiales de réactifs. Les solutions sont obtenues par la méthode du gonflement de la micelle (trait discontinu vert) ou par un mélange de solutions micellaires soit laissé au repos (noir) soit placé dans un bain à ultrasons pendant les premières 6 h (rouge).

À conditions initiales équivalentes, les solutions finales sont très similaires pour les deux protocoles. En particulier, les autres propriétés optiques se retrouvent également de manière quantitative : décalage des raies d'absorption, propriétés de PL, efficacité du transfert d'énergie. On peut donc supposer rationnellement que les composés NT/TPP possèdent la même configuration microscopique dans les deux cas. Cette nouvelle méthode originale de fonctionnalisation démontre que les suspensions de composés résultent d'un équilibre chimique dynamique entre réactifs (nanotubes et porphyrines) et produits (composés fonctionnalisés). La réaction chimique mise en jeu apparaît comme spontanée.

D'un point de vue pratique, la cinétique très lente ne permet pas une étude simple et systématique de l'équilibre de la réaction. Comme toute réaction chimique, il existe différents moyens d'influer sur la cinétique de réaction. Le plus simple et efficace consiste à placer les solutions dans un bain à ultrasons légers (sonicateur classique de nettoyage). Les ultrasons et l'augmentation de la température induite (quelques dizaines de Kelvin) provoquent une augmentation du taux de collision entre réactifs ; la cinétique de réaction est accélérée. Quelles que soient les conditions initiales, les solutions atteignent un équilibre stable après environ 5 heures dans un bain à ultrasons (Figure 3.13). Cet état

final reste identique à celui atteint pour une solution de concentrations similaires, laissée un grand nombre de jours de repos ou fonctionnalisée avec la méthode de gonflement de la micelle. L'étape de sonication douce joue seulement sur la cinétique de réaction et ne semble pas modifier l'équilibre thermodynamique.

Cette technique originale de fonctionnalisation douce et rapide facilite fortement les investigations expérimentales. À la différence de la méthode de gonflement de la micelle, elle permet, par simple mélange de solutions aqueuses, d'effectuer des tests rapides ou une étude systématique du processus en variant différents paramètres. De plus, elle n'implique pas d'étape de centrifugation pouvant entraîner une perte de matière et autorise donc un traitement quantitatif plus rigoureux. Elle fournit ainsi les outils pour une évaluation quantitative des grandeurs thermodynamiques de la réaction de fonctionnalisation.

Les études qui vont suivre s'appuient sur un même protocole expérimental. Un ensemble d'une dizaine de solutions de composés NT/TPP est élaboré suivant la méthode de fonctionnalisation douce décrite précédemment. Les suspensions sont toutes issues d'une même solution mère de nanotubes HiPCO de concentration de l'ordre de 0,1 mg/mL. Alors que la quantité de nanotubes reste fixe pour chaque échantillon, les concentrations initiales de TPP peuvent varier de 0 à 90 μmol/L. Les mesures entièrement optiques s'effectuent lorsque l'équilibre chimique est atteint.

Dans un premier temps, on s'intéressera aux solutions à forte concentration de TPP : la fonctionnalisation totale induite fournira des informations sur la couverture moléculaire. Ensuite, les concentrations intermédiaires seront étudiées : l'évolution de la couverture nous informera sur les grandeurs thermodynamiques de la réaction.

3.4 Couverture moléculaire

3.4.1 Mesures structurales

La configuration microscopique des composés NT/TPP est un point important mais encore relativement mal documenté. Le nombre de molécules par nanotube, leur distance par rapport aux parois ou une orientation préférentielle restent des informations difficiles à obtenir.

Expérimentalement, les mesures optiques analysées dans le paragraphe 3.2 ont seulement permis d'établir avec certitude la présence de molécules dans l'environnement immédiat des nanotubes. Les effets diélectriques et le transfert d'énergie impliquent en effet des distances entre nano-objets d'une fraction de nanomètre. Des mesures structurales directes ont été effectuées. On peut citer la microscopie électronique à balayage (SEM) et par transmission (TEM), la spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) et la microscopie à force atomique (AFM) [123]. Ces études ont confirmé cette configuration microscopique sans toutefois donner plus détails. Pour chacune de ces méthodes, les solutions sont mises sous forme de dépôt solide. Malgré des étapes de dilution et de rinçage, il est très difficile d'isoler les composés NT/TPP des molécules de TPP libres. Il est alors impossible d'identifier les molécules effectivement liées au nanotube et celles formant des amas à proximité. Ceci constitue le facteur principal limitant les conclusions au sujet d'éventuels arrangements spécifiques ou structures en multicouches autour des nanotubes.

Du point de vue des simulations moléculaires, les calculs *ab initio* de Correa et al. [121,122] ont permis d'évaluer la distance d'adsorption des molécules de TPP sur les parois des nanotubes. Cette grandeur est estimée à 0,31, 0,38 et 0,36 nm respectivement pour les 3 espèces chirales $(8,0)$, $(6,5)$ et $(14,0)$. Cette valeur apparaît tout à fait cohérente avec nos premières observations. Elle correspond à la distance typique entre 2 plans de graphène dans la structure multi-feuillets du graphite (0,34 nm), ou à 2 fois le rayon de Van der Waals d'un atome de carbone. Cette proximité provient de la forte interaction π-π entre le tube et le cycle conjugué de la molécule, et autorise un transfert d'énergie très efficace.

3.4.2 Environnement diélectrique

Une dizaine de solutions issues d'une même solution mère de nanotubes HiPCO et avec différentes concentrations de TPP sont étudiées. De fortes concentrations en TPP sont principalement mises en jeu ici. L'excès de ce réactif permet de forcer l'avancement de la réaction de fonctionnalisation. On s'assure ainsi d'obtenir une couverture maximale des nanotubes. Une mesure de PLE dans les mêmes conditions pour cet ensemble de solutions donne accès à l'évolution des propriétés des composés pour les différentes espèces chirales. Le décalage des transitions optiques S_{11} (émission) et S_{22} (excitation) est évalué pour 16 espèces différentes présentes en solution. Ces grandeurs sont présentés en Figure 3.14 pour une sélection de 7 espèces chirales.

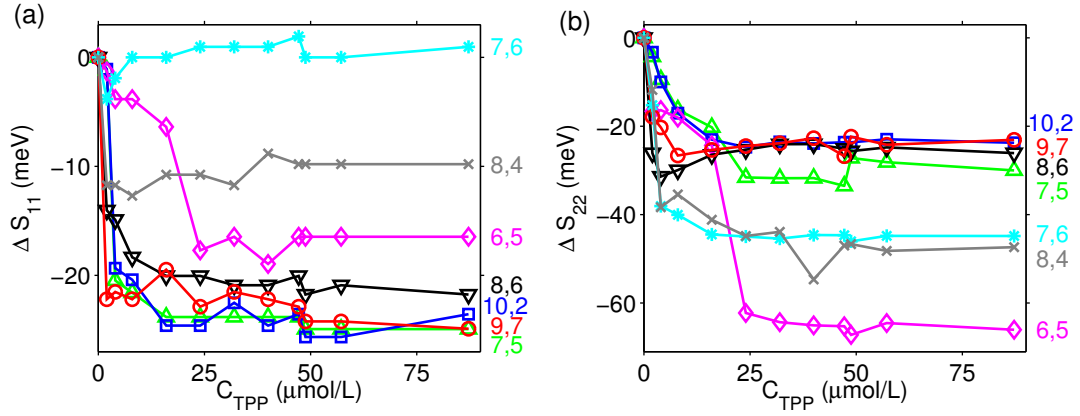


FIGURE 3.14 – Variation des énergies des transitions optiques (a) S_{11} et (b) S_{22} en fonction de la concentration initiale de TPP mises en jeu dans la fonctionnalisation, pour une sélection de 7 espèces chirales.

L'allure globale de l'évolution avec la concentration en TPP est identique pour toutes les espèces et pour les 2 transitions. Le décalage spectral se fait vers le rouge (basse énergie) et augmente en valeur absolue avec la concentration initiale de TPP introduite. Les courbes présentent une saturation très nette dont les valeurs limites restent constantes pour des concentrations jusqu'à 4 fois supérieures à celle du seuil. La concentration de seuil où le décalage maximal est atteint apparaît différente pour chaque espèce. Ce point sera repris en détail dans le paragraphe 3.5 qui suit.

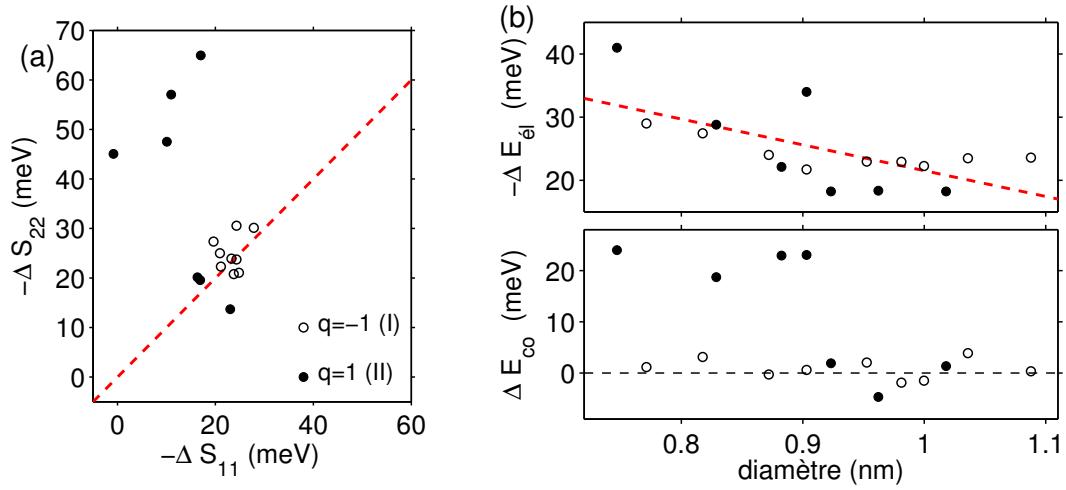


FIGURE 3.15 – (a) Décalages spectraux des deux transitions optiques S_{11} et S_{22} pour 16 espèces chirales. Les contributions électronique et de contrainte sont extraites avec la relation (3.3). (b) Évolution de ces deux contributions en fonction du diamètre des espèces.

On évalue le décalage effectif des transitions en prenant la moyenne des grandeurs sur les sept dernières solutions (soit une concentration initiale en TPP supérieure à 25 μmol.L^{-1}). Ces données sont présentées en Figure 3.15a pour l'ensemble des 16 espèces. Elles mettent en évidence, pour la grande majorité des espèces chirales (12 d'entre elles) et pour les deux transitions, un décalage de même amplitude vers le rouge, entre 15 et 30 meV. Cet effet commun à S_{11} et S_{22} a été attribuée qualitativement à un changement de l'environnement diélectrique des nanotubes (paragraphe 3.2.2). Il existe néanmoins quatre espèces $((6,5)$, $(8,4)$, $(7,6)$ et $(11,1)$, dont 3 sont représentées en Figure 3.14) s'écartant de cette relation. Pour ces espèces atypiques, le décalage absolu sur la deuxième résonance est nettement supérieur à celui sur la première.

Un autre phénomène que l'écrantage diélectrique pourrait introduire une variation des énergies des transitions optiques des nanotubes de carbone. Il s'agit des contraintes mécaniques, déjà évoquées au paragraphe 2.1.3. Dans ce cas, le décalage spectral correspondant est différent selon la transition et selon la famille des nanotubes [79,80]. On observe une augmentation de l'énergie de la transition S_{11} pour des tubes de type II ($q = 1$) et pour S_{22} des tubes de type I ($q = -1$), et inversement, une diminution de l'énergie de S_{11} des tubes de type I et de S_{22} des tubes de type II.

Le décalage total évalué expérimentalement est donc la somme des deux phénomènes : $\Delta E_{tot} = \Delta E_{el} + \Delta E_{co}$, ΔE_{el} et ΔE_{co} correspondant respectivement aux effets électroniques et aux effets de contrainte. Du fait des comportements antagonistes, il est possible d'extraire ces deux composantes à partir de nos mesures. En supposant un décalage d'amplitude égale en valeur absolue pour les deux transitions, on obtient les relations [130, 131] :

$$\Delta E_{el} = \frac{\Delta S_{11} + \Delta S_{22}}{2} \; ; \qquad \Delta E_{co} = \frac{\Delta S_{11} - \Delta S_{22}}{2} \tag{3.3}$$

À l'exception de quatre espèces atypiques, qui sont de faible diamètre et de type II, on obtient bien une contribution nulle des effets de contrainte (Figure 3.15b). Ces résultats sont à mettre en regard avec les travaux de Stranks *et al.* [131], qui ont mis en évidence avec la même démarche des effets de contrainte prépondérants dans une étude similaire. Les objets étudiés sont des nanotubes de carbones fonctionnalisés par des molécules de type porphyrine polymérisées entre elles. Le décalage des transitions optiques induit par les chaînes moléculaires entourant le nanotube présentent une dépendance claire selon la famille des tubes semiconducteurs, caractéristique des effets de contrainte.

En revanche, les molécules de TPP indépendantes dans notre étude n'induisent dans la majorité des cas pas de contrainte mécanique. On peut remarquer que les quatre espèces qui ne semblent pas vérifier ce résultat ne se singularisent dans aucune des autres études (par exemple en terme d'efficacité de transfert au paragraphe 3.2.4 ou d'affinité chimique au paragraphe 3.5.2). L'origine physique de cet écart au comportement général n'est pour l'instant pas identifiée et un biais dans les approximations menant aux relations (3.3) n'est pas à exclure.

En conclusion, les variations liées exclusivement au changement de l'environnement diélectrique sont similaires pour l'ensemble des espèces. Elles semblent suivre une légère tendance : l'amplitude du décalage diminue lorsque le diamètre du nanotube augmente. On sait que l'influence du milieu diélectrique extérieur sur l'énergie de la transition provient du fait que l'enveloppe de l'exciton s'étend en dehors du nanotube [36, 38]. Ainsi, pour un nanotube de très petit diamètre, l'influence relative du milieu extérieur est plus importante et provoque un plus fort décalage.

Miyauchi *et al.* [38] ont étudiés de manière quantitative le décalage de la première transition optique S_{11} des nanotubes en fonction du milieu diélectrique environnant de constante ε. Une relation semi-empirique liant directement ΔS_{11} et ε pour les différentes espèces (n, m) est ainsi proposée :

$$\Delta S_{11} = \frac{A + Bd_{NT} + (C + D/d_{NT})\cos(3\theta)}{\varepsilon d_{NT}^2/E + 1/1,5}(1 - \varepsilon) \tag{3.4}$$

avec les paramètres $(A; B; C; D; E)$ estimés à $(36; -4; 0; 0; 1,5)$ et $(33; -3; 6; 7; 1,5)$ pour les tubes de type I et II respectivement, les énergies étant prises en meV et les longueurs en nm. Cette relation prend comme référence du décalage spectral une valeur de la transition obtenue dans le vide. Notre étude en revanche considère le décalage entre une configuration où le tube est entouré de surfactants et une autre où les molécules de TPP se sont placées entre le tube et les surfactants. On évalue ainsi dans un premier temps le décalage $\Delta S_{11}^{micelle}$ induit par l'environnement micellaire en solution aqueuse. L'indice optique de l'eau étant de 1,3 tout comme celui de molécules organiques transparente dans cette gamme optique [132], on estime grossièrement que la constante diélectrique du milieu micellaire vaut 1,5. Utilisée dans la relation (3.4), cette valeur donne ainsi $\Delta S_{11}^{micelle} \simeq -10$ meV. La constante diélectrique ε_{TPP} des colorants est alors extraite de la formule semi-empirique (3.4) en considérant un décalage total $\Delta S_{11}^{total} = \Delta S_{11}^{micelle} + \Delta S_{11}$. Si on se restreint aux espèces ne semblant pas présenter de contraintes mécaniques, on obtient une valeur $\varepsilon_{TPP} \simeq 4 \pm 1$. Celle-ci peut être comparée avec des valeurs issues de la littérature, évaluées pour des films de faible épaisseur (quelques couches moléculaires) de molécules de la famille des porphyrines [133, 134].

On trouve des indices optiques complexes de l'ordre de $\tilde{n} \simeq 1{,}8$ hors des résonances et $\tilde{n} \simeq 1{,}8 - 1{,}1i$ à résonance. Le constante diélectrique correspondante $\varepsilon_{TPP} = \mathrm{Re}(\tilde{n}^2)$ vaut respectivement 3,4 et 4,6. L'évaluation à l'aide du décalage spectral expérimental apparaît compatible avec ces données.

Le nanotube fonctionnalisé est ainsi plongé dans un milieu de constante diélectrique moyenne nettement supérieure à celle usuellement perçue dans les micelles. Ces différentes considérations confirme donc l'idée d'une couverture compacte des molécules de TPP autour du nanotube de carbone.

3.4.3 Une couverture compacte

Saturation de la couverture

On reprend ici l'étude des propriétés optiques des solutions en excès de TPP. Un paramètre intéressant pour quantifier le transfert d'énergie entre TPP et nanotubes est le rapport de transfert R. Il est défini pour chacune des espèces chirales par la relation : $R = I_{Soret}/I_{S_{22}}$. I_{Soret} est l'intensité de PL de l'espèce pour une excitation résonante avec la bande de Soret des TPP liées aux nanotubes et introduisant le transfert d'énergie (2,82 eV). $I_{S_{22}}$ est l'intensité de PL en résonance avec le niveau S_{22} de l'espèce. Ces intensités sont normalisées pour un même nombre de photons incidents. Ce rapport de transfert R est un facteur empirique différent de l'efficacité de transfert η_T. Il permet de comparer les deux mécanismes complets de photoluminescence, de l'absorption du photon (par la TPP ou le nanotube) jusqu'à l'émission par le nanotube. Il fait ainsi intervenir les rendements de PL et les sections efficaces d'absorption des molécules et des tubes. Alors que $\eta_T \simeq 1$ pour l'ensemble des espèces, R varie sensiblement et peut atteindre des valeurs supérieures à 1. Ce point sera repris en détail au paragraphe 4.2.1. Le rapport R peut-être extrait facilement des cartes de PLE pour les espèces majoritaires bien séparées spectralement en émission. La Figure 3.16 présente l'évolution de R pour les différentes solutions pour les espèces $(6,5)$, $(7,5)$, $(10,2)$, $(8,6)$.

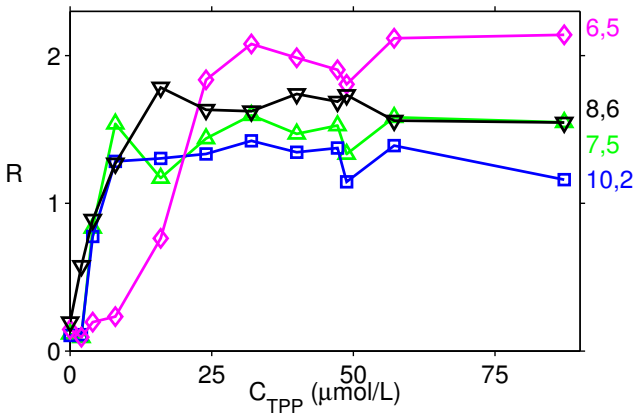


FIGURE 3.16 – Rapport de transfert R en fonction de la concentration initiale de TPP en solution évalué pour quatre espèces chirales.

La Figure 3.16 apparaît très similaire aux Figures 3.14 correspondant à l'évolution

des décalages spectraux des transitions optiques. Un même comportement de saturation avec l'augmentation de la concentration de TPP est observé. De plus, les seuils où le plateau est atteint sont identiques pour l'ensemble des trois grandeurs, R, ΔS_{11} et ΔS_{22}. Ces trois grandeurs partagent la même évolution car elles sont en fait l'image d'un même phénomène physique : la couverture du nanotube par les molécules de TPP. Lorsqu'une portion de nanotube est fonctionnalisée par une molécule de TPP, les transitions S_{11} et S_{22} sont décalées et le transfert d'énergie devient possible. Ainsi, la saturation de ces grandeurs apparaît lorsqu'un nombre maximal de molécules liées aux nanotubes est atteint. Les valeurs intermédiaires correspondent à une couverture incomplète.

Chaque nanotube présente ainsi un nombre limité de sites d'adsorption. L'hypothèse la plus simple est celle d'une couverture monocouche et compacte des tubes. Les molécules de TPP en excès restent libres en micelle dans la solution. Cette idée est confortée par le fait qu'il n'apparaît aucune signature de la formation d'un empilement de TPP telle qu'un décalage des raies d'absorption. L'établissement de plusieurs couches semble donc peu probable. Toutefois, si de telles couches se formaient, les plateaux observés sur ΔS_{11} et ΔS_{22} indiquent qu'elles n'auraient que peu d'influence sur les nanotubes. En particulier, la saturation du rapport de transfert R démontre que ces éventuelles couches supérieures ne participeraient en aucune façon au transfert d'énergie. Du point de vue photo-physique, cette configuration serait en tout point équivalente à celle d'une monocouche. Les différentes discussions qui vont suivre se basant sur l'existence d'une monocouche ne serait donc pas modifiées.

Pour une couverture compacte des TPP sur la paroi des nanotubes, on peut évaluer le nombre de molécules adsorbées par unité de longueur du tube. Les molécules de TPP peuvent être modélisées en première approximation comme des carrés de côté $L_{TPP} = 1{,}25$ nm séparés par une distance minimale $D_{TPP} = 0{,}35$ nm correspondant aux contraintes stériques (2 fois le rayon de Van der Waals typique). Le gamme de diamètres correspondant aux nanotubes étudiés (CoMoCAT et HiPCO) s'étend de 0,7 à 1,1 nm, du même ordre de grandeur que la taille des TPP. Ainsi, en prenant en compte une distance entre TPP et nanotube d'environ 0,35 nm, seulement 3 molécules de TPP peuvent être présentes sur la circonférence d'un nanotube (Figures 3.6 et 3.8). La gamme restreinte de diamètres fait que cette configuration est valable pour l'ensemble des espèces chirales étudiées. On peut donc estimer la couverture N, c'est-à-dire le nombre de molécules de TPP fixées sur les nanotubes par unité de longueur, avec la relation $N = 3/(L_{TPP} + D_{TPP})$ donnant $N \simeq 1900\ \mu\text{m}^{-1}$. Il s'agit ici d'une borne supérieure, la valeur réelle pouvant être légèrement plus faible si la couverture n'est pas totalement compacte.

Évaluation quantitative expérimentale

Il est toutefois possible d'obtenir une évaluation approximative mais quantitative de la couverture moyenne des nanotubes de carbone quand ils sont fonctionnalisés. On considère la relation :

$$NT + TPP \rightleftharpoons NT/TPP \tag{3.5}$$

Le terme NT correspond ici à un site d'adsorption sur la paroi d'un nanotube pour une molécule unique de porphyrine TPP. Les concentrations initiales respectives en solution de ces sites et molécules libres sont C_{SITE} et C_{TPP}. Le terme NT/TPP s'identifie alors

à un site sur le nanotube occupé par une molécule. On définit ξ_{eq} la concentration de ces sites occupés à l'équilibre chimique . On introduit également la constante de réaction effective K_{eff} traduisant l'affinité entre nanotubes et porphyrines. La couverture en molécules des nanotubes N correspond au nombre de sites occupés par unité de longueur de tube, elle peut ainsi être évaluée grâce au rapport entre la concentration de sites occupés à l'équilibre ξ_{eq} et la concentration totale de nanotubes en solution C_{NT}, soit $N = \xi_{eq}/C_{NT}$.

Expérimentalement, la concentration initiale en TPP C_{TPP} est parfaitement connue. Elle constitue l'unique variable entre les différentes suspensions étudiées optiquement. Pour chaque solution, la photoluminescence des TPP libres peut être évaluée simplement. L'intensité intégrée I_{PL} du signal de PL des bandes $Q_x(0,0)$ et $Q_x(0,1)$ (paragraphe 3.1.2) est mesurée pour une excitation sur la bande de Soret non décalée, à 2,95 eV. Du fait de l'extinction du signal de PL des TPP liées aux tubes, la concentration en molécules libres à l'équilibre, c'est-à-dire la concentration initiale C_{TPP} retranchée du nombre de molécules adsorbées ξ_{eq}, est directement proportionnelle (avec un facteur α) à l'intensité I_{PL} mesurée, soit $\alpha I_{PL} = C_{TPP} - \xi_{eq}$. On obtient ainsi la relation à l'équilibre chimique :

$$K_{eff} = \frac{\xi_{eq}}{(C_{TPP} - \xi_{eq})\,(C_{SITE} - \xi_{eq})} = \frac{C_{TPP} - \alpha I_{PL}}{\alpha I_{PL}\,(C_{SITE} + \alpha I_{PL} - C_{TPP})} \tag{3.6}$$

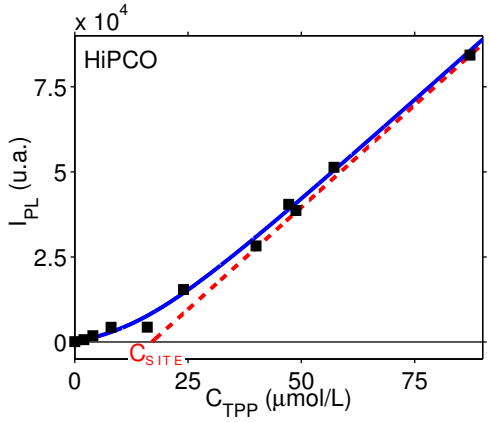


FIGURE 3.17 – Intensité de PL des TPP libres (excitation à 2,95 eV) pour différentes solutions de composés NT/TPP obtenus avec une même solution de nanotube HiPCO et plusieurs solutions de TPP de concentration différentes. L'ajustement avec la relation (3.6) et le comportement asymptotique à forte concentration sont présentés en traits respectivement continu et discontinu.

La Figure 3.17 présente l'intensité de PL des TPP libres (I_{PL}) évaluée expérimentalement en fonction de la concentration initiale en TPP (C_{TPP}) pour l'ensemble des suspensions introduites précédemment. On peut remarquer en particulier deux régimes avec une rupture de pente nette pour une concentration initiale de TPP correspondant à la fonctionnalisation totale de l'ensemble des espèces chirales de l'échantillon (Figure 3.16). Le comportement asymptotique observé se retrouve en reprenant la première égalité de la relation (3.6). En remarquant que K_{eff} et C_{SITE} sont fixés et

l'avancement ξ_{eq} est borné ($\xi_{eq} \leq \min(C_{SITE}; C_{TPP})$), on obtient $\xi_{eq} \simeq C_{SITE}$ lorsque $C_{TPP} \gg C_{SITE}$. Cette égalité signifie simplement que pour les fortes concentrations de TPP, l'ensemble des sites disponibles sur les nanotubes sont occupés. En reprenant la relation $\alpha I_{PL} = C_{TPP} - \xi_{eq}$ illustrant la conservation de la matière, on peut écrire l'équation de l'asymptote oblique : $I_{PL} = \alpha^{-1}(C_{TPP} - C_{SITE})$. Seules les molécules de TPP en excès sont restées libres dans des micelles distinctes et peuvent contribuer à la luminescence. Le comportement asymptotique du signal de PL des TPP libres pour les suspensions de composés NT/TPP issus de tubes HiPCO permet donc de confirmer l'hypothèse précédente d'une couverture atteignant une saturation et où seules les molécules en excès restent en suspension micellaire. Au final, l'intersection de cette asymptote avec l'axe des abscisses fournit directement la concentration maximale de molécules liées aux nanotubes et donc la concentration des sites d'adsorption disponibles initialement.

Pour une meilleure évaluation quantitative, la relation complète (3.6) est ajustée aux données expérimentales (Figure 3.17). Une très bonne correspondance est obtenue, donnant accès à la concentration totale des sites d'adsorption C_{SITE} comme paramètre de l'ajustement. Dans les conditions où la porphyrine est en excès, la couverture en TPP des tubes est totale telle que $N = C_{SITE}/C_{NT}$. Elle ne peut néanmoins être évaluée quantitativement dans ce cas précis car la connaissance de la concentration en nanotubes dans la solution est indispensable.

Cette grandeur est en effet très difficile à évaluer même en ordre de grandeur. La source de nanotubes HiPCO consiste en un mélange de tubes et de carbone amorphe ayant subit plusieurs étapes de sonication et de centrifugation (paragraphe 1.2.1). Une caractérisation *a priori* en utilisant la masse de nanotubes introduite initialement n'est pas possible du fait de la perte de matière lors de ces étapes. Une caractérisation *a posteriori* par le spectre d'absorption n'est également pas précise du fait de la présence d'un très grand nombre d'espèces chirales différentes d'extinctions molaires relatives inconnues.

Pour parvenir à un résultat quantitatif, la même procédure a été réalisée avec une solution de nanotubes enrichie en tube $(6,5)$ (source *NanoIntegris*). La pureté chirale de cet échantillon permet de s'affranchir des limitations évoquées précédemment. Le même comportement asymptotique du signal de PL en fonction de la concentration en TPP est retrouvé (Figure 3.18b). La comparaison avec l'évolution du rapport R montre que la rupture de pente correspond bien à la fonctionnalisation totale des nanotubes. On remarque néanmoins que la rupture de pente est moins nette, signe d'une fonctionnalisation totale plus difficilement atteinte pour cette espèce précisément. Cette évolution de l'affinité sera reprise en détails dans le paragraphe suivant.

On peut enfin déduire la concentration initiale en site d'adsorption C_{SITE} en effectuant l'ajustement des données expérimentales avec la relation (3.6). La concentration C_{NT} de nanotubes peut être ici déterminée par une mesure d'absorbance de l'espèce majoritaire $(6,5)$ et la connaissance de l'absorptivité de cette espèce. La section efficace d'absorption de nanotubes uniques $(6,5)$ a notamment été évaluée expérimentalement au niveau de la résonance S_{22} pour une excitation polarisée parallèlement au nanotube : $\sigma_{S_{22}}^{(6,5)} = 3{,}2.10^{-17}$ cm^2/atome [135]. On peut déduire de cette valeur l'absorptivité en solution $\epsilon_{S_{22}}^{(6,5)} = 2{,}5.10^{8}$ L.mol^{-1}.cm^{-1}.μm^{-1}. La mesure de l'absorbance de la solution à la résonance $S_{22}^{(6,5)}$ permet alors d'évaluer l'abondance des nanotubes $(6,5)$ majoritaires

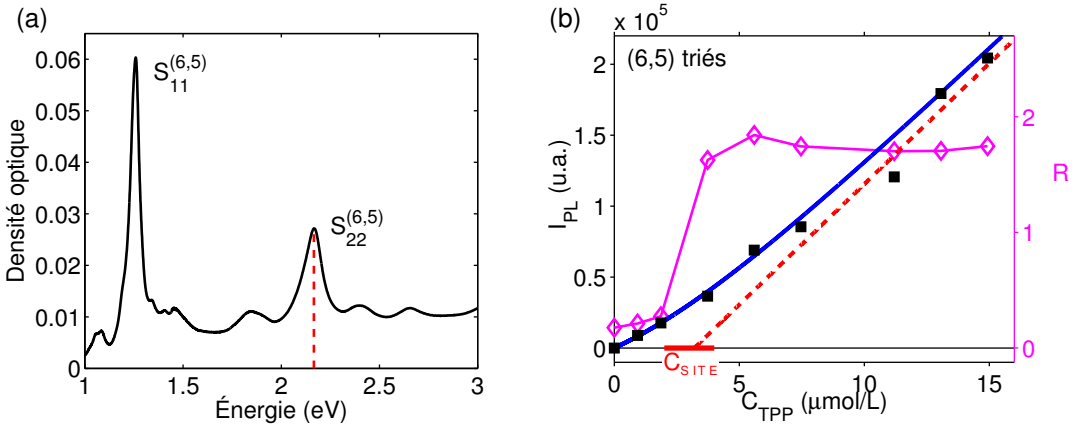


FIGURE 3.18 – (a) Spectre d'absorption d'une solution de nanotube enrichie en $(6,5)$. (b) Intensité de PL des TPP libres (excitation à 2,95 eV, bleu) et rapport de transfert R (rose) en fonction de la concentration initiale de TPP dans la solution de composés NT/TPP basée sur les tubes $(6,5)$.

en solution (Figure 3.18a). Les espèces minoritaires participant également à la réaction de fonctionnalisation, la concentration totale de nanotubes est sous-évaluée, d'un facteur qu'on peut estimer de l'ordre de $\simeq 20$ % pour ce type de suspension enrichie [44]. L'analyse des données expérimentales nous donne ainsi $C_{SITE} = (3\pm1).10^{-6}$ mol.L^{-1} et $C_{NT} = (1{,}3\pm0{,}3).10^{-9}$ μm.mol.L^{-1}. En reprenant la relation $N = C_{SITE}/C_{NT}$, on évalue au final la couverture $N \simeq (2300 \pm 900)$ μm^{-1}. Cette valeur expérimentale présente une forte incertitude provenant de l'évaluation des paramètres C_{SITE} (ajustement numérique) et C_{NT} (pureté de la suspension inconnue). On note néanmoins qu'elle inclut la valeur obtenue dans le cas décrit précédemment, $N = 1900$, en supposant l'existence d'une couche unique et compacte de molécules de TPP autour des tubes Ce résultat renforce donc la validité de cette hypothèse.

3.5 Thermodynamique de réaction

L'étude précédente s'est focalisée sur la saturation de l'adsorption sur les nanotubes des molécules de TPP lorsque celles-ci sont placées en excès dans la solution. Il est apparu que la transition vers ce régime final s'effectue pour des concentrations différentes selon les espèces chirales considérées. Cette observation met en évidence une variation de l'affinité entre porphyrines et nanotubes. L'analyse des états intermédiaires de couverture des composés NT/TPP va permettre dans la suite d'évaluer quantitativement les caractéristiques thermodynamiques de la réaction de fonctionnalisation.

3.5.1 Équation de réaction

On peut réintroduire dans un premier temps l'équation de réaction simple :

$$NT_{n,m} + TPP \rightleftharpoons NT_{n,m}/TPP \tag{3.7}$$

$NT_{n,m}$ et $NT_{n,m}/TPP$ correspondent à un site d'adsorption sur un nanotube respectivement libre ou occupé. On distingue cette fois-ci l'espèce chirale du nanotube considéré, et on introduit une constante de réaction $K_{n,m}$ différente pour chaque espèce. Cette réaction permet, à l'équilibre, de relier la fraction des sites d'adsorption occupés $X_{n,m} \in [0,1]$ à la concentration de porphyrines en solution $[TPP]_{eq}$:

$$X_{n,m} = \frac{K_{n,m}[TPP]_{eq}}{1 + K_{n,m}[TPP]_{eq}} \tag{3.8}$$

Cette relation s'identifie au modèle très général d'adsorption dit de Langmuir [136]. La concentration en TPP dans la solution est dans ce cas substituée par la pression partielle des molécules pouvant être adsorbées. Ce cadre théorique simple est largement utilisé pour décrire l'interaction entre une surface et un gaz moléculaire pouvant être adsorbé. On peut noter qu'il est notamment introduit pour analyser l'adsorption des molécules d'eau à la surface de nanotubes de carbone suspendus et placés dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau [137].

La variation de $K_{n,m}$ en fonction de l'espèce chirale donne une information sur l'affinité entre cette espèce et les molécules de TPP. Plus précisément, $K_{n,m}$ correspond à l'inverse de la concentration en TPP fournissant une demi-couverture des nanotubes ($X = 0{,}5$). Une forte valeur de $K_{n,m}$ implique ainsi une forte affinité des TPP avec l'espèce (n,m). Il s'agit là du seul paramètre introduit dans le modèle. Il fixe également la pente de la transition entre une couverture nulle et une couverture totale. Ainsi, dans ce cadre théorique simple, l'évolution de l'ensemble des espèces est identique en échelle $K_{n,m}[TPP]_{eq}$. On peut introduire un nouveau degré de liberté en considérant le modèle dit de Hill qui donne la relation [138, 139] :

$$X_{n,m} = \frac{(K_{n,m}[TPP]_{eq})^{h_{n,m}}}{1 + (K_{n,m}[TPP]_{eq})^{h_{n,m}}} \tag{3.9}$$

Le terme $h_{n,m}$ est appelé coefficient de Hill et ajuste de manière effective la pente de la transition entre couvertures nulle et totale, indépendamment de la constante de réaction $K_{n,m}$. Cette dernière conserve sa première interprétation, c'est-à-dire l'inverse de la concentration en TPP pour une demi-couverture. Ce modèle est usuellement développé en biochimie pour analyser le mécanisme de liaison des ligands sur les récepteurs d'une macromolécule (une protéine par exemple) [138, 139]. Ce cadre théorique a été récemment mis en œuvre pour étudier la compétition entre différentes molécules pouvant enrober des nanotubes de carbone en solution aqueuse, telle que différentes molécules de surfactant [140] ou des molécules d'ADN [141]. On peut remarquer que l'expression (3.9) correspond à l'équation de réaction :

$$NT_{n,m} + h_{n,m}TPP \rightleftharpoons NT_{n,m}/TPP_{h_{n,m}}. \tag{3.10}$$

Cette expression peut laisser penser que $h_{n,m}$ peut être interprété comme le nombre total de molécules de TPP pouvant se lier à un site de nanotube. En réalité, le mécanisme microscopique sous-jacent est très improbable car il mettrait en jeu l'interaction simultanée entre $h_{n,m}+1$ macromolécules. Le coefficient de Hill ne représente ainsi pas un nombre physique de ligands par site mais indique de manière empirique le degré de

coopérativité de la réaction [139]. En effet, une valeur $h_{n,m} > 1$ implique que l'adsorption d'une première molécule favorise l'adsorption de nouvelles. Dans le cas contraire ($h_{n,m} < 1$), la présence d'une molécule adsorbée diminue l'affinité entre les réactifs.

Dans ce cadre, les grandeurs $K_{n,m}$ et $h_{n,m}$ peuvent être ajustées à partir des mesures optiques expérimentales. On reprend pour cela un échantillon d'une dizaine de solutions de composés NT/TPP à base d'une même suspension mère de nanotubes HiPCO et d'une solution de TPP en micelles avec différentes concentrations initiales. Ces concentrations sont choisies pour décrire la gamme de transition entre couvertures nulle et totale des différentes espèces. Les paramètres évalués expérimentalement nécessaires à l'ajustement de la relation (3.9) sont $X_{n,m}$ et $[TPP]_{eq}$. La concentration en molécules de TPP libres à l'équilibre $[TPP]_{eq}$ peut être évaluée à l'aide de l'intensité de PL I_{PL} des bandes $Q_x(0,0)$ et $Q_x(0,1)$ vers 1,8 eV pour une excitation à 2,95 eV. Cette évaluation requiert d'utiliser une solution référence de TPP en micelles de concentration connue pour obtenir le coefficient de proportionnalité entre $[TPP]_{eq}$ et I_{PL}, et donc la valeur absolue de $[TPP]_{eq}$ pour les solutions de composés.

La fraction des sites d'adsorption occupés sur les nanotubes $X_{n,m}$ peut être évaluée à l'aide du signal de PL des nanotubes de carbone. On met ici à profit le décalage spectral induit sur les transitions optiques des nanotubes par la présence d'une molécule de TPP adsorbée (paragraphe 3.4.2). On identifie en effet deux taches sur les cartes de PLE, de coordonnées (S_{11}, S_{22}) et $(S_{11} + \Delta S_{11}, S_{22} + \Delta S_{22})$, correspondant respectivement aux nanotubes nus et aux composés fonctionnalisés. L'intensité de PL est évaluée quantitativement en intégrant le signal sur un intervalle spectral de ± 10 meV en énergie d'excitation et d'émission. La fraction $X_{n,m}$ de sites occupés s'obtient en effectuant le rapport entre l'intensité mesurée pour la tache décalée spectralement (proportionnelle aux nombres de sites occupés) et la somme des deux intensités (proportionnelle aux nombres total de sites). On peut ainsi isoler l'évolution de la couverture d'une quinzaine d'espèces chirales différentes dans le cas de composés issus de nanotubes HiPCO. On peut également utiliser le transfert d'énergie pour évaluer $X_{n,m}$. En effet, l'intensité de PL de la tache obtenue pour une excitation à 2,82 eV est directement proportionnelle au nombre de sites occupés (paragraphe 3.4.3). Le rapport entre l'intensité intégrée de PL par transfert et l'intensité totale des taches par excitation intrinsèque des nanotubes est ainsi proportionnel à $X_{n,m}$. Il varie de 0 pour une couverture nulle à la valeur du coefficient de transfert R pour une couverture totale. Il a été vérifié dans les observations qui vont suivre l'équivalence de ces deux démarches.

3.5.2 Affinité entre nanotubes et molécules

La Figure 3.19 présente les données de PLE mesurées pour un sous-ensemble des solutions étudiées. Les gammes d'énergie pour l'excitation et la détection sont centrées respectivement autour des transitions S_{22} et S_{11} de l'espèce $(6,5)$. On observe ainsi très clairement la transition entre une tache attribuée à des nanotubes nus pour une faible concentration de TPP et une tache associée aux composés fonctionnalisés à plus forte concentration. La gamme de concentrations initiales en TPP choisie permet de suivre cette transition pour l'ensemble des espèces chirales en solution. On peut ainsi extraire la fraction de la couverture $X_{n,m}$ pour un total de 16 espèces de nanotubes.

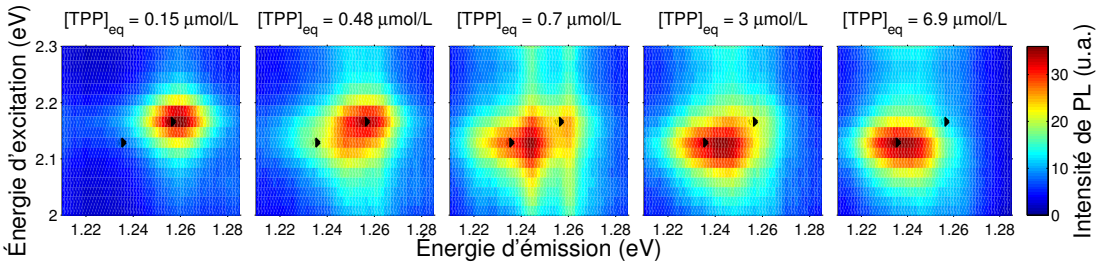


FIGURE 3.19 – Cartes de PLE pour des solutions présentant différentes concentrations $[TPP]_{eq}$ de TPP à l'équilibre, centrées sur le couple d'énergie (S_{11}, S_{22}) de l'espèce $(6,5)$. La transition d'une couverture nulle à une couverture totale est mise en évidence par le décalage spectral vers le rouge, les deux positions extrémales du maximum d'intensité étant indiquées.

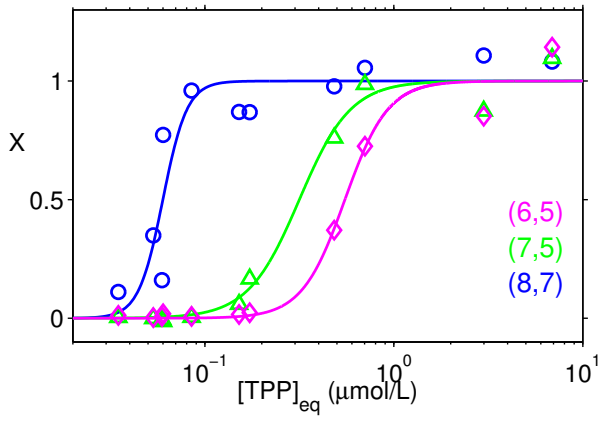


FIGURE 3.20 – Fraction des sites occupés en fonction de la concentration à l'équilibre en TPP pour trois espèces chirales. Les données expérimentales (points) sont ajustées par l'équation (3.9) (courbe).

L'évolution de la couverture $X_{n,m}$ en fonction de la concentration de TPP à l'équilibre $[TPP]_{eq}$ est donnée en Figure 3.20 pour 3 espèces de nanotube. Les données expérimentales peuvent être ajustées quantitativement à l'aide de l'équation de Hill (3.9). L'ensemble des paramètres extraits du modèle sont représentés en Figure 3.21. Les coefficients de Hill $h_{n,m}$ obtenus présentent une moyenne de l'ordre de 2 avec une forte incertitude. Il n'est ainsi pas possible de définir une tendance de cette grandeur en fonction des paramètres géométriques des nanotubes, diamètre ou angle chiral (Figure 3.21a,b). Néanmoins, les valeurs strictement supérieures à 1 démontrent un caractère légèrement coopératif de l'adsorption des TPP. En effet, l'ajustement des données expérimentales par le modèle plus simple de Langmuir (Équation (3.8)) où ce coefficient est fixé à 1 fournit un résultat nettement moins satisfaisant.

Les constantes de réaction $K_{n,m}$, reliées à l'inverse de la concentration en TPP pour une demi-couverture, présentent des valeurs comparables avec les deux modèles. Celles-ci sont comprises entre 2.10^6 et 2.10^7. Alors qu'aucune tendance ne ressort en fonction

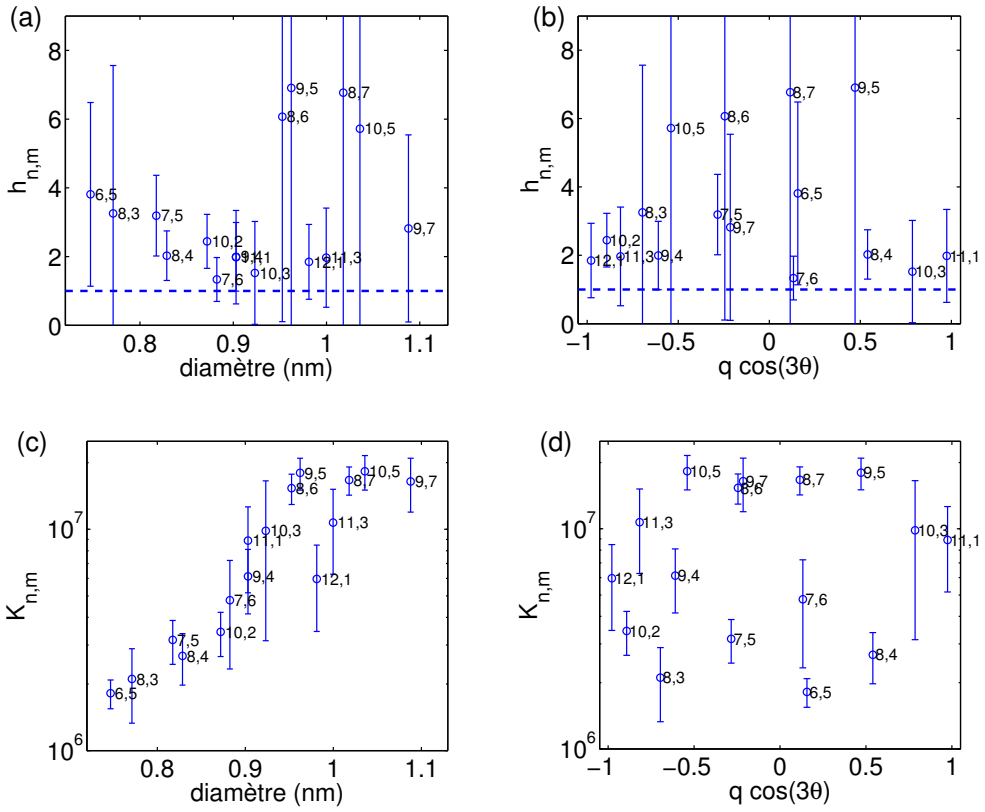


FIGURE 3.21 – Paramètres donnant le meilleur ajustement des données expérimentales avec l'équation (3.9), pour l'ensemble des espèces chirales en solution et en fonction de leur paramètres géométrique, diamètre et angle chiral

de l'angle chiral, les constantes de réaction $K_{n,m}$ affichent une nette dépendance en fonction du diamètre de l'espèce (Figure 3.21c,d). Les nanotubes de plus grand diamètre présentent une constante de réaction plus forte, et donc une plus grande affinité avec les molécules de TPP. Ce résultat se traduit par leur fonctionnalisation en priorité par rapport aux espèces de plus faible diamètre. Pour les solutions de concentration intermédiaires en TPP, on peut ainsi avoir coexistence de composés NT/TPP parfaitement couverts et de nanotubes nus. Cette observation est en parfaite cohérence avec les remarques établies lors de l'étude de l'évolution du rapport de transfert R en fonction de la concentration initiale en TPP au paragraphe 3.4.3. On pouvait en effet remarquer une valeur maximale de R atteinte pour l'espèce $(9,7)$ tandis que celle pour l'espèce $(6,5)$ restait encore presque nulle (Figure 3.16).

L'augmentation de l'affinité entre nanotube et porphyrines avec le diamètre du premier observée dans notre étude est à mettre en regard avec les modélisations de la référence [122]. Il est montré que la molécule de TPP, pour augmenter la surface d'interaction avec la paroi du nanotube, présente une légère courbure qui tente d'épouser celle du tube. Cette condition est ainsi plus facilement vérifiée pour des diamètres de l'ordre de grandeur ou supérieurs à la taille du cycle central des TPP, soit 0,9 nm. Pour conforter cette vision, il apparaîtrait intéressant de répéter l'étude pour vérifier si l'évolution de la tendance pour des nanotubes de plus grand diamètre, supérieur à 1,1 nm, pour lesquels les variations de courbure sont moindres.

3.5.3 Énergie de liaison et interprétation microscopique

On peut enfin tenter de relier la constante de réaction à différentes grandeurs physiques. Dans ce but, on introduit l'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta_r G^\circ_{n,m}$ (aussi appelé énergie de Gibbs) qui est reliée à l'enthalpie $\Delta_r H^\circ_{n,m}$ et à l'entropie $\Delta_r S^\circ_{n,m}$ standard de réaction par la relation :

$$\Delta_r G^\circ_{n,m} = -RT\ln(K_{n,m}) = \Delta_r H^\circ_{n,m} - T\Delta_r S^\circ_{n,m}. \tag{3.11}$$

où $R = 8{,}3$ J.mol^{-1}.K^{-1} est la constante des gaz parfaits et T la température à laquelle la réaction s'est déroulée. Sur des faibles gammes de températures, on fait généralement l'hypothèse que $\Delta_r H^\circ_{n,m}$ et $\Delta_r S^\circ_{n,m}$ restent constants. Ainsi, l'évaluation de la variation de $K_{n,m}$, donc du déplacement de l'équilibre, en fonction de la température du milieu réactionnel fournit directement l'enthalpie et l'entropie de réaction.

Expérimentalement, le milieu aqueux en présence de surfactants ne permet pas de grandes variations de température. Typiquement, la couverture micellaire n'est pas dégradée pour des températures restreintes à un intervalle entre 10 °C et 50 °C. Le protocole précédent doit être modifié à la marge pour effectuer ces nouvelles mesures. Les solutions sont placées dans une étuve thermostatée pendant plusieurs jours pour permettre le déplacement de l'équilibre thermodynamique. Les mesures optiques sont alors effectuées en utilisant un support de cuve optique thermostaté : celui-ci est creux et métallique, relié à un circuit hydraulique composé d'une pompe et d'un bain thermostaté. La campagne de mesures systématiques doit prévoir une étude complète de PLE des solutions pour un nombre restreint de températures, dans le but de mettre en évidence une relation affine entre $-R\ln(K_{n,m})$ et $1/T$. La pente et l'ordonnée à l'origine s'identifieront alors respectivement à $\Delta_r H^\circ_{n,m}$ et $-\Delta_r S^\circ_{n,m}$.

Au moment de l'élaboration de ce manuscrit, cette étude est encore en cours. Différents tests ont pu être effectués menant à certains résultats préliminaires encourageants mais manquant de reproductibilité. Les réactifs pris en compte ne sont en effet pas dans une situation classique par rapport au cadre théorique élaboré, tels que solvatés dans une solution ou en phase gazeuse. La nécessité d'une couverture micellaire pour solubiliser les deux réactifs, nanotubes et porphyrines, pourrait ainsi influer sur les conditions de réversibilité de la réaction. L'existence de travaux très similaires sur la thermodynamique d'adsorption de surfactants [140] ou de molécules d'ADN [141] à la surface de nanotubes de carbone en solution aqueuse permet cependant d'assurer la faisabilité de cette étude.

Nous nous contenterons ainsi de discuter les valeurs de $\Delta_r G^\circ_{n,m} = -RT\ \ln(K_{n,m})$ obtenues à température ambiante (Figure 3.22) en fonction des données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature. L'enthalpie de réaction $\Delta_r H^\circ_{n,m}$ peut en effet être identifiée directement à une énergie de liaison, avec $\Delta_r H^\circ_{n,m} < 0$ caractérisant le caractère liant de l'interaction. À titre d'exemple, une liaison covalente entre atomes de carbone présente une énergie de -350 kJ.mol^{-1}. Les travaux similaires sur nanotubes ont mis en évidence une énergie de liaison de $\simeq -100$ kJ.mol^{-1} [137] pour des molécules d'eau adsorbées à la surface de tubes suspendus ainsi qu'une énergie de l'ordre de -20 kJ.mol^{-1} pour l'interaction entre nanotube et un brin d'ADN [141]. D'un point de vue numérique, les calculs de Correa *et al.* [122] déjà évoqués donnent pour notre système une énergie de liaison de $-1{,}29$ eV (-124 kJ.mol^{-1}), $-1{,}31$ eV (-126 kJ.mol^{-1}) et $-1{,}54$ eV (-148 kJ.mol^{-1}) respectivement pour les espèces $(8,0)$, $(6,5)$ et $(14,0)$. Ces valeurs se situent dans le même ordre de grandeur en valeur absolue que les enthalpies libres $\Delta_r G^\circ_{n,m}$ mesurées expérimentalement, comprises entre -41 et -35 kJ.mol^{-1} (Figure 3.22).

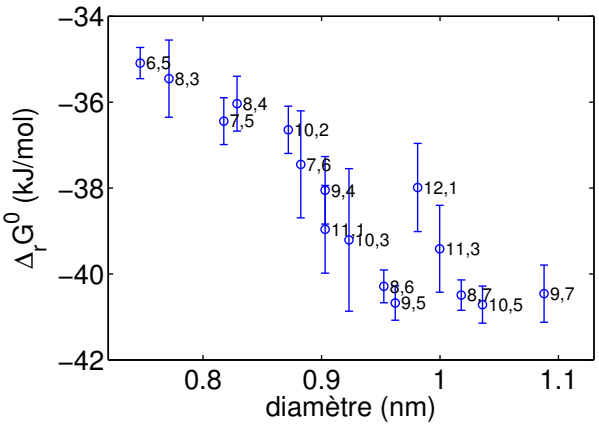


FIGURE 3.22 – Enthalpie libre standard (à température ambiante) de la réaction de fonctionnalisation des nanotubes par les molécules de TPP en fonction du diamètre des différentes espèces chirales.

Pour isoler la contribution de l'enthalpie $\Delta_r H^\circ_{n,m}$ et permettre une comparaison rigoureuse à l'énergie de liaison, il est nécessaire de prendre en compte l'entropie de réaction $\Delta_r S^\circ_{n,m}$. Cette grandeur est reliée à la variation des degrés de liberté entre les

deux configurations microscopiques initiale et finale, impliquées dans la fonctionnalisation des nanotubes. Il est illusoire de chercher à évaluer précisément la valeur de $\Delta_r S^\circ_{n,m}$ à l'aide d'un modèle purement théorique du fait de l'intervention de très nombreuses macromolécules (nanotubes, porphyrines, surfactant) possédant chacune un grand nombre de degré de liberté (translation, rotation, vibration). On peut néanmoins s'attendre à observer une valeur négative. En effet, l'adsorption de molécules à l'origine libre sur une surface entraîne en général un gel d'un certain nombre de degrés de liberté, notamment de translation, et donc une diminution globale de l'entropie. C'est le cas par exemple pour les brins d'ADN de petite taille enrobant un nanotube [141]. Ainsi les contributions de l'enthalpie ($\Delta_r H^\circ_{n,m} < 0$) et de l'entropie ($-T\Delta_r S^\circ_{n,m} > 0$) seraient opposées dans l'évaluation de $\Delta_r G^\circ_{n,m}$. La valeur négative de l'enthalpie libre obtenue expérimentalement signifierait que la réaction est gouvernée principalement par l'effet de l'enthalpie, donc de l'énergie de liaison. Elle permet enfin de s'attendre à une valeur de l'enthalpie supérieure à celle de l'enthalpie libre en valeur absolue, et donc se rapprochant des énergies de liaison typiques présentées précédemment ($\Delta_r H^\circ_{n,m} \simeq -100$ kJ.mol^{-1}).

On peut tenter de donner une évaluation très sommaire de la variation d'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ_{n,m}$. L'entropie de particules libres et sans interaction peut être évaluée analytiquement à partir des définitions générales, en considérant la fonction de partition de N particules indiscernables dans une boîte de volume V. On obtient la relation dite de Sackur–Tetrode [136, 142] :

$$S_{trans} = Nk_B \left[\ln\left((V/N)/\Lambda^3\right) + 5/2\right] \tag{3.12}$$

où $k_B = R/N_A \simeq 1{,}38.10^{-23}$ J.K^{-1} est la constante de Boltzmann. On introduit la longueur d'onde thermique de de Broglie $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ associée à une particule libre de masse m et d'énergie thermique $k_B T$. Cette relation évalue de manière quantitative l'entropie associée à des gaz monoatomiques [136, 142]. Elle reste applicable pour des objets en solution. Dans notre cadre, on peut évaluer l'entropie de la réaction $\Delta_r S^\circ_{n,m}$ en calculant la variation d'entropie correspondant au gel des translations dans l'espace des molécules de TPP du fait de l'adsorption à la surface des nanotubes, soit $\Delta_r S^\circ_{n,m} = 0 - S^\circ_{trans}$. L'entropie S°_{trans} doit être évaluée dans les conditions standards de concentration soit $N = N_A = 6{,}02.10^{23}$ et $V = 1$ L. On obtient, en reprenant la masse molaire des TPP $M_{TPP} = 615$ g.mol^{-1}, une valeur de $\Delta_r S^\circ_{n,m} = -0{,}16$ kJ.mol^{-1}.K^{-1}. La contribution à l'enthalpie libre de réaction est ainsi $-T\Delta_r S^\circ_{n,m} = 47$ kJ.mol^{-1}, soit $\Delta_r H^\circ_{n,m} = \Delta_r G^\circ_{n,m} + T\Delta_r S^\circ_{n,m} \simeq -95$ kJ.mol^{-1}. Cette valeur se rapproche comme attendu des énergies de liaison typiques attendues. On note que ce raisonnement surestime généralement la contribution des degrés de liberté de translation, les molécules n'étant pas parfaitement libres en solution [142]. Néanmoins, d'autres degrés de liberté pourraient également être altérés dans la réaction d'adsorption, tels que ceux liés à la rotation globale de la molécule ou à la rotation relative des groupements phényle du fait des contraintes stériques avec la paroi du nanotube.

Dans ce cadre simple, l'entropie de réaction $\Delta_r S^\circ_{n,m}$ est indépendante de l'espèce de nanotube considérée et donc notamment de son diamètre. L'évolution observée de $\Delta_r G^\circ_{n,m}$ avec le diamètre du nanotube aurait donc pour origine une variation de l'énergie de liaison. Cette remarque est cohérente avec une réaction gouvernée principalement par l'enthalpie. Elle est également à mettre en regard avec les résultats observés dans le cas de l'adsorption de molécules d'eau à la surface du nanotube.

Malgré le faible nombre d'espèces étudiées, une légère tendance semble indiquer une augmentation de l'énergie de liaison entre l'eau et le tube avec le diamètre de ce dernier [137]. De la même manière, les résultats de simulations numériques indiqués précédemment dévoilent une énergie de liaison similaire pour deux nanotubes de même diamètre et d'angle chiral différent ((8,0), d_{NT} = 0,63 nm et (6,5), d_{NT} = 0,75 nm avec $\Delta_r H^\circ_{n,m} \simeq -125$ kJ.mol^{-1}), mais une valeur supérieure en valeur absolue pour un tube de plus grand diamètre ((14,0), d_{NT} = 1,10 nm avec $\Delta_r H^\circ_{n,m} = -148$ kJ.mol^{-1}). On obtient grossièrement une pente théorique $\mathrm{d}\Delta_r H^\circ_{n,m}/\mathrm{d}d_{NT}$ traduisant l'évolution en diamètre de l'ordre de -60 kJ.mol^{-1}.nm^{-1}. Les données expérimentales montrent une pente $\mathrm{d}\Delta_r H^\circ_{n,m}/\mathrm{d}d_{NT} \simeq -25$ kJ.mol^{-1}.nm^{-1}, dans le même ordre de grandeur.

Les différentes considérations précédentes confirment la cohérence des résultats préliminaires obtenus dans cette étude thermodynamique de la réaction de fonctionnalisation. Des mesures complètes considérant l'évolution en température des grandeurs sont en cours et devront permettre de définir précisément la valeur absolue des énergies de liaison ainsi que son évolution avec le diamètre du nanotube impliqué.

3.6 Photoluminescence de composés fonctionnalisés uniques

En vue d'applications pratiques dans le domaine du photovoltaïque, on peut s'interroger sur le comportement des composés fonctionnalisés sous forme solide. Dans un dispositif classique, le milieu photo-actif est en effet déposée sous forme d'une couche mince sur substrat, en contact avec les différentes électrodes. La préservation des caractéristiques mises en évidence en solution, en particulier la forte efficacité de transfert entre porphyrine et nanotube, est indispensable au bon fonctionnement de la cellule. Dans le cadre de notre étude, l'utilisation de dépôts solides permet également d'étudier les propriétés optiques des composés pour des températures cryogéniques. Enfin, il est possible d'atteindre l'étude à l'échelle de l'objet unique lorsque la densité de composés déposés est fortement diminuée.

3.6.1 Transfert d'énergie sous forme solide

Des dépôts denses d'une solution de composés NT/TPP issus de nanotubes CoMoCAT enrichis en (6,5) ont été effectués sur substrat de quartz. Un protocole très simple, consistant à laisser sécher à l'air libre une goutte de solution, a été utilisé pour cette étude. L'opération a pu être répétée à plusieurs reprises pour augmenter la densité du dépôt.

Dans un premier temps, on peut observer que la photoluminescence des nanotubes est préservée sous cette configuration solide (Figure 3.23). Ce résultat n'a rien d'évident si on considère que la luminescence de dépôts similaires obtenus à partir de nanotubes nus en micelles est fortement atténuée. Cette extinction de la PL s'explique par les nombreuses voies de relaxation non radiative, en particulier un transfert de charges vers des tubes métalliques ou le substrat, introduites lorsque l'environnement des tubes n'est plus contrôlé [43]. Généralement, la préservation de l'individualisation et de l'isolement des nanotubes nécessite de les incorporer dans une matrice solide, par exemple composée de gélatine [79]. Ici, la couverture moléculaire de TPP semble faire office de matrice d'isolement entre les tubes et l'environnement. Les propriétés optiques des nanotubes

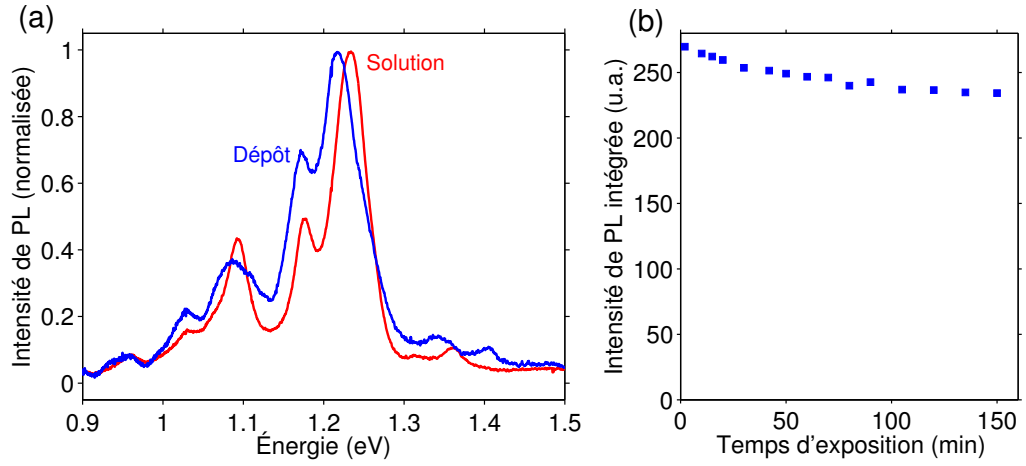


FIGURE 3.23 – (a) Spectres de PL de composés nanotube CoMoCAT/porphyrines (rouge) en solution et (bleu) en dépôt macroscopique. (b) Évolution temporelle de l'intensité intégrée spectralement. L'excitation optique est effectuée à une énergie de 2,33 eV.

de carbone fonctionnalisés sont ainsi préservées lors de leur dépôt sous forme solide, ce qui, en soit, constitue un résultat notable.

Il est intéressant de noter que l'intensité de PL des dépôts apparaît également très stable au cours du temps (Figure 3.23). Quantitativement, l'intensité de PL est atténuée seulement de 10 % après plus de 2 heures d'exposition à un flux lumineux continu, hors résonance (2,33 eV) et de forte puissance (0,4 kW.cm^{-2}). Cette photo-stabilité indispensable en vue d'applications futures est encourageante et autorise une étude reproductible des propriétés optiques des dépôts de composés fonctionnalisés.

La comparaison fine entre les propriétés de luminescence du dépôt et de la solution dont il est issu met en évidence l'influence du changement d'environnement des composés. Le spectre de PL en Figure 3.23 montre ainsi un faible décalage vers le rouge des raies d'émission par rapport aux mesures en solution. Cette variation de l'énergie des transitions S_{11} peut être expliquée par une augmentation de l'écrantage diélectrique ou par des contraintes mécaniques [79]. On observe également un léger élargissement spectral des raies. Une plus grande inhomogénéité dans l'environnement des nanotubes peut être à l'origine de cet effet.

Enfin, une expérience d'excitation de la photoluminescence permet de mettre en évidence le phénomène de transfert d'énergie entre TPP et nanotube. Les spectres de PLE intégrés sur l'émission de l'espèce $(6, 5)$ sont similaires pour les composés en dépôt et en solution (Figure 3.24). On retrouve bien les 2 principales exaltations de la PL des composés, pour des absorptions résonantes avec la transition S_{22} des nanotubes (2,13 eV) et avec la bande Soret des TPP (2,82 eV). De plus, le rapport de transfert R entre ces 2 résonances est identique.

La mise en dépôt permet une étude de l'évolution du transfert en fonction de la température. On observe que la photoluminescence des composés NT/TPP est toujours présente à une température de 10 K (Figure 3.24). De plus, l'exaltation de la PL pour

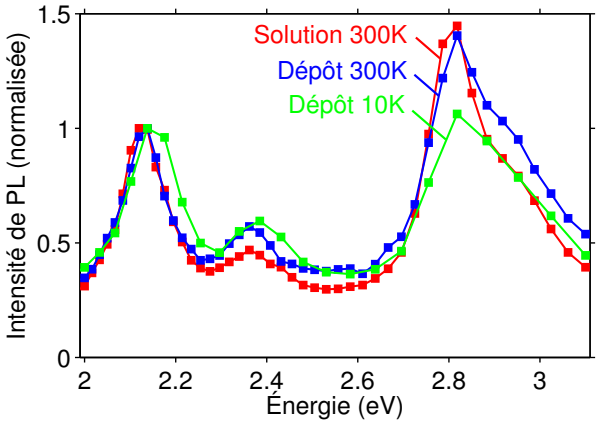


FIGURE 3.24 – Spectres de PLE de l'espèce $(6,5)$ des composés nanotubes CoMoCAT/porphyrines étudiés (rouge) en solution et en dépôt à température (bleu) ambiante ou (vert) cryogénique.

une excitation en résonance avec l'absorption des molécules de TPP est toujours visible. Par rapport aux mesures à température ambiante, le transfert s'effectue à la même énergie d'excitation. Néanmoins, le rapport de transfert R apparaît diminué d'environ 20 %. Il est important de remarquer que les mesures de PLE à températures ambiante et cryogénique ont été effectuées sur des dispositifs expérimentaux différents. La normalisation avec le nombre de photons incidents pour chaque énergie d'excitation dépend fortement de la variation de la taille de la tache optique d'excitation entre le rouge et le proche UV, et donc de l'achromatisme de l'optique de focalisation. Une incertitude persiste donc sur l'évaluation du rapport de transfert et l'interprétation des courbes obtenues expérimentalement reste limitée à un caractère qualitatif. Cependant, la conservation du transfert d'énergie entre porphyrines et nanotubes à très basse température semble indiquer que le mécanisme mis en jeu est purement, ou en grande partie, électronique et n'est pas assisté par les phonons.

3.6.2 Composés uniques

Après ces observations, il apparaît intéressant de s'affranchir de l'influence des inhomogénéités inhérentes aux mesures d'ensemble. Pour avoir accès à la variabilité des propriétés des composés, et notamment étudier la couverture en molécules, une étude optique à l'échelle de l'objet unique est mise en œuvre. Pour une individualisation correcte des composés, la concentration des solutions de tubes fonctionnalisés doit être fortement diminuée avant la phase de dépôt.

Expérimentalement, le protocole de dépôt (paragraphe 1.2.5) et le dispositif expérimental (paragraphe 1.2.4) sont réinvestis. La PL des composés NT/TPP déposés directement sur lentille à immersion solide (SIL) est ainsi sondée par microscopie confocale. Dans un premier temps, une excitation lumineuse vers 1,7 eV permet d'observer les caractéristiques de luminescence des composés dans les mêmes conditions que pour les nanotubes nus (Chapitre 2). Les mêmes propriétés décrites en détail au paragraphe 2.1.1 sont retrouvées. La diversité des signaux de luminescence caractéristique des mesures

sur objets uniques est observée, notamment les fluctuations spectrales et d'intensité. On peut également citer la localisation de l'émission, la saturation en puissance d'excitation, l'anisotropie de polarisation en absorption et en émission, la multiplicité des allures spectrales à basse température. La conservation de ces comportements singuliers des nanotubes de carbone prouve encore une fois que les propriétés électroniques des tubes sont préservées dans les composés fonctionnalisés. L'unique et attendue modification est le décalage vers le rouge des transitions optiques, identique à celui observé dans les mesures sur ensemble. Ce décalage doit ainsi être pris en compte pour l'identification de l'espèce chirale des nanotubes sondés.

Les propriétés singulières des composés NT/TPP par rapport à leur équivalent sans fonctionnalisation apparaissent pour des excitations à plus haute énergie, vers le proche UV. Deux sources accordables dans le visible, lampe Xénon et laser supercontinuum, sont disponibles dans notre dispositif expérimental pour effectuer cette étude (paragraphe 1.2.4). Le supercontinuum est plus adapté pour les mesures sur objet unique du fait de sa forte cohérence spatiale. Néanmoins, en utilisant cette source, aucun signal de PL de composés NT/TPP uniques n'a pu être détecté avec une excitation à 2,82 eV, résonante avec la bande de Soret des TPP liées aux nanotubes. On attribue ce phénomène à une détérioration rapide des propriétés photo-physiques des colorants sous le flux lumineux, accélérée par le caractère impulsionnel de la source et donc par sa forte puissance instantanée (impulsions pompes de $\simeq 6$ ps et taux de répétition de 60 MHz). On peut noter que les caractéristiques de photoluminescence observées sur les suspensions de composés, et notamment le transfert d'énergie, sont identiques avec une excitation lumineuse issue de la lampe Xénon ou du supercontinuum. Cette similitude est permise ici grâce au renouvellement continu des objets émetteurs du fait de la convection, prévenant le photo-blanchiment. Les mesures de PLE présentées dans la suite sont ainsi obtenues avec le système lampe Xénon / monochromateur. La faible densité spatiale de puissance au niveau de l'échantillon justifie l'utilisation d'un pas de 10 nm pour l'excitation pour limiter le temps total de l'étude (temps de pose d'environ une minutes pour chaque point).

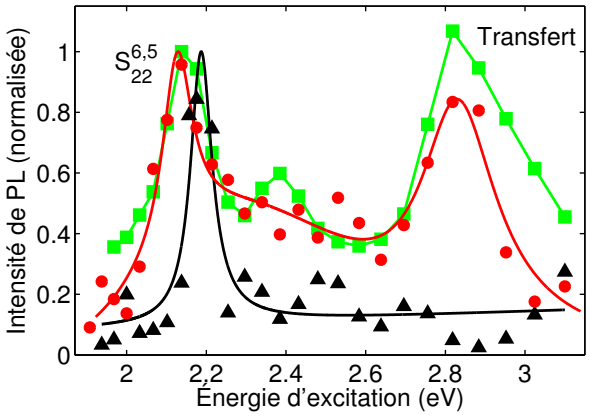


FIGURE 3.25 – Spectres de PLE à 10 K (carré vert) d'un ensemble de composés NT/TPP $(6,5)$, (triangle noir) d'un nanotube unique $(6,5)$ et (rond rouge) d'un composé NT/TPP unique $(6,5)$.

La Figure 3.25 compare les spectres de PLE pour 2 nanotubes uniques d'espèce $(6,5)$, nu ou ayant subis l'étape de fonctionnalisation. On observe clairement la résonance d'absorption S_{22} pour une énergie respectivement à 2,18 et 2,13 eV. Ce décalage vers le rouge est cohérent avec celui observé sur les mesures d'ensemble (Figure 3.14b). Une nouvelle fois, la correspondance des largeurs de raie confirme la préservation des propriétés électroniques des tubes dans les composés. À plus haute énergie, une nouvelle résonance apparaît exclusivement pour le composé NT/TPP. Cette exaltation de la PL s'effectue pour une excitation à environ 2,82 eV, et correspond bien à l'absorption des molécules de TPP liées au tubes suivie d'un transfert d'énergie. On observe donc le même phénomène de transfert sur composé unique que sur un ensemble de composés en solution ou en dépôt dense.

Le spectre de PLE sur composé unique reste très proche de celui obtenu pour la même espèce chirale sur un dépôt dense à basse température (Figure 3.25). Les énergie centrale et largeur des résonances ainsi que le signal entre ces résonances, vraisemblablement dû à un transfert d'énergie après absorption sur les bandes Q des TPP, apparaissent semblables. Cette correspondance semble indiquer de très faibles inhomogénéités entre composés fonctionnalisés.

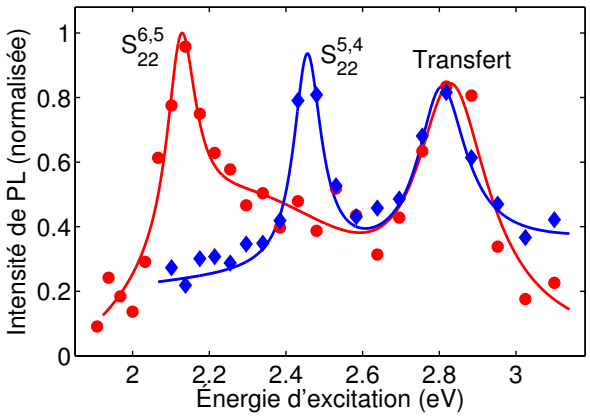


FIGURE 3.26 – Spectres de PLE de composés NT/TPP uniques, attribués à des espèces de nanotube (rond rouge) $(6,5)$ et (diamant bleu) $(5,4)$.

Les mesures sur objets uniques autorisent une comparaison entre composés issus d'espèces chirales différentes. Les spectres de PLE du même nanotube $(6,5)$ et d'un tube $(5,4)$ uniques fonctionnalisés sont présentés en Figure 3.26. La résonance à la transition intrinsèque S_{22} apparaît logiquement pour des énergies différentes, respectivement à 2,13 et 2,46 eV. Ce sont en effet l'évaluation des transitions S_{11} (émission de PL) et S_{22} (absorption en PLE) qui permettent l'identification univoque des espèces chirales indiquées. En revanche, à l'instar des études sur ensemble, la résonance attribuée au transfert d'énergie est observée pour la même énergie d'excitation. On retrouve ici un des principaux attraits de la fonctionnalisation par chromophore : l'excitation efficace de l'ensemble des espèce d'un même échantillon à l'aide d'une unique énergie d'excitation.

La variabilité des composés peut être étudiée quantitativement par l'évaluation sur un grand nombre d'objets des grandeurs caractérisant la fonctionnalisation. Le décalage

vers le rouge de la transition S_{11}, ΔS_{11}, et le rapport de transfert, R, ont ainsi été mesurés pour une trentaine de composés NT/TPP et ont été analysés selon leur espèce chirale (Figure 3.27). En solution, ces deux grandeurs augmentent en valeur absolue avec le nombre de molécules adsorbées (paragraphe 3.4.3). De plus, l'évaluation de R fait intervenir les intensités de PL issue de la même transition pour un même objet. Toute influence d'un mécanisme interne de réduction de la luminescence est ainsi éliminée dans le rapport des intensités. Ces grandeurs constituent donc une bonne image du taux de fonctionnalisation des nanotubes uniques.

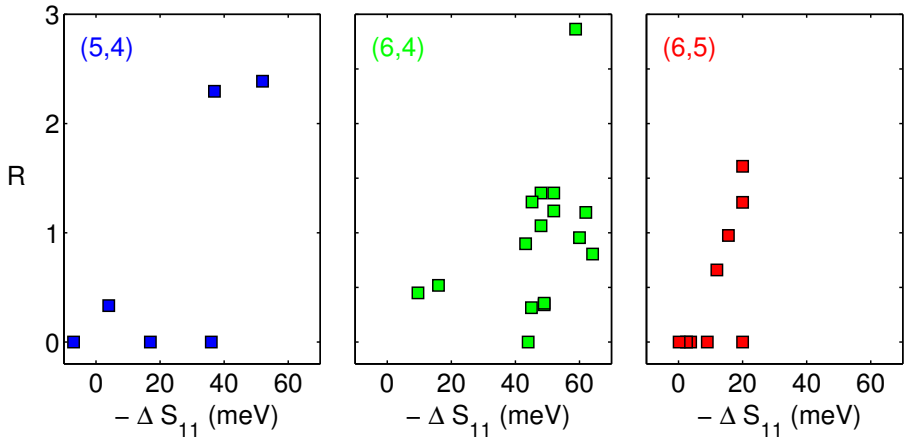


FIGURE 3.27 – Étude statistique sur une trentaine de composés uniques NT/TPP de l'évolution du rapport de transfert R en fonction du décalage spectral vers le rouge $-\Delta S_{11}$. La référence d'énergie de la transition S_{11} est prise à partir des mesures faites sur les solutions de nanotubes équivalents non fonctionnalisés.

On observe en premier lieu une forte dispersion des valeurs de R sur l'ensemble des composés rencontrés, et ceci indépendamment de leur famille chirale. Une fraction non négligeable des nanotubes semble ne présenter aucun transfert d'énergie. Néanmoins, une nette corrélation entre décalage spectral et rapport de transfert existe pour les trois espèces chirales. Un grand rapport de transfert R est toujours accompagné d'un décalage spectral notable. Ces valeurs extrémales de R et ΔS_{11} correspondent aux valeurs mesurées sur les solutions de composés NT/TPP. Ce groupe de composés, dont font partie ceux présentés en Figure 3.26, peuvent ainsi être considérés comme parfaitement fonctionnalisés. Inversement, on observe que les composés ne présentant par de décalage spectral affichent un rapport de transfert très faible voire nul. L'absence de transfert et de décalage spectral permet de les identifier à des nanotubes nus ou très peu recouverts. Cette corrélation semble indiquer qu'une diminution du rapport de transfert pour un composé donné indique une perte de la couverture en molécules plutôt qu'une inhomogénéité de l'efficacité de transfert. Cette défonctionnalisation partielle ou totale apparaît sans doute lors de l'étape de dépôt sur le substrat. Enfin, les effets d'écrantage liés par exemple au substrat, déjà évoqués au paragraphe 2.1.3 pour des nanotubes seuls en micelles, peuvent expliquer qu'une faible proportion de composés, vraisemblablement des nanotubes également non couverts, ne présente aucun transfert d'énergie et néanmoins

un fort décalage spectral.

3.6.3 Anisotropie du transfert d'énergie

Le grand rapport d'aspect des nanotubes de carbone confère une grande anisotropie à leurs propriétés optiques. Ils présentent ainsi une absorption et une émission polarisées essentiellement selon une direction, l'axe du nanotube. En revanche, le macrocycle central optiquement actif des molécules de TPP est plan. Aucune absorption n'est possible pour une polarisation orthogonale à celui-ci [111]. Dans le plan, seule une très faible anisotropie est introduite par les deux atomes d'hydrogène (Figure 3.3). En particulier, la raie de Soret est globalement isotrope. Il apparaît intéressant de rechercher le comportement en polarisation des composés NT/TPP formés par l'association de 2 objets aux propriétés différentes. L'interrogation principale porte sur le transfert d'énergie, qui fait intervenir un donneur optiquement isotrope et un accepteur fortement anisotrope.

L'anisotropie optique des composés fonctionnalisés a tout d'abord été abordée par des mesures sur des suspensions aqueuses en réinvestissant la technique décrite dans le paragraphe 1.2.3. Deux spectres de PLE résolus en polarisation de composés issus de nanotubes $(6,5)$ et $(8,6)$ sont présentés en Figure 3.28a,b. On observe en premier lieu la conservation de la forte anisotropie, en particulier pour la transition S_{22} respectivement à 2,13 et 1,70 eV. La présence d'une couche de molécules de TPP autour du nanotube, responsable du décalage des résonances, ne semble pas influencer de façon nette l'anisotropie du nanotube. Les structures à plus haute énergie liées à l'absorption par les molécules de TPP et au transfert d'énergie montrent un comportement globalement similaire. On observe une composante orthogonale $I_{\perp}$ globalement plate et de faible intensité jusqu'à une énergie de 2,8 eV, tandis que les différentes raies attribuées aux bandes Q et à la bande Soret apparaissent nettement sur la composante parallèle $I_{//}$. L'ensemble des mécanismes de transfert d'énergie entre TPP et nanotube présente donc une forte anisotropie, similaire aux transitions intrinsèques du tube telle que S_{22}.

Néanmoins, l'intensité de $I_{\perp}$ augmente nettement pour une énergie de l'ordre de 3 eV alors que $I_{//}$ diminue, donnant un comportement globalement isotrope sur cette gamme d'énergie. Ces structures s'identifieraient à l'épaulement à haute énergie de la bande Soret décalée par les interactions NT/TPP, observable sur les spectres d'absorption (Figure 3.4). La correspondance spectrale avec la bande de Soret non décalée des molécules de TPP libres en solution laisse néanmoins supposer l'apparition d'un éventuel biais expérimental menant à une suppression du contraste d'anisotropie. L'ensemble de ces observations est partagé par la totalité des espèces chirales présentes en solution.

Ces mesures sur suspensions fournissent une première information sur l'anisotropie du transfert dans les composés NT/TPP. Elles souffrent des interrogations inhérentes aux études d'anisotropie sur un ensemble d'objets aléatoirement orientés (paragraphe 1.2.3). Avant de rentrer dans l'interprétation des résultats, une confirmation expérimentale est nécessaire à l'aide de mesures à l'échelle du composé unique.

Le diagramme complet en polarisation d'excitation est ainsi évalué pour différents composés. Le faible rapport signal sur bruit dû à l'utilisation de la source Xénon ne permet une étude précise que pour des excitations résonantes avec la transition intrinsèque S_{22} et avec le transfert d'énergie sur la bande de Soret (Figure 3.29). Cette étude restreinte pour ces deux énergies d'excitation confirme les observations faites

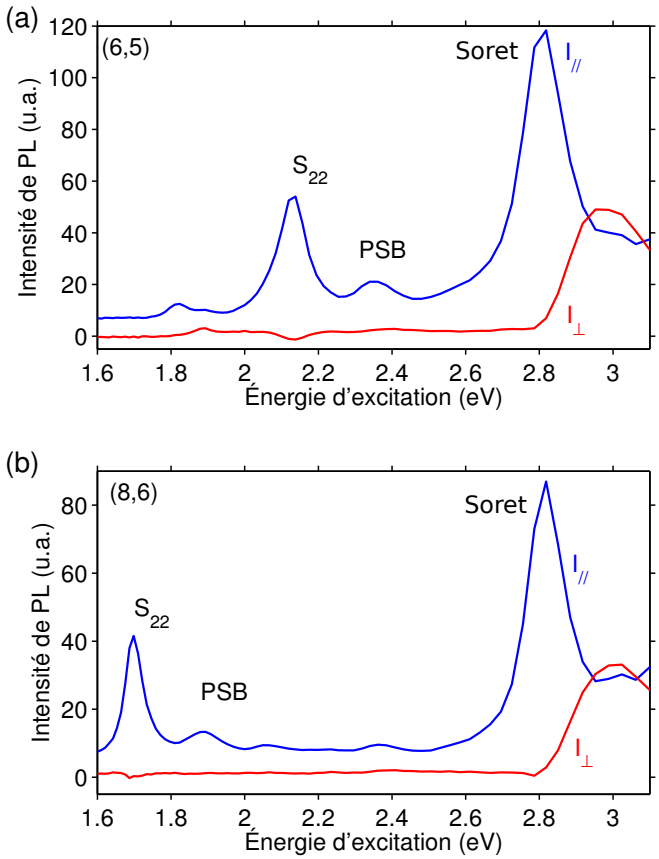


FIGURE 3.28 – Composantes parallèle et perpendiculaire à l'axe du tube extraites d'une expérience de PLE résolue en polarisation sur des composés NT/TPP issus de nanotubes HiPCO (a) $(6,5)$ et (b) $(8,6)$.

sur ensemble. Une anisotropie marquée est retrouvée, avec une direction privilégiée identique correspondant à l'axe du nanotube. Ce comportement est observé pour l'ensemble des composés NT/TPP traités à l'échelle individuelle, de l'ordre de la dizaine de spécimen. Une étude quantitative des diagrammes est obtenue en ajustant les intensités de PL I évaluées expérimentalement à la relation introduite au paragraphe 2.1.2 : $I(\theta) = A\cos^2(\theta-\theta_0)+B\sin^2(\theta-\theta_0)$ avec θ la direction de la polarisation variable et θ_0 la direction privilégiée d'anisotropie. Le coefficient d'extinction A/B est estimé statistiquement en prenant en compte la variabilité entre objets et l'incertitude d'ajustement. On mesure une extinction de l'ordre de 6 ± 2 pour une excitation sur S_{22} et de 8 ± 3 pour le transfert d'énergie. Le mauvais rapport signal sur bruit dans le cas de l'excitation croisée explique la faible précision des résultats. Ces considérations confirment l'anisotropie du mécanisme de transfert d'énergie malgré l'implication des molécules de TPP dont l'absorption est isotrope.

Une étude complète d'excitation de la photoluminescence est effectuée pour deux excitations de polarisations croisées, parallèle ou perpendiculaire à la polarisation d'émission (Figure 3.30). On retrouve clairement une anisotropie similaire pour les deux ré-

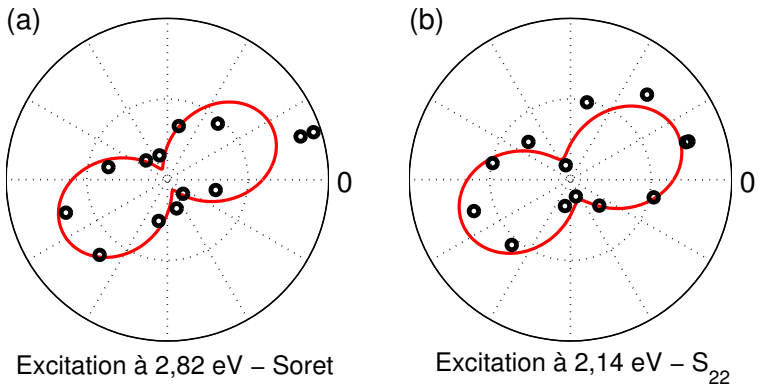


FIGURE 3.29 – Diagrammes typiques de polarisation en excitation à (a) 2,82 eV et (b) 2,14 eV pour un unique composé NT/TPP $(6,5)$.

sonances principales à 2,5 eV ($S_{22}^{(5,4)}$) et 2,8 eV (transfert d'énergie via Soret). Le comportement pour des énergies supérieures à 2,9 eV est à mettre en regard de celui mis en évidence sur les suspensions (Figure 3.28). On observe la même exaltation de la PL excitée par une polarisation croisée, présentant même une intensité supérieure à celle obtenue pour une polarisation parallèle à une énergie d'excitation de 3 eV.

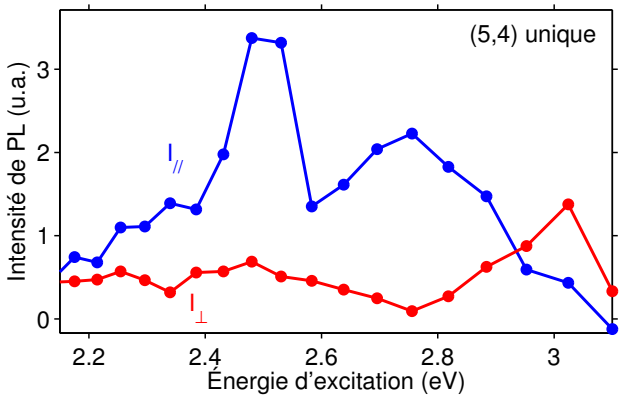


FIGURE 3.30 – Spectre de PLE d'un composé NT/TPP $(5,4)$ unique (intensité de PL intégrée sur $1{,}43 \pm 0{,}01$ eV) pour une excitation parallèle ($I_{//}$, bleu) et une excitation perpendiculaire ($I_{\perp}$, rouge) à l'axe du nanotube.

Une étude plus précise de l'anisotropie pour une excitation dans cette gamme d'énergie n'est pas possible en conservant la source blanche Xénon. Le niveau du rapport signal sur bruit, déjà limitant au niveau des résonances, apparaît trop faible pour l'établissement de diagrammes de polarisation interprétables. L'utilisation d'une source de type diode laser, de longueur d'onde fixe de 405 nm (3,06 eV), permet d'atteindre des puissances d'excitations autorisant cette étude. Différents diagrammes de polarisation en excitation à 3,06 eV sont présentés en Figure 3.31. Une étude en polarisation pour une excitation à 1,96 eV (laser HeNe) proche de la transition S_{22} est effectuée à titre de

référence pour chacun des composés. L'anisotropie typique observée permet d'estimer la direction privilégiée correspondant à l'axe du nanotube et l'extinction typique. En accord avec les observations faites sur les suspensions, les diagrammes à haute énergie des composés NT/TPP uniques sont approximativement isotropes, avec un contraste d'extinction généralement inférieur à 2.

Une analyse quantitative de la légère anisotropie résiduelle à haute énergie peut être effectuée en reprenant la relation générale $I(\theta) = A\cos^2(\theta - \theta_0) + B\sin^2(\theta - \theta_0)$. La direction de référence définie par θ_0 est dans un premier temps fixée pour correspondre à l'axe du nanotube, obtenu à l'aide des mesures à 1,96 eV. On observe un ajustement correct pour la majorité des diagrammes de polarisation en excitation à 3,06 eV (Figure 3.31a,b). Le rapport A/B prend ici des valeurs parfois inférieures à 1. Cette configuration correspond aux cas où la direction légèrement privilégiée observée est orthogonale à l'axe du nanotube. On obtient ainsi des valeurs comprises entre 0,5 et 2. Sur l'échantillon de composés uniques étudié, aucune corrélation statistique n'a pu être établie entre l'espèce chirale et les caractéristiques de l'anisotropie observé à haute énergie. À titre d'illustration, deux composés issus de nanotubes $(6, 4)$ présentent un rapport d'extinction de 0,7 et 1,7 (Figure 3.31a,b). Leur émission à une même énergie de 1,36 eV semble pourtant indiquer une fonctionnalisation similaire pour les deux composés (paragraphe 3.6.2).

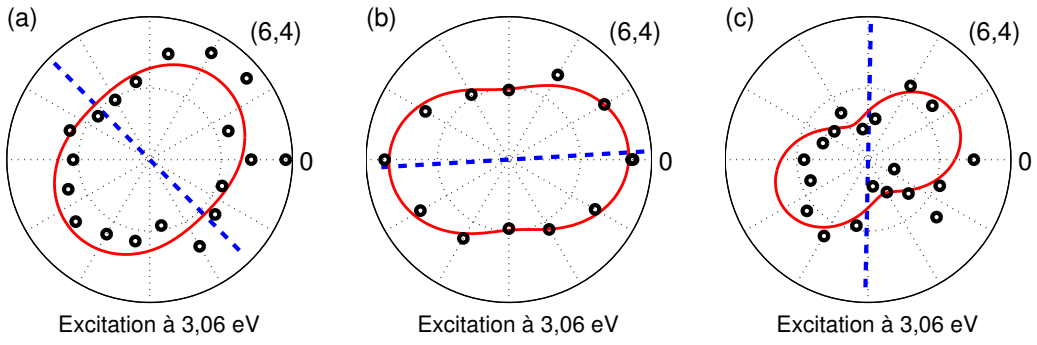


FIGURE 3.31 – Diagrammes de polarisation pour une excitation à 3,06 eV pour trois composés NT/TPP uniques différents, issus de l'espèce $(6, 4)$. La direction en trait bleue discontinue correspond à l'axe du nanotube.

On peut noter qu'un nombre restreint de diagrammes présente une légère anisotropie dont la direction privilégiée n'est ni parallèle ni perpendiculaire à l'axe du nanotube (Figure 3.31c). Un ajustement avec une direction θ_0 peut être effectuée. Sur le faible sous-échantillon étudié, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre l'angle chiral et l'angle entre la direction d'anisotropie et l'axe du nanotube. On remarque enfin en général un plus faible rapport signal sur bruit pour ces diagrammes. Il n'est donc pas exclu qu'un biais expérimental (clignotement du signal de PL, dérive spatiale au cours de la mesure) soit à l'origine de ces diagrammes singuliers.

On remarquera enfin, pour valider l'étude, qu'il a été vérifié dans chaque cas que le comportement en polarisation de la luminescence émise est conservé, notamment la forte anisotropie selon l'axe du tube lorsque l'excitation est polarisée orthogonalement à cette direction.

3.6.4 Effet de champ local

Le principal effet mis en évidence par notre étude est l'anisotropie marquée du transfert d'énergie, semblable à celle pour une excitation directe du nanotube. Pour les nanotubes seuls, les transitions optiques dites croisées (telle que S_{12}, paragraphe 1.2.3), mettant en jeu un champ électrique incident perpendiculaire au tube, sont fortement atténuées par un effet de dépolarisation. [33] L'anisotropie de polarisabilité du nanotube, conséquence de son grand rapport d'aspect, provoque en effet une annulation quasi complète à l'intérieur du tube d'un champ incident orthogonal à l'axe. Un effet similaire d'altération du champ local existe sur des distances faibles à l'extérieur du tube. Le champ effectivement perçu par les molécules de TPP sur les parois du nanotube est donc remodelé par les propriétés de polarisabilité du nanotube. On peut ainsi comprendre l'anisotropie observée pour le transfert d'énergie comme une conséquence de ce phénomène à courte portée.

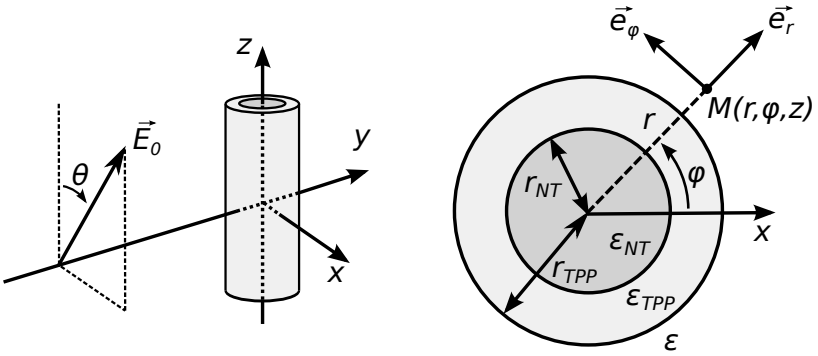


FIGURE 3.32 – Modélisation d'un composé NT/TPP à l'aide d'un cylindre diélectrique (ε_{NT},r_{NT}) infini, entouré d'une coquille (ε_{TPP},r_{TPP}) et plongé dans un milieu homogène (ε). L'effet de champ local au point $M(r, \varphi, z)$ est calculé en fixant le champ lointain $\vec{E}_0$.

Celui-ci peut être évalué quantitativement en modélisant le composé NT/TPP par différents éléments diélectriques : un cylindre infini pour le nanotube de rayon r_{NT}, entouré d'une coquille d'épaisseur $(r_{TPP} - r_{NT})$ correspondant à la monocouche de TPP et plongé dans un environnement uniforme (Figure 3.32). Les permittivités diélectriques des différents milieux sont notées respectivement ε_{NT}, ε_{TPP} et ε. Les dimensions typiques étant très inférieures aux longueurs d'onde du champ électrique, on se place dans une approximation électrostatique. On fixe le champ lointain sous la forme : $\vec{E}_0 = E_0(\cos\theta\ \vec{e_z} + \sin\theta\ \vec{e_x})$. On introduit les champs locaux $\vec{E}_{NT}$, $\vec{E}_{TPP}$ et $\vec{E}$, respectivement à l'intérieur du cylindre (nanotube), de la coquille (porphyrine) et du milieu extérieur. Ces champs électriques $\vec{E}_i = -\vec{\nabla}\Phi_i$ locaux peuvent être évalués en résolvant l'équation de Laplace sur le potentiel associé $\Delta\Phi_i = 0$ dans les différents milieux i. En utilisant la continuité aux interfaces du potentiel Φ, les relations de passage du champ $\vec{E}$ et les conditions aux limites, les solutions au point $M(r, \varphi, z)$ se mettent sous la forme générale :

$$\vec{E}_i = E_0\cos\theta\ \vec{e_z} + E_0\sin\theta\left[(A_i - B_i/r^2)\cos\varphi\ \vec{e_r} - (A_i + B_i/r^2)\sin\varphi\ \vec{e_\varphi}\right] \qquad (3.13)$$

avec les coefficients :

$$A_{NT} = 4\varepsilon_{TPP}\varepsilon/C \quad ; \quad B_{NT} = 0 \tag{3.14}$$

$$A_{TPP} = 2\varepsilon(\varepsilon_{NT} + \varepsilon_{TPP})/C \quad ; \quad B_{TPP} = 2R_{NT}^2\varepsilon(\varepsilon_{TPP} - \varepsilon_{NT})/C \tag{3.15}$$

$$A = 1 \quad ; \quad B = \left[R_{NT}^2(\varepsilon_{TPP} - \varepsilon_{NT})(\varepsilon_{TPP} + \varepsilon) + R_{TPP}^2(\varepsilon_{TPP} + \varepsilon_{NT})(\varepsilon - \varepsilon_{TPP})\right]/C \tag{3.16}$$

où $C = (\varepsilon_{TPP} + \varepsilon_{NT})(\varepsilon_{TPP} + \varepsilon) + (\varepsilon_{NT} - \varepsilon_{TPP})(\varepsilon_{TPP} - \varepsilon)\, R_{NT}^2/R_{TPP}^2$.

On remarque en premier lieu que pour un champ incident parallèle à l'axe du nanotube ($\theta = 0$), le champ local ne subit aucune modification quel que soit le milieu. Il conserve sa direction parallèle au tube et son amplitude E_0. Aucun effet d'écrantage n'apparaît dans cette configuration. En revanche, la composante orthogonale du champ local est nettement altérée à proximité et à l'intérieur des milieux diélectriques. En particulier, le champ à l'intérieur du cylindre central est constant. La composante orthogonale est alors atténuée d'un facteur $4\varepsilon_{TPP}\varepsilon/C < 1$ du fait de la plus forte constante diélectrique ε à l'intérieur du nanotube . Cet effet d'écrantage de l'excitation croisée est à l'origine de l'anisotropie des nanotubes de carbone.

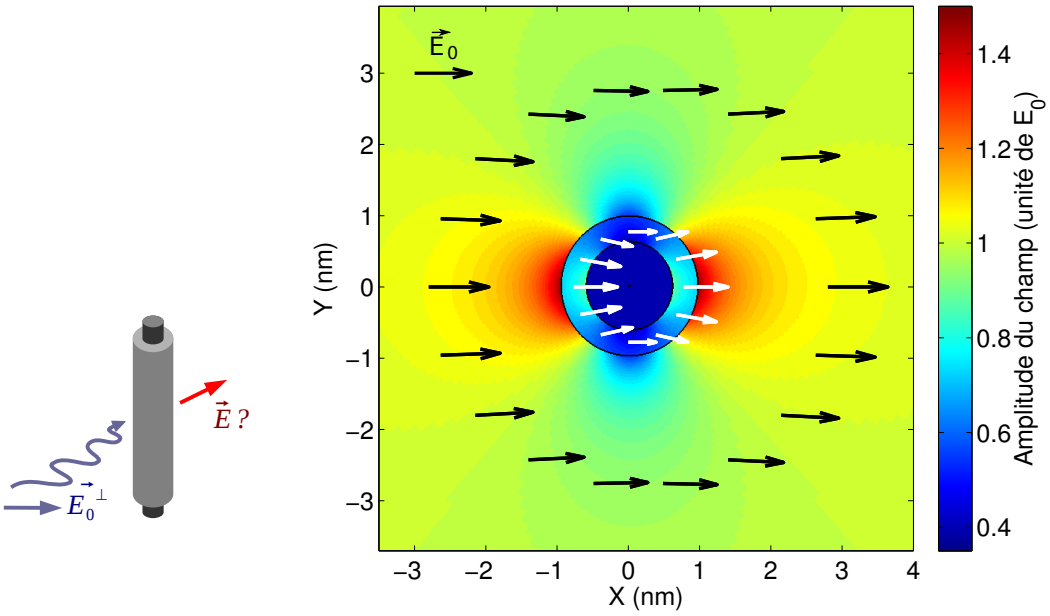


FIGURE 3.33 – Amplitude du champ local pour un champ incident orthogonal à l'axe du nanotube. Les vecteurs champ sont tracés pour une distance par rapport à l'axe central (blanc) $r = 0{,}775$ nm et (noir) $r = 2{,}8$ nm.

L'influence du cylindre diélectrique s'étend également dans son voisinage proche (Figure 3.33). On observe principalement deux effets : une exaltation de la composante radiale et une atténuation de la composante tangentielle, tandis que la composante longitudinale reste inchangée. Les molécules planaire de TPP étant liées au nanotube par leur cycle central conjuguée, elles se positionnent essentiellement avec leur plan parallèle à l'axe du tube. Les transitions optiques étant exclusivement dans le plan de la molécule, l'intensité du champ effectivement sondée varie nettement selon la direction du

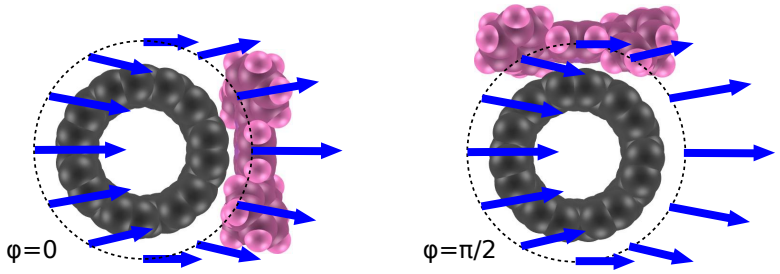


FIGURE 3.34 – Illustration de l'écrantage du champ local sondé par une molécule de TPP dans deux positions spécifiques à la surface du nanotube ($\varphi = 0$ et $\pi/2$), pour une excitation orthogonale à l'axe du tube.

champ incident. Pour une polarisation parallèle au tube, la direction et l'amplitude du champ est conservé à proximité du nanotube. Celui-ci est donc entièrement colinéaire à l'ensemble des molécules de TPP. En revanche, pour une polarisation croisée, le champ est très largement écranté. En effet, on peut prendre en exemple deux positions particulières des molécules de TPP autour du nanotube (Figure 3.34). Pour $\varphi = 0$, le champ est entièrement radial et son amplitude est exaltée à proximité du nanotube. Néanmoins, il est orthogonal au plan de la TPP et aucune absorption n'est autorisée. Pour $\varphi = \pi/2$, le champ est cette fois tangentiel et donc dans le plan de la molécule. Mais son amplitude est atténuée d'un facteur $\simeq 4\varepsilon_{TPP}\varepsilon/C$ à la surface du tube, soit le même écrantage du champ qu'à l'intérieur du nanotube. On comprend alors qualitativement que l'altération locale du champ sondé par les molécules du fait de l'influence du nanotube confère une anisotropie unidimensionnelle aux TPP fixées à la surface du tube.

Pour effectuer une analyse quantitative, on fixe les grandeurs géométriques $r_{NT} = d_{NT}/2 + r_C = 0{,}6$ nm et $r_{TPP} = r_{NT} + 2r_C = 0{,}95$ nm en prenant en compte le rayon de Van der Waals du carbone r_C. Le milieu extérieur doit prendre en compte la présence d'une couverture de surfactants (d'indice optique proche de 1,4, similaire aux molécules organiques ne présentant pas d'absorption dans cette gamme optique [132]), la présence résiduelle d'eau (d'indice optique 1,33) et l'influence éventuelle du substrat situé à plus grande distance (d'indice optique 2,2). On prendra ainsi une valeur intermédiaire $\varepsilon = 2$ reflétant ces différentes contributions. On remarquera qu'une faible variation de ce paramètre ne modifie qu'à la marge les résultats quantitatifs et en aucun cas les conclusions générales qui vont suivre. La constante diélectrique de la couverture de TPP a été évaluée à $\varepsilon_{TPP} = 4$ au paragraphe 3.4.2, en bon accord avec les valeurs de la littérature [133, 134]. La valeur pour les nanotubes de carbone est moins bien documentée ; elle est évaluée à environ $\varepsilon_{NT} \simeq 10$ [143, 144]. Cette grandeur sera laissée comme paramètre variable lors de l'ajustement aux valeurs expérimentales.

On peut estimer le coefficient d'extinction A/B en effectuant le rapport entre les intensités du champ local en configuration parallèle et celui en configuration croisée. Le premier cas n'introduisant aucune altération du champ local, l'intensité est identique à celle du champ lointain soit E_0^2. Dans le cas d'une absorption intrinsèque du nanotube, on considère le champ dans le cylindre diélectrique. Pour une configuration croisée, celui-ci est constant et on obtient une extinction théorique de $|C/4\varepsilon_{TPP}\varepsilon|^2$.

On peut ainsi comparer les mesures effectuées sur des nanotubes non fonctionnali-

sés et celles sur des composés NT/TPP. Statistiquement, sur une dizaine d'objets de chaque type, on observe une extinction $A/B \simeq 7{,}5 \pm 2$ pour les tubes nus et $A/B \simeq 6 \pm 2$ pour les tubes fonctionnalisés. En conservant l'ensemble des grandeurs fixées au paragraphe précédent, une valeur de $\varepsilon_{NT} = 9 \pm 1{,}5$ pour le nanotube permet de retrouver quantitativement ces deux observations expérimentales. La forte valeur de la constante diélectrique explique l'atténuation de la composante croisée du champ. Dans le cas des composés fonctionnalisés, l'ajout d'une couche diélectrique de constante intermédiaire à la surface du tube atténue légèrement le contraste entre le nanotube et le milieu extérieur et diminue ainsi l'effet de dépolarisation.

Le signal de PL attribué au transfert d'énergie fait intervenir l'absorption d'un grand nombre de TPP à la surface du nanotube, positionnées parallèlement à l'axe du nanotube. Comme il a déjà été vu, une excitation parallèle à l'axe ne subit aucune modification locale et reste donc de même amplitude et dans le plan de l'ensemble des molécules, ce qui donne une intensité perçue $|E_0|^2$. En revanche, pour évaluer l'intensité du champ sondé par les molécules de TPP dans une configuration croisée, on doit considérer exclusivement la composante tangentielle du champ dans le milieu diélectrique intermédiaire, qui sera effectivement dans le plan des molécules. On calcule donc une moyenne sur l'ensemble des angles φ et pour des distances $r \in [r_{NT}, r_{TPP}]$, soit un coefficient d'extinction s'exprimant sous la forme $|E_0|^2/\langle|\vec{E}^{\perp}_{TPP}.\vec{e_\varphi}|^2\rangle_{\varphi,r}$. En conservant l'ensemble des grandeurs évaluées précédemment, on trouve une extinction de l'ordre de 8,5 en parfait accord avec la valeur expérimentale 8 ± 3. On peut remarquer que selon notre interprétation, une part de l'extinction est due à un facteur purement géométrique. En effet, un champ local non altéré dans l'ensemble des cas donne un coefficient d'extinction $|E_0|^2/\langle|\vec{E}^{\perp}_{0}.\vec{e_\varphi}|^2\rangle_{\varphi,r} = 1/\langle\sin^2\varphi\rangle_\varphi = 2$. Cette extinction est incompatible avec nos mesures, l'écrantage induit par l'influence locale du nanotube est donc absolument nécessaire pour comprendre le phénomène observé.

On notera pour conclure que ce modèle est relativement simple et n'a pas pour but d'évaluer précisément des grandeurs physiques. Les constantes diélectriques sont en particulier considérées indépendantes de l'énergie spectrale, ce qui n'est pas le cas notamment à proximité des résonances optiques. Néanmoins, cette argumentation permet une compréhension du phénomène physique sous-jacent pour une observation *a priori* paradoxale : l'anisotropie du transfert d'énergie impliquant une absorption de molécules isotropes. Il permet également une reproduction quantitative des résultats expérimentaux en utilisant des valeurs cohérentes pour les différentes grandeurs physiques (constantes diélectriques, dimensions spatiales).

3.6.5 Orientation des molécules

L'effet de champ local précédemment décrit semble contraindre les diagrammes de polarisation expérimentaux des composés NT/TPP à présenter une anisotropie selon l'axe du nanotube. Les observations à haute énergie présentées au paragraphe 3.6.3 apparaissent ainsi en contradiction avec cette interprétation.

En reprenant la discussion précédente, il est néanmoins possible d'obtenir une configuration microscopique engendrant une isotropie effective de l'absorption impliquant un transfert d'énergie. Dans un premier temps, on peut supposer l'existence d'une transition optique de la molécule de TPP intrinsèquement anisotrope. On conjugue ensuite

à cette anisotropie optique une anisotropie d'orientation préférentielle de la molécule sur la paroi du nanotube, de telle sorte que l'axe présentant optiquement une forte absorption est toujours orienté perpendiculairement à l'axe du nanotube. Ainsi, lors d'une mesure de PL résolue en polarisation d'absorption, on observerait le résultat suivant. Pour une excitation polarisée perpendiculairement à l'axe du nanotube, le champ serait écranté à proximité du nanotube comme il a été démontré au paragraphe précédent. Le signal de PL après transfert d'énergie serait relativement faible du fait de l'effet de champ local, et ce malgré une forte absorption de la molécule. En revanche, pour une excitation polarisée parallèlement à l'axe du nanotube, le champ ne serait pas altéré. Mais il serait absorbé avec une faible efficacité par la molécule. Le signal de PL final serait donc lui aussi relativement faible du fait cette fois-ci de l'anisotropie intrinsèque et de l'orientation de la molécule. Si les deux effets d'atténuation du signal de PL étaient du même ordre de grandeur, le diagramme de polarisation en absorption serait globalement isotrope, avec un signal faible pour l'ensemble des polarisations. Cette hypothèse nécessite donc à la fois une anisotropie des transitions optiques des TPP (en l'occurrence celles à haute énergie vers 3 eV) et une anisotropie dans l'interaction entre TPP et nanotube qui favoriserait un type d'arrangement spatial des molécules.

La molécule de TPP a été considérée pour l'instant comme parfaitement isotrope dans son plan. On remarque que l'unique brisure de symétrie des TPP provient des atomes d'hydrogène liés aux azotes au centre du macrocycle (Figure 3.3). D'un point de vue optique, les calculs *ab initio* de Palummo *et al.* [111] prévoient une anisotropie pour l'épaulement à haute énergie de la bande Soret, en contraste avec l'isotropie de cette dernière (Figure 3.35). Une absorption plus forte d'un facteur supérieur à deux est présentée dans cette gamme d'énergie pour la transition polarisée selon la direction notée x, parallèle aux liaisons N-H centrales. Des calculs similaires ont été effectués à notre demande par Gilles Clavier du laboratoire PPSM (Figure 3.35). Une anisotropie de même type est retrouvée pour l'épaulement haute énergie de la bande de Soret. On note également une forte sensibilité de l'anisotropie obtenue avec l'angle α formé entre les quatre phényles libres en rotation et le plan de la molécule de TPP. En contraste, les composantes au sein de la bande de Soret restent d'intensités similaires. Ces observations semblent justifier la nécessité de prendre en compte l'orientation des molécules à la surface des nanotubes pour interpréter les mesures en polarisation.

Néanmoins, les travaux de Correa et al. [121, 122] montrent que différentes orientations de la TPP n'induisent qu'une faible variation, inférieure à 5 %, de la distance d'adsorption et de l'énergie de liaison entre la molécule et le nanotube. L'absence d'orientation privilégiée des TPP à la surface des nanotubes impliquerait une absorption globalement isotrope du fait d'un moyennage sur le grand nombre de molécules mises en jeu. On retrouverait donc un comportement en polarisation gouverné par l'effet d'écrantage local malgré l'anisotropie intrinsèque des transitions. Ces différentes considérations théoriques n'offrent pour l'instant pas d'interprétation complètement cohérente du comportement observé en polarisation pour le transfert aux hautes énergies.

L'orientation des TPP peut par ailleurs être évaluée expérimentalement en observant le transfert d'énergie impliquant les bandes Q, celles-ci étant séparées en deux sous-ensembles anisotropes Q_x et Q_y. L'indice définit la direction du dipôle de la transition. Sur les mesures de PLE sur suspensions de composés NT/TPP, on observe pour l'ensemble des espèces chirales un transfert d'énergie impliquant une absorption sur la

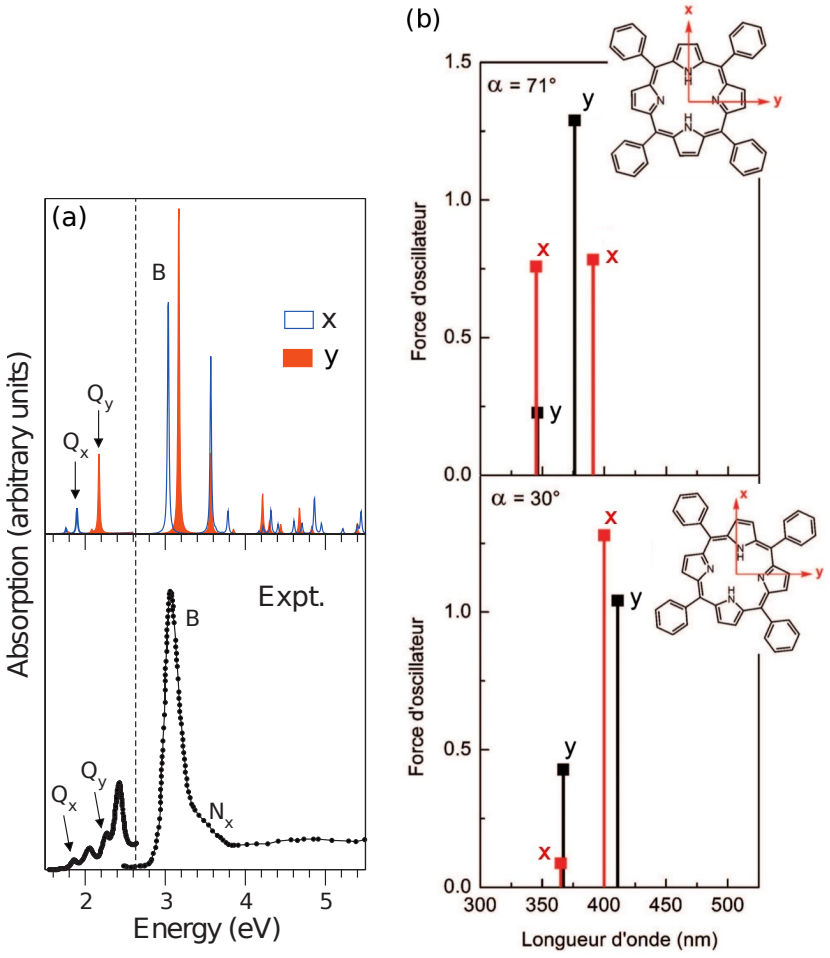


FIGURE 3.35 – Évaluation numérique de l'anisotropie des transitions optiques d'une molécule de TPP. (a) Extrait de [111]. (b) Calculs de G. Clavier en variant α l'angle entre les phényles libres et le plan de la molécule de TPP.

bande $Q_y(1,0)$ à 2,35 eV (Figure 3.9). Les bandes Q_x, à plus faible énergie, sont en général superposées spectralement avec les transitions S_{22} intrinsèques des nanotubes et la bande latérale de phonon à 200 meV associée. On peut cependant considérer les espèces $(10,2)$ et $(8,6)$ présentant une transition S_{22} de faible énergie vers 1,7 eV (Figure 3.36). Les spectres de PLE de ces espèces mettent alors en évidence la présence d'une exaltation de la PL pour une excitation à 2,07 eV correspondant à la bande $Q_x(1,0)$ des molécules de TPP adsorbées. L'observation sur les mêmes composés d'un transfert d'énergie impliquant l'absorption à la fois les bandes Q_x et Q_y démontre qu'aucune orientation ne semble être privilégiée pour les molécules liées à la paroi des nanotubes. En effet, des molécules orientées de la même manière ne présenteraient pas de transfert pour la transition orthogonale à l'axe du tube du fait des effets de champ local.

Au final, l'interprétation de l'isotropie du transfert d'énergie vers 3 eV reste encore ouverte à ce jour. Les mesures sur composés NT/TPP uniques effectuées restent pour

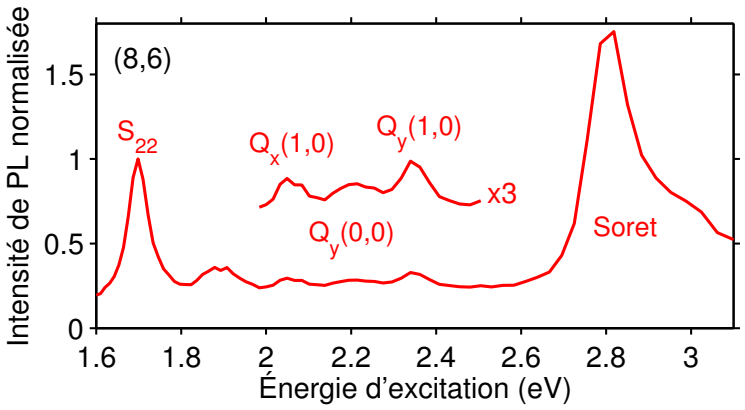


FIGURE 3.36 – Spectre de PLE d'un ensemble de composés NT/TPP en solution, correspondant à l'espèce $(8,6)$ (émission intégrée sur $1{,}03 \pm 0{,}01$ eV).

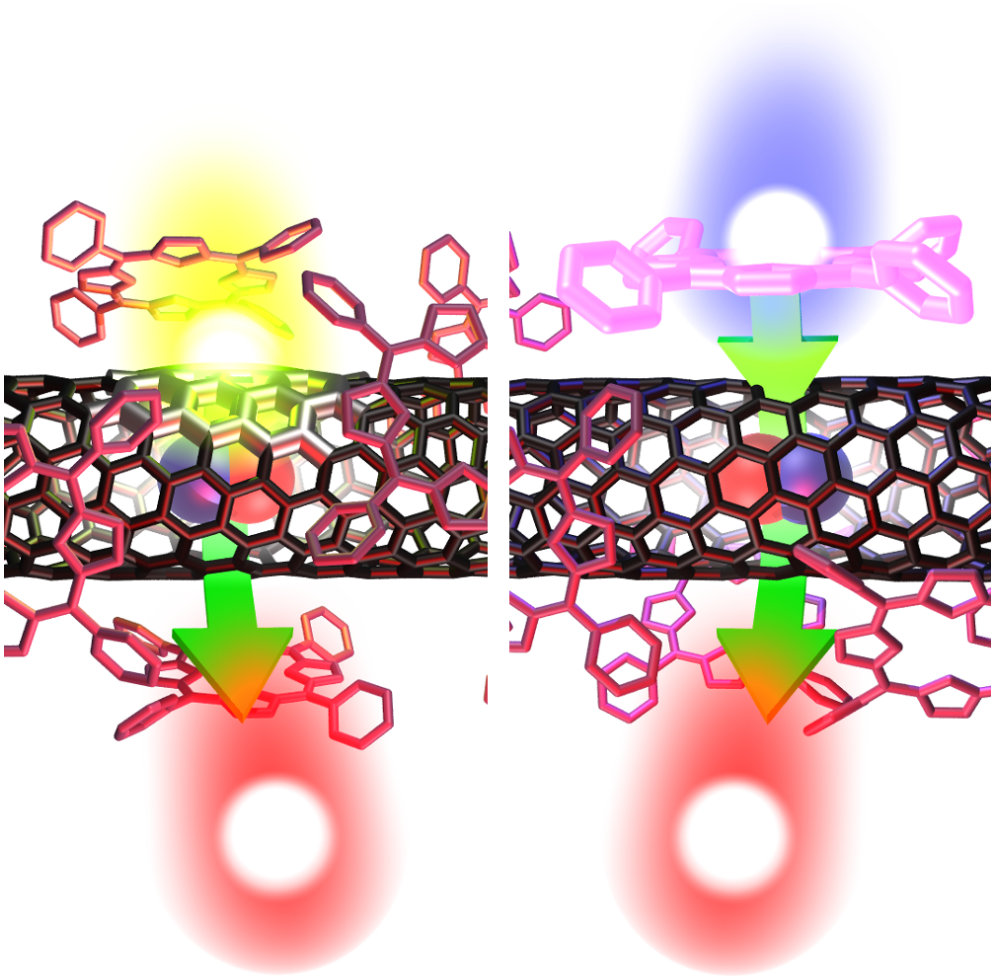
l'instant insuffisantes, limitées par la variabilité des objets individuels et la faible statistique expérimentale. Différentes voies sont envisagées pour répondre à cette question, en particulier la fonctionnalisation de nanotubes par des molécules présentant une anisotropie intrinsèque plus marquée (diphényle-porphyrines par exemple) est en cours de développement. La mise en évidence d'une orientation privilégiée pour les molécules adsorbées permettrait de pousser encore plus loin les possibilités de caractérisation structurale d'objet hybrides à base de nanotube de carbone à l'aide de mesures entièrement optiques.

Conclusion

Les composés hybrides nanotube/porphyrines ont été caractérisés par des méthodes de spectroscopie optique. Un suivi "chimique" met en évidence l'adsorption spontanée des molécules de TPP en solution aqueuse micellaire sur les parois des nanotubes, avec une couverture estimée comme compacte et une affinité entre les nano-objets plus forte pour les nanotubes de grand diamètre. Du point de vue "physique", les propriétés optiques des composés sont façonnées par un transfert d'énergie efficace et uniforme des TPP vers le nanotube. Les propriétés effectives du composé apparaissent ainsi comme hybrides, empruntant au nanotube une émission dans le proche infrarouge et une forte anisotropie d'absorption, et aux molécules de TPP une absorption efficace dans le proche UV [18].

4

Section efficace d'absorption des nanotubes de carbone



Deux processus de photoluminescence dans les nanotubes fonctionnalisés mettant en jeu l'absorption intrinsèque du tube (gauche) ou l'absorption d'une molécule et un transfert d'énergie (droite).

Sommaire

4.1 Contexte 135
4.1.1 Considérations expérimentales 135
4.1.2 Considérations théoriques 137
4.2 Extraction des sections efficaces d'absorption 139
4.2.1 Rapport de transfert 139
4.2.2 Procédure numérique 141
4.3 Dépendance en chiralité des sections efficaces 143
4.3.1 Évolution relative des sections efficaces 143
4.3.2 Abondance relative des espèces chirales 146
4.4 Évaluation absolue des sections efficaces 148
4.4.1 Absorption de la porphyrine 148
4.4.2 Section efficace et force d'oscillateur 149
4.4.3 Rendement de photoluminescence 153
4.5 Sections efficaces hors résonance 154
4.5.1 Contexte 154
4.5.2 Spectres de PLE déconvolués 157
4.5.3 Absorption hors des résonances 160

Introduction

La section efficace d'absorption est la grandeur physique de référence pour quantifier l'interaction lumière-matière. Dans le cas des nanotubes de carbone semiconducteurs, des considérations théoriques simples et les mesures expérimentales classiques d'absorption et de photoluminescence évoquées au Chapitre 1 permettent de comprendre qualitativement le comportement de cette absorption. On observe une exaltation de l'absorption pour les différentes résonances S_{ii}, notamment pour la transition S_{22} située dans le visible pour les tubes de faible diamètre, et une absorption faible mais non nulle en dehors de ces résonances. Néanmoins, une évaluation précise et quantitative de la section efficace d'absorption des nanotubes de carbone fait encore défaut à ce jour.

Autant la valeur absolue de cette section efficace que ses variations entre les différentes espèces de nanotubes restent floues. Cette absence d'étude quantitative 20 ans après la découverte des nanotubes de carbone s'explique par la multitude de paramètres inconnus lors de l'examen d'un échantillon. En particulier, l'ensemble des sources de synthèse des nanotubes fournit un ensemble macroscopique comprenant un très grand nombre d'espèces chirales différentes dont l'abondance relative est très difficile à estimer (paragraphe 1.2.1). Même après de nombreuses étapes de purification et de tri, la présence d'espèces minoritaires reste difficile à évaluer, ce qui empêche une détermination simple et correcte du coefficient d'extinction molaire. Cette contrainte limite fortement les conclusions d'études *a priori* simples portant sur l'évaluation précise d'une quantité de matière dans une suspension, tel que le calcul de la couverture en molécules des composés NT/TPP au paragraphe 3.4.3.

On entrevoit ici tout l'impact d'une évaluation fiable des sections efficaces d'absorption. Alors qu'il existe des techniques expérimentales permettant de sonder la distribution en diamètre d'un ensemble de tubes (on peut citer la microscopie électronique par transmission - MET, la microscopie par force atomique - AFM, la spectroscopie Raman), aucune méthode équivalente n'est disponible pour connaître la distribution en angle chiral. La spectroscopie optique (absorption, photoluminescence, Raman) apparaît comme la méthode la plus adaptée pour ce type de caractérisation rapide et non destructive. L'inconnue portant sur l'amplitude de l'absorption optique reste aujourd'hui le frein principal à cette mise en œuvre. Cette connaissance autoriserait ainsi des études systématiques sur la sélectivité en chiralité des différentes méthodes de croissance ou de tri post-croissance.

En particulier, l'évaluation quantitative de cette grandeur pour les résonances S_{22} est recherchée. Ces transitions jouent un rôle empirique singulier dans les propriétés optiques des nanotubes dans le sens où il s'agit de la transition utilisée de façon préférentielle pour exciter la luminescence. Ces résonances sont notamment dans la gamme visible pour les nanotubes HiPCO qui constituent une source très populaires de nanotubes.

Dans ce chapitre, les multiples approches expérimentales développées par différents groupes pour évaluer les sections efficaces d'absorption des nanotubes de carbone seront présentées. Nous verrons ensuite comment la caractérisation optique exhaustive d'une solution de composés NT/TPP autorise une mesure simple de la section efficace d'un grand nombre d'espèces de nanotubes. La molécule de TPP est utilisée ici comme nano-objet de référence en absorption pour évaluer les propriétés des nanotubes. La forte efficacité du transfert d'énergie, indépendante du nanotube impliqué, permet d'obtenir l'évolution de l'absorption en fonction de l'espèce chirale des nanotube de carbone. Ces résultats seront mis en regard avec les différents travaux expérimentaux et théoriques de la littérature. Une application de ces conclusions pour l'évaluation de l'abondance relative des nanotubes dans une suspension sera proposée. Enfin, le réinvestissement de la démarche mise en œuvre précédemment sur des échantillons de tubes non fonctionnalisés permettra de traiter l'absorption des nanotubes de carbone hors des résonances optiques.

4.1 Contexte

4.1.1 Considérations expérimentales

Plusieurs études ont tenté d'évaluer par des méthodes optiques les abondances relatives des espèces présentes dans un échantillon donné et se sont heurtées aux limites évoquées précédemment. Les premier travaux ont fait l'hypothèse simplificatrice que la PL constituait une image correcte de la distribution chirale [52,145]. Ceci correspond à négliger les variations en absorption et en rendement quantique de luminescence entre espèces de nanotubes. Une prédominance des forts angles chiraux et des tubes de type I est ainsi obtenue pour différentes sources de synthèse. D'autres études ont tentées de prendre en compte les variations intrinsèques d'intensité de PL en se basant sur différents travaux théoriques [146]. Les conclusions finales entrent alors en contradiction avec celles évoquées précédemment.

Pour tenter d'évaluer cette dépendance intrinsèque reliée aux variations de la section efficace d'absorption, d'autres travaux ont couplé deux techniques expérimentales complémentaires sur une même source d'échantillon de nanotubes (par exemple les spectroscopies Raman et de PL [147], ou la PL et la MET [148]). L'intensité optique mesurée par chacune des techniques est directement proportionnelle à la quantité de matière des différentes espèces présentes. Ainsi, un rapport simple entre les intensités observées élimine la contribution de l'abondance inconnue des espèces. Un résultat dépendant nettement de l'espèce chirale a été mis en évidence. Néanmoins, de nombreux facteurs inconnus interviennent dans ce rapport tels que le rendement de photoluminescence, l'efficacité du couplage électron-phonon dans le processus Raman... La variation intrinsèque avec l'espèce chirale de la section efficace d'absorption n'a jamais pu être correctement isolée par ces méthodes.

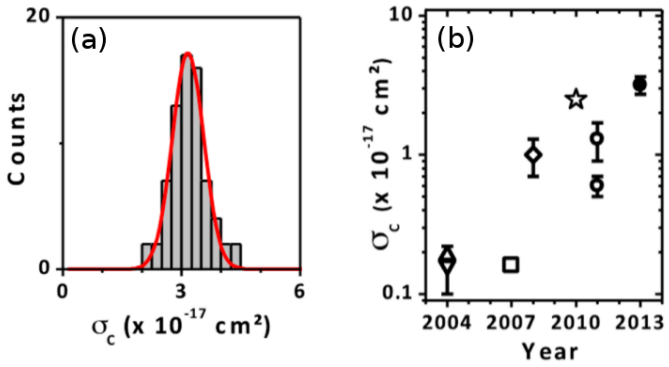


FIGURE 4.1 – (a) Mesure de la section efficace d'absorption à S_{22} (par atome de carbone) pour différents tubes uniques $(6,5)$. (b) Valeurs rapportées par différents groupes ces dernières années. Extraits de [135].

En parallèle, certaines études ont cherché à déterminer la valeur absolue de la section efficace d'absorption pour une chiralité donnée, dans la majorité des cas l'espèce $(6,5)$. Ces mesures ont d'abord été basées sur des ensembles contenant une espèce majoritaire [149], puis plus récemment sur des nanotubes uniques et isolés [74, 135] (Figure 4.1a). Les valeurs obtenues par ces méthodes plus ou moins directes sont présentées en Figure 4.1b. Elles varient sur plus d'un ordre de grandeur et ne sont généralement pas compatibles entre elles. On peut mettre en avant les travaux de Oudjedi *et al.* [135] qui se présentent comme métrologiques en mesurant de façon directe la transmission de nanotubes $(6,5)$ individuels. La technique de spectroscopie par modulation spatiale (SMS), simple en apparence, n'a été mise en œuvre que très récemment pour la caractérisation des nanotubes de carbone du fait de la faible extinction mesurée, compensée aujourd'hui par l'amélioration de la sensibilité expérimentale. Blancon *et al.* [150], par une technique similaire de SMS, et Liu *et al.* [151], grâce à une détection homodyne [152], ont réinvestis ce type d'étude à l'échelle de l'objet unique sur un large ensemble d'espèces de nanotubes. Les mesures en lumière visible (1,5 à 3 eV) sur des tubes de relativement grand diamètre (entre 1,5 et 3 nm) issus de croissance CVD mettent en évidence les résonances optiques S_{33} à S_{66} des tubes semiconducteurs. Le nombre d'objets étudiés permet d'observer un certain nombre de tendances entre les propriétés d'absorption et

les paramètres géométriques des espèces respectives de nanotube. La première étude évoque en particulier une intensité relative des sections efficaces d'absorption entre les résonances S_{33} et S_{44} différente selon le type I ou II de l'espèce [150]. L'autre étude introduit différentes relations linéaires, entre la largeur et l'énergie des transitions ou entre la force d'oscillateur et l'inverse du diamètre (Figure 4.2) [151]. Cette dernière correspond notamment à une loi d'échelle introduite dans une modélisation numérique [153].

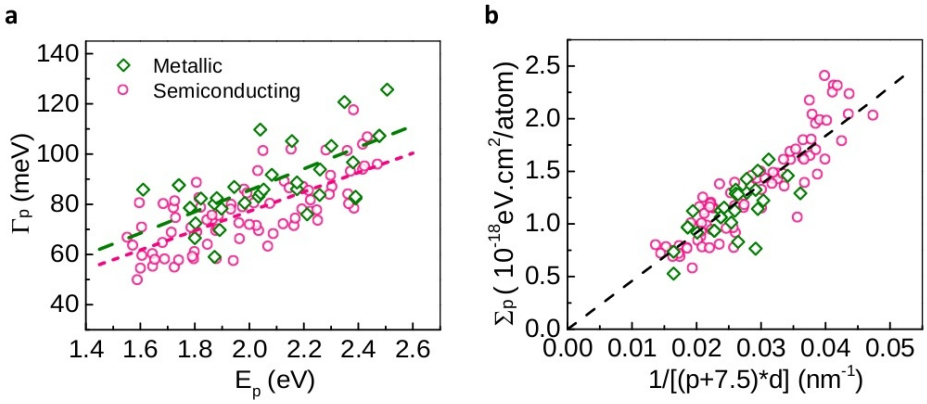


FIGURE 4.2 – (a) Largeur des transitions optiques Γ_p en fonction de l'énergie de la transition E_p. (b) Force d'oscillateur de la transition Σ_p en fonction du diamètre d de l'espèce et de l'indice p de la transition (paragraphe 1.1.3). Les mesures sont effectuées sur nanotubes uniques. Extraits de [151].

Ces observations ne pourront être directement comparées à notre étude effectuée pour des nanotubes HiPCO, de diamètres sensiblement plus faibles (de 0,7 à 1,1 nm). Les mesures obtenues dans la même d'énergie (lumière visible) sondent dans notre cas les transitions S_{22}. Enfin, on peut noter que ces études expérimentales n'évoquent pas la dépendance de l'amplitude des sections efficaces à résonance avec l'angle chiral, évolution qui sera mise en évidence dans la suite.

4.1.2 Considérations théoriques

En parallèle des travaux expérimentaux, l'évolution des sections efficaces d'absorptions aux transitions optiques en fonction de l'espèce chirale du nanotube a été étudiée d'un point de vue théorique par plusieurs groupes. À titre d'exemples, Grüneis *et al.* [29] et Malić *et al.* [30] ont évalué les éléments de matrice optique dans le cadre de l'approximation des liaisons fortes pour des électrons indépendants. Le résultat le plus remarquable mis en évidence dans les 2 études est une nette évolution avec l'angle chiral et le type I ou II du nanotube (Figure 4.3). L'élément de matrice, et donc l'absorption, y apparaît minimale (resp. maximale) pour un tube de faible angle chiral de type I (resp. II). Cette variation prend son origine dans la déformation trigonale et est ainsi plus fortement marquée dans les tubes de petits diamètres (paragraphe 1.1.3).

Oyama *et al.* [154] ont ensuite évalué numériquement la section efficace absorption sur le niveau S_{22} à partir des calculs de [29]. On observe sur la Figure 4.4 une évolution approximativement linéaire avec le diamètre, qui se comprend par l'augmentation

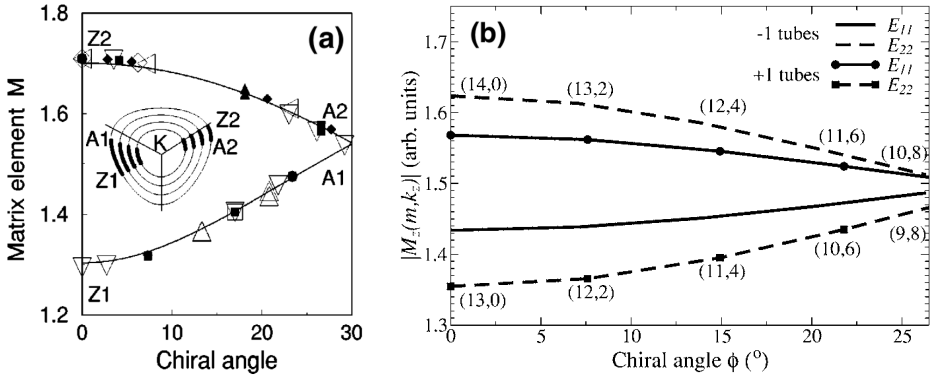


FIGURE 4.3 – Élément de matrice optique à résonance en fonction de l'angle chiral, calculé numériquement pour différentes chiralités à partir d'un modèle de liaisons fortes. Extraits de (a) [29] et (b) [30].

proportionnelle avec le diamètre du nombre d'atomes de carbone par unité de longueur d'un nanotube. On distingue l'apparition de branches s'écartant de la tendance générale pour des angles chiraux faibles. Ces branches regroupant les tubes d'une même famille $(2n+m)$ sont plus marquées pour les petits diamètres et sont opposées selon le type I ou II de tubes. Il s'agit des mêmes caractéristiques que celles observées pour les énergies des transitions S_{ii} qui s'écartent de la loi générale en $1/d_{NT}$ (paragraphe 1.1.3). Cette similitude s'explique par l'origine commune des deux effets : la déformation trigonale.

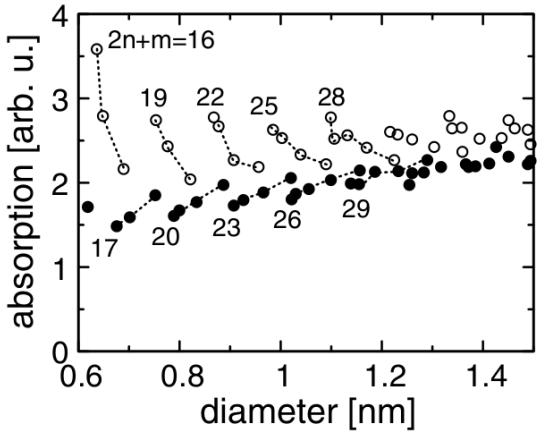


FIGURE 4.4 – Section efficace d'absorption au niveau S_{22} évaluée numériquement en fonction du diamètre. Les espèces de nanotubes sont reliées selon leur famille $(2n+m)$ (cercles ouverts pour le type I et fermés pour le type II). Extrait de [154].

4.2 Extraction des sections efficaces d'absorption

4.2.1 Rapport de transfert

Les propriétés optiques des composés nanotubes/porphyrines (NT/TPP), décrites dans le chapitre précédent, permettent de jeter un œil nouveau sur ce problème. Une approche inédite pour l'évaluation expérimentale des sections efficaces d'absorption sur un grand nombre d'espèces chirales peut être ainsi élaborée. En effet, si on reconsidère le rapport de transfert R introduit au paragraphe 3.4.3, on remarque qu'il ne s'agit pas d'un simple facteur empirique quantifiant le transfert, mais qu'il contient une information physique importante concernant l'absorption intrinsèque des nanotubes.

Les propriétés intrinsèques des nanotubes étant préservées dans les composés, on retrouve le mécanisme classique de PL avec excitation en résonance avec le niveau S_{22}. L'intensité de PL mesurée expérimentalement ($I_{S_{22}}$) pour une espèce donnée, est proportionnelle au nombre de photons incidents ($P_{S_{22}}$), à la section efficace d'absorption des nanotubes à S_{22} ($\sigma_{S_{22}}$), à la concentration de nanotubes de l'espèce concernée ($C_{n,m}$), au rendement quantique de PL (ϕ_{PL}), et à la détectivité du dispositif expérimental à l'énergie d'émission S_{11} ($\eta_{det}^{S_{11}}$). On retrouve ici les différents paramètres difficiles à estimer qui empêchent l'extraction directe de $\sigma_{S_{22}}$ à partir d'une simple mesure de $I_{S_{22}}$.

La fonctionnalisation par les molécules de TPP fait apparaître un nouveau mécanisme d'excitation de la PL lorsque l'excitation est résonante avec le niveau de Soret des TPP liées au nanotube. L'intensité de PL (I_{Soret}) mesurée via ce mécanisme est proportionnelle au nombre de photons incidents P_{Soret}, à la section efficace d'absorption d'une molécule de TPP (σ_{tpp}), au nombre de molécules par nanotube (N), au rendement de transfert entre la TPP et le tube (η_T), à $C_{n,m}$, ϕ_{PL} et $\eta_{det}^{S_{11}}$.

La totalité des paramètres inconnus évoqués pour l'excitation directe sur S_{22} se retrouve dans ce mécanisme indirect de transfert. On comprend alors que le rapport entre ces deux grandeurs permet d'éliminer ces facteurs et d'établir une relation simple et directe entre $\sigma_{S_{22}}$ et les données expérimentales de PL. Contrairement aux autres études, cette simplification est possible ici car on étudie les intensités de PL d'une même transition (S_{11}), pour une même espèce chirale, sur un même échantillon et dans les mêmes conditions de mesures expérimentales. Ainsi, en normalisant les intensité de PL pour un même nombre de photons incidents ($P_{S_{22}} = P_{Soret} = P_i$), on obtient pour chaque espèce un rapport de transfert vérifiant :

$$R = \frac{I_{Soret}}{I_{S_{22}}} = \frac{P_i.\sigma_{tpp}.N.\eta_T.C_{n,m}.\phi_{PL}.\eta_{det}^{S_{11}}}{P_i.\sigma_{S_{22}}.C_{n,m}.\phi_{PL}.\eta_{det}^{S_{11}}} = \frac{\sigma_{tpp}.N.\eta_T}{\sigma_{S_{22}}} \tag{4.1}$$

Pour s'assurer que les rendements de PL interne ϕ_{PL} sont identiques dans les 2 mécanismes d'excitation, des mesures d'absorption transitoire résolues en temps ont été effectuées sur des solutions de composés NT/TPP. Le dispositif expérimental pompe-sonde décrit dans le paragraphe 3.2.4 a été utilisé. La Figure 4.5 présente l'absorption transitoire avec une sonde sur la transition S_{11} des tubes $(6,5)$ et une pompe en résonance avec soit la transition S_{22} des $(6,5)$, soit avec la bande Soret mise en jeu dans le transfert d'énergie. Les dynamiques temporelles normalisées apparaissent extrêmement similaires, sur la phase de montée comme celle de décroissance. Ceci indique une création et une relaxation de la population excitonique au niveau S_{11} identiques pour les 2

types d'excitation. La simplification par ϕ_{PL} dans le rapport R est donc justifiée.

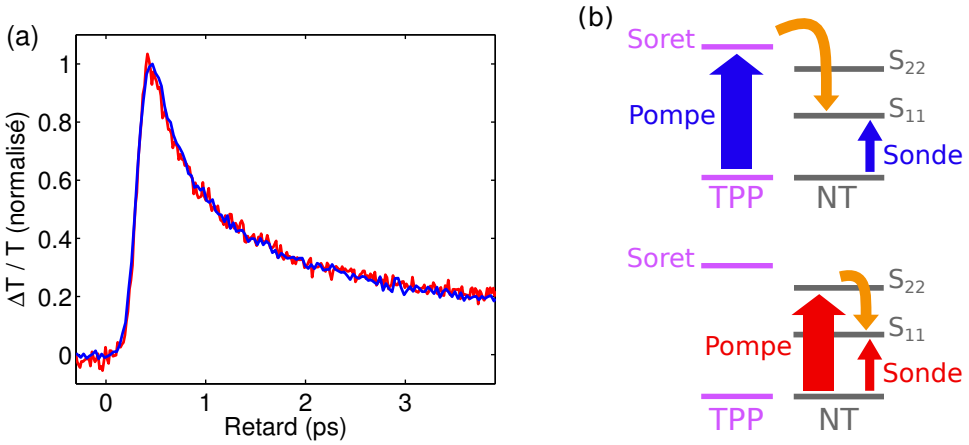


FIGURE 4.5 – (a) Variation relative de la transmission sur la transition S_{11} des nanotubes $(6,5)$ sur une même solution de composés NT/TPP, pour une une excitation via transfert d'énergie (bleu) et une excitation sur la transition S_{22} des tubes (rouge). Les valeurs sont normalisées pour permettre une comparaison des dynamiques. (b) Schémas de niveaux illustrant les 2 configurations correspondantes du dispositif pompe-sonde.

Une autre remarque importante concerne les effets de polarisation. Il a été démontré dans le chapitre précédent (paragraphe 3.6.3) que les 2 mécanismes, excitation sur S_{22} ou par transfert, partagent le même comportement en polarisation. Les nanotubes et les TPP fonctionnalisées sur les parois présentent tous les deux une sélectivité unidimensionnelle en absorption, le long de l'axe du nanotube. Les dépendances en polarisation sont donc également éliminées dans le rapport R. Pour une évaluation quantitative des sections efficace d'absorption, il faudra ainsi prendre soin d'utiliser les sections efficaces d'absorption polarisées : $\sigma^{//}_{S_{22}}$ selon l'axe pour le nanotube et $\sigma^{//}_{tpp}$ dans le plan pour la molécule de TPP. Ce point sera repris en détail au paragraphe 4.4.1.

Au final, le rapport R ne dépend que de paramètres pouvant être évalués quantitativement. En particulier, tous les paramètres hormis $\sigma_{S_{22}}$ peuvent être considérés comme indépendants de l'espèce chirale étudiée au vue des résultats déjà évoqués. Il a été établi au paragraphe 3.2.4 que le rendement de transfert η_T est total quelle que soit l'espèce de tube ($\eta_T > 99{,}9$ %). Il sera donc pris égal à l'unité. La couverture en molécules de TPP a également été estimée au paragraphe 3.4.3. La valeur proposée dans les conditions de fonctionnalisation totale $N = 1900$ μm^{-1} est indépendante de l'espèce chirale dans le domaine de diamètres considérés. La valeur de la section efficace d'absorption de la TPP σ_{tpp} est relativement insensible à son environnement et donc à l'espèce chirale du tube auquel elle est fonctionnalisée (paragraphe 3.1.2).

En définitive, la section efficace d'absorption à S_{22} ($\sigma_{S_{22}}$) est inversement proportionnelle à R. Les valeurs de R extraites dans cette étude vont donc permettre dans un premier temps de mettre en évidence les variations *relatives* de $\sigma_{S_{22}}$. Dans un deuxième temps, une évaluation des valeurs *absolues* de $\sigma^{//}_{S_{22}}$ sera examinée.

4.2.2 Procédure numérique

Pour évaluer le rapport R, il est nécessaire d'extraire des cartes de PLE l'intensité de PL de chaque espèce chirale présente dans la solution pour les différentes énergies d'excitation. Une simple détermination de maximum est suffisante pour les espèces majoritaires lorsque l'excitation est résonante avec le niveau S_{22} correspondant. Mais elle devient très vite incorrecte lorsque l'espèce est minoritaire, ou lorsque le signal de PL de toutes les espèces est exalté pour une même énergie d'excitation, comme c'est le cas pour le transfert d'énergie à 2,82 eV.

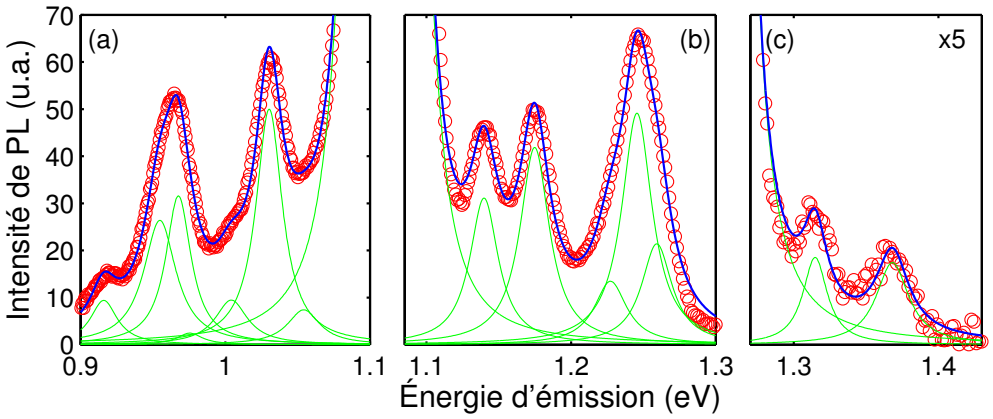


FIGURE 4.6 – (a), (b) et (c) Spectre de photoluminescence d'une solution de composés nanotube/TPP HiPCO pour une excitation à 2,82 eV, résonante avec le transfert d'énergie (cercles rouges). Courbe bleue : Ajustement global des données consistant en une somme de raies Lorentziennes pour chaque espèce chirale présente dans la solution (courbes vertes).

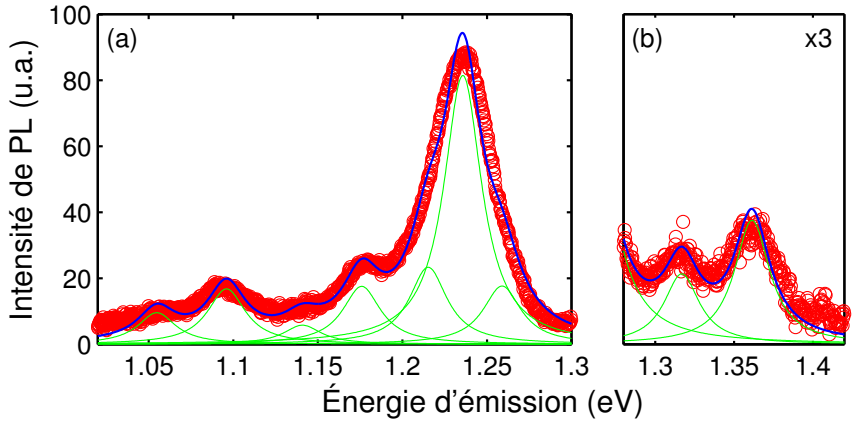


FIGURE 4.7 – (a) et (b) Spectre expérimental de photoluminescence (cercles rouges) avec ajustement multi-Lorentzien correspondant (courbes bleue et vertes), pour une solution de composés nanotube/TPP CoMoCAT pour une excitation de transfert à 2,82 eV.

Le but de l'étude est d'extraire le rapport R avec la meilleure fidélité possible pour un maximum d'espèces de tubes différentes. Une procédure numérique d'ajustement global des raies de PL a ainsi été développée. Cette procédure permet d'isoler la contribution de chaque espèce chirale dans les différents spectres expérimentaux de PL pour des solutions de composés NT/TPP issus de nanotubes HiPCO et CoMoCAT (Figures 4.6 et 4.7). Lors d'une étape préliminaire, l'énergie centrale et la largeur à mi-hauteur de la raie de PL de chaque espèce chirale sont évaluées grâce à un ajustement Lorentzien du spectre de PL obtenu pour une énergie d'excitation résonante avec le niveau S_{22} de l'espèce étudiée. Cette raie est alors prédominante et autorise une évaluation précise de ces deux grandeurs. À partir de ces ajustements préliminaires, une fonction modèle est établie, consistant en une somme des différentes raies Lorentziennes. Les amplitudes des raies sont laissées libres, tandis que les énergies centrales et largeurs à mi-hauteur sont fixées aux valeurs précédemment obtenues. Un ajustement des spectres de PL à l'aide de cette fonction modèle permet ainsi d'évaluer précisément les intensités de PL de chaque espèce pour l'ensemble des énergies d'excitation. Pour faciliter la convergence de l'ajustement, les spectres expérimentaux sont divisés en zones spectrales contenant au maximum une dizaine d'espèces (3 zones pour les HiPCO et 2 zones pour les CoMoCAT).

Un profil Lorentzien pour les raies de PL a été choisi lors de l'ajustement car il restitue le meilleur accord avec les données expérimentales. Un profil Gaussien est généralement observé sur spectres d'ensemble de nano-objets du fait de l'élargissement inhomogène. Dans notre cas, les largeurs à mi-hauteur obtenues sur les solutions (de 20 à 27 meV) restent très proches des largeurs observées sur nanotubes uniques (paragraphe 2.1.3), démontrant le faible impact des effets inhomogènes.

La procédure d'ajustement a été effectuée sur différentes solutions de composés nanotubes/TPP élaborés dans les mêmes conditions, avec une fonctionnalisation totale pour l'ensemble des espèces chirales (Figure 4.8b). Les barres d'erreur indiquées pour le rapport R prennent en compte à la fois les incertitudes de l'ajustement et les variations statistiques. Au final, le rapport de transfert R a ainsi pu être extrait pour 13 espèces chirales différentes : 11 espèces à l'aide de 5 solutions issues de nanotubes HiPCO et 4 espèces à l'aide de 2 solutions issues de nanotubes CoMoCAT (Figure 4.8a). On remarque un bon accord pour les 2 espèces ($(6,5)$ et $(6,4)$) évaluées avec les 2 types de solutions.

Bien qu'inclus dans la procédure d'ajustement, certaines espèces minoritaires ne seront pas utilisés dans la discussion du fait de la très grande incertitude dans l'évaluation de leur rapport de transfert. Il s'agit des espèces $(10,3)$, $(9,2)$ et $(7,3)$ dans les composés HiPCO (Figure 4.6) et des espèces $(10,2)$, $(7,5)$, $(7,3)$, $(8,3)$ et $(9,1)$ dans les composés CoMoCAT (Figure 4.7). Leurs intensités de PL présentent en effet une grande sensibilité au profil de raie choisi. Ceci s'explique par leur faible intensité de PL, du même ordre ou inférieur aux queues des autres raies proches spectralement. De même, certaines espèces présentant des énergies d'émission de PL trop proches ne peuvent être isolées spectralement. Ainsi, dans l'échantillon HiPCO, les espèces $(9,4)$, $(7,6)$ et $(8,4)$ qui émettent à 1,09 eV ont été réduites à une seule raie de PL pour l'ajustement (Figure 4.6). Par ailleurs, les espèces $(8,6)$, $(9,5)$ et $(8,7)$ apparaissant comme majoritaires face aux espèces $(12,1)$, $(10,5)$ et $(11,1)$ avec lesquelles elles partagent respectivement la même énergie d'émission, une simple réduction de l'intensité de PL de transfert (de l'ordre de la dizaine de pourcents) a été prise en compte.

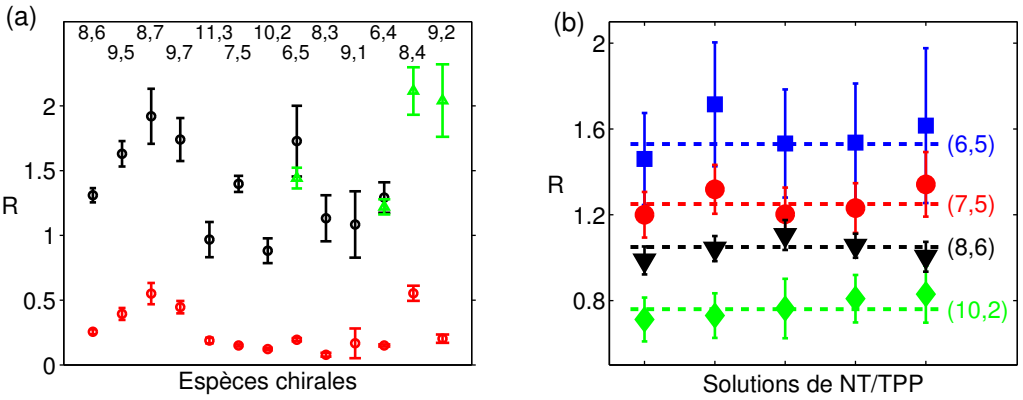


FIGURE 4.8 – (a) Rapport entre l'intensité de PL excitée à S_{22} et celle à 2,82 eV pour une solution de tubes fonctionnalisés (cercles noires pour une solution issue de tubes HiPCO, triangles verts pour des tubes CoMoCAT). Même rapport entre S_{22} et 2,80 eV pour une solution de tubes nus (cercles rouges). (b) Rapport R pour un sous-ensemble de 4 espèces chirales, évalué pour différentes solutions issus de tubes HiPCO, fonctionnalisés avec des concentrations de TPP au-dessus du seuil de couverture totale.

Enfin, on remarque que pour une excitation à 2,82 eV, la PL d'une solution de nanotubes non fonctionnalisés n'est pas strictement nulle. Cette émission est due à une absorption intrinsèque des nanotubes hors des résonances. Elle correspond généralement à 15 % de l'intensité de transfert pour les tubes fonctionnalisés (Figure 4.8a). La même procédure d'ajustement global a été effectuée sur les données de PLE pour une solution de tubes nus. L'intensité de PL extraite à 2,80 eV (pour tenir compte du décalage vers le rouge des transitions provoqué par la fonctionnalisation) a été soustraite des valeur de I_{Soret}. Cette correction sur R permet de prendre en compte à la fois l'absorption hors résonance et la contribution des transitions S_{33}, qui ne sont plus négligeables pour les espèces $(8,7)$ et $(9,7)$.

4.3 Dépendance en chiralité des sections efficaces

4.3.1 Évolution relative des sections efficaces

La Figure 4.9 présente les rapports R extraits de l'ajustement global des données de PLE pour 13 espèces chirales. La gamme de diamètres étudiés est assez restreinte et s'étend de 0,68 nm à 1,09 nm. En revanche, un bon échantillonnage est obtenu pour l'angle chiral pour les deux types I et II, allant de 5 à 27 °. Sur cet ensemble, le rapport R, et donc la section efficace d'absorption résonante à S_{22}, varie nettement, jusqu'à un facteur 2,4.

On observe sur la Figure 4.9a qu'aucune tendance ne semble se dessiner en fonction du diamètre de l'espèce. On distingue néanmoins les branches due aux effets de chiralité malgré le faible nombre de tubes étudiés. En effet, une évolution très nette apparaît en fonction de l'angle chiral θ (Figure 4.9b). Une relation affine peut-être introduite entre R et le paramètre géométrique $q\cos(3\theta)$.

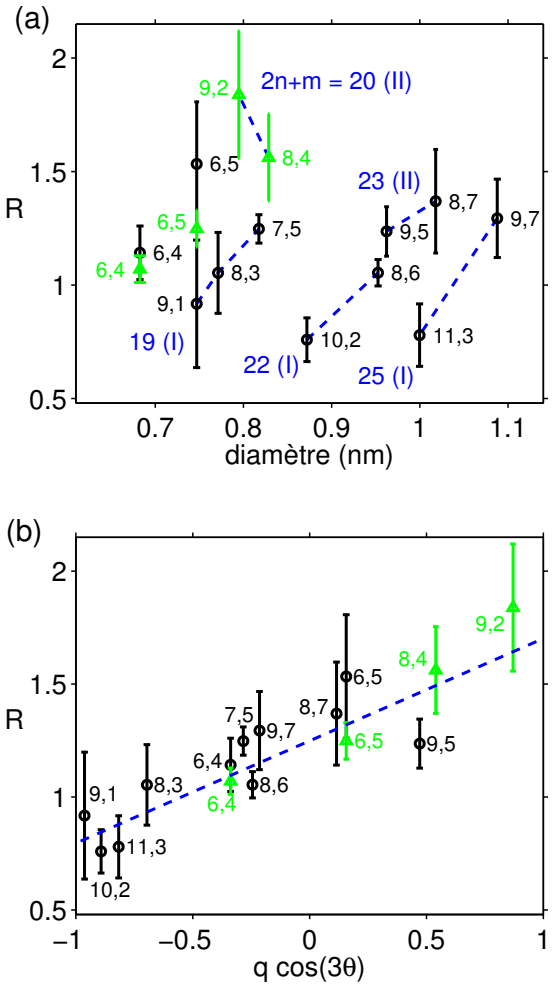


FIGURE 4.9 – (a) R en fonction du diamètre. Les tubes sont reliées par un trait discontinu selon leur famille, dont la valeur $(2n+m)$ et le type (I ou II) sont indiqués. (b) R en fonction du paramètre géométrique $q\cos(3\theta)$. Trait discontinu : ajustement linéaire des points expérimentaux.

On peut noter que cette tendance est déjà bien dessinée si on se restreint aux espèces $(6,5)$, $(7,5)$, $(10,2)$ et $(8,6)$ dont l'évaluation du rapport R ne dépend pas du profil choisi lors de la procédure d'ajustement, ces espèces étant majoritaires et spectralement isolées. De même, on peut reconsidérer les espèces $(9,4)$, $(7,6)$ et $(8,4)$, omises car émettant à une même énergie et dont les PL se superposent pour une excitation avec transfert d'énergie. Expérimentalement, pour une intensité totale de transfert normalisée à 1, les intensités de PL en résonance S_{22} sont respectivement 0,28, 0,30, 0,18. En utilisant une valeur extrapolée de R en suivant la tendance établie en fonction de $q\cos(3\theta)$, on obtient une somme pondérée de 0,94 pour la PL avec transfert, soit un écart de 6 % avec la valeur mesurée. Ces deux remarques permettent d'accorder une bonne confiance à la tendance observée.

Comme établi précédemment, la section efficace d'absorption à S_{22} ($\sigma_{S_{22}}$) est inver-

sement proportionnelle à R. Les valeurs obtenues dans cette étude peuvent ainsi être comparées avec différentes valeurs extraites de la littérature. En particulier, Oyama *et al.* [154] ont calculé explicitement la section efficace d'absorption $\sigma_{S_{22}}$ pour l'ensemble des chiralités présentes dans notre étude. Ces données, multipliées par un simple facteur d'échelle, sont mis en parallèle avec nos valeurs expérimentales sur la Figure 4.10a. La tendance générale est particulièrement bien prise en compte par ce modèle théorique. On note néanmoins une légère sous-évaluation des variations avec l'angle chiral. Cet écart peut s'expliquer par les interactions à plusieurs corps (effets excitoniques) ou l'hybridation σ-π qui ne sont pas prises en compte par le modèle.

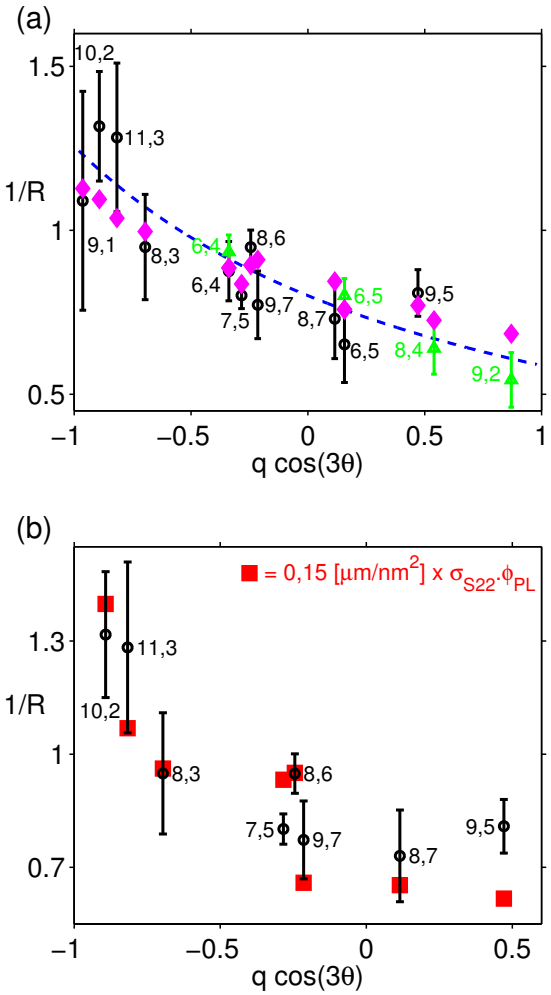


FIGURE 4.10 – Inverse de R, proportionnel à $\sigma_{S_{22}}$, en fonction de $q\cos(3\theta)$. Les données théoriques tirées de [154] (diamants violets, a) et celles expérimentales de [155] (carrés rouges, b) ont été multipliées par un facteur d'échelle pour s'ajuster au mieux avec nos valeurs expérimentales.

Il apparaît également intéressant de comparer nos valeurs avec les données expérimentales tirés de Tsyboulski *et al.* [155]. Dans cette étude, des mesures de photoluminescence sur nanotubes uniques ont permis d'extraire le produit des sections efficace

d'absorption à S_{22} ($\sigma_{S_{22}}$) et le rendement quantique de photoluminescence (ϕ_{PL}) pour un ensemble réduit de nanotubes. Là encore, on observe une bonne adéquation entre nos résultats et ces données. Cette correspondance est d'autant plus remarquable que les techniques expérimentales mises en œuvre sont très différentes. Cette proportionnalité tend aussi à montrer que le rendement de PL varie très faiblement pour les espèces de nanotubes considérées ici et qu'il n'est pas modifié par la présence des molécules de TPP.

La nette dépendance linéaire de $\sigma_{S_{22}}$ avec le paramètre $q\cos(3\theta)$ mis en évidence par notre étude est ainsi renforcé par les fortes concordances entre nos résultats et différentes études issues de la littérature, aussi bien théoriques qu'expérimentales.

4.3.2 Abondance relative des espèces chirales

Notre étude permet de reconsidérer la méthode d'évaluation d'abondance relative d'espèces chirales par voie de photoluminescence. L'intensité de PL brute n'est en définitive pas une image directe de la concentration des espèces présentes dans une suspension. Une correction prenant en compte les fortes variations relatives des sections efficaces d'absorption (supérieures à un facteur 2) est nécessaire. En revanche, le rendement de PL (ϕ_{PL}) variant très faiblement entre chaque espèce, on peut estimer que les corrections dues au rendement quantique peuvent être négligées.

La procédure d'ajustement global a été effectuée sur une solution différente de nanotubes HiPCO non fonctionnalisés. Les intensités de PL avec une excitation en résonance S_{22} pour 15 espèces chirales ont pu être extraites. La réponse spectrale du dispositif expérimental a été prise en compte. Ces intensités de PL, brutes ou corrigées par l'absorption, sont présentées en fonction du diamètre et de l'angle chiral des différentes espèces en Figure 4.11. Malgré le nombre restreint de points, l'influence de ces 2 paramètres peut être étudiée.

Dans un premier temps, on peut reprendre l'hypothèse simple parfois admise dans la littérature d'une absorption indépendante de l'espèce chirale [52, 145]. L'intensité de PL est alors l'image directe des abondances relatives des espèces de nanotubes en solution. Sur la gamme de diamètres accessibles, la distribution obtenue s'étendrait approximativement entre 0,75 et 0,95 nm et apparaîtrait symétrique, avec un maximum vers 0,85 nm (Figure 4.12a). En revanche, la distribution en angle chiral montrerait une très nette asymétrie entre les tubes de type I et II (Figure 4.12b). La conclusion serait ici que la technique de croissance utilisé pour cet échantillon favorise les tubes de type I et ne produit quasiment aucun tube zigzag de type II. Une telle asymétrie entre ces 2 types géométriquement presque identiques serait très difficile à justifier en terme de mécanisme de croissance.

Une évaluation des abondances relatives en prenant en compte les variations d'absorption entre espèces donne un résultat plus logique et digne de confiance (Figure 4.12b). La distribution en diamètre n'est que marginalement modifiée, gardant son caractère symétrique. La forte dépendance de l'absorption avec le type et l'angle chiral est en revanche à l'origine d'une très nette modification de la distribution chirale. Du fait de leur plus grande (faible) absorption, les tubes de faible angle chiral de type I (II) présentent une PL corrigée plus faible (forte). La distribution en angle chiral apparaît alors clairement symétrisée, et perd cette contradiction de comportement entre les 2 types de

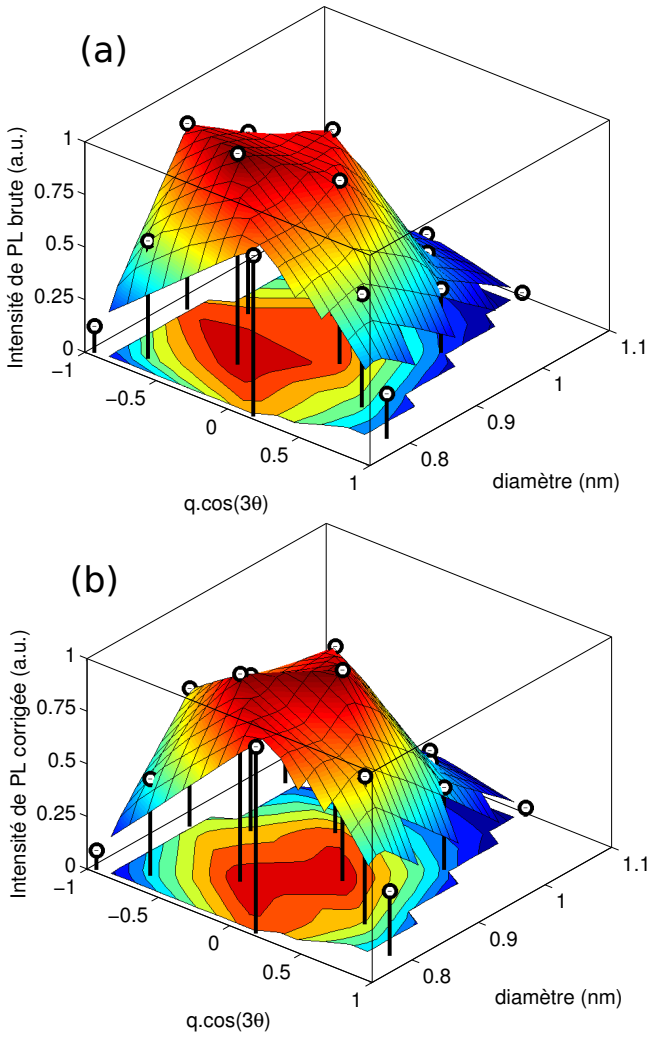


FIGURE 4.11 – (a) Intensité brute normalisée de PL, avec une excitation à S_{22}, extraite pour 15 espèces chirales (cercles noirs) présentes dans une solution HiPCO, en fonction du diamètre et de $q\cos(3\theta)$. Une enveloppe d'interpolation linéaire des valeurs a été ajoutée dans une meilleure visualisation des variations relatives. (b) Mêmes données corrigées par les variations d'absorption entre espèces chirales.

tubes.

Malgré cette correction, la distribution obtenue présente toujours une prédominance des tubes à fort angle chiral. On note également qu'aucun tube zigzag ($\theta = 0°$) n'est observé en PL. Il n'est pas certain que cela reflète un processus de croissance sensible à l'angle des nanotubes. Ceci pourrait être également compris en considérant les effets de résonance excitoniques suggérés théoriquement par Reich *et al.* [156], qui rendent le rendement de PL intrinsèque faible pour les tubes zigzag. Ce point reste incertain puisque ce modèle prédit également un facteur 5 entre les rendements des espèces $(8,6)$ et $(8,7)$, alors que nos données ne montre aucun différence significative (Figure 4.10b).

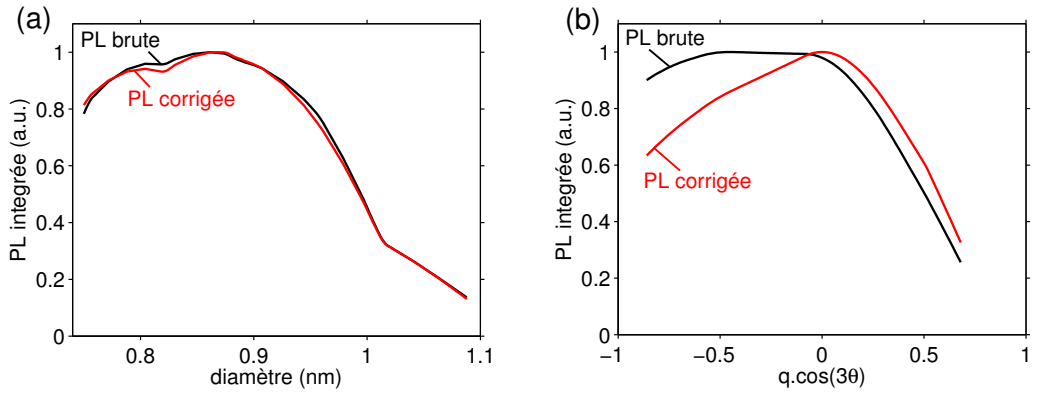


FIGURE 4.12 – Distribution en (a) diamètre et en (b) $q\cos(3\theta)$ de l'intensité de PL, déduite de l'enveloppe tracée en Figure 4.11 : données brutes (noir) et corrigées par l'absorption (rouge).

4.4 Évaluation absolue des sections efficaces

En plus de l'évolution relative des sections efficaces, notre étude permet d'évaluer la valeur *absolue* de $\sigma_{S_{22}}$ pour l'ensemble des espèces de nanotubes en exploitant la connaissance de la section efficace d'absorption de la porphyrine. La molécule de porphyrine est ainsi utilisée comme cellule unité de référence d'absorption pour déduire celle des nanotubes.

4.4.1 Absorption de la porphyrine

Du fait des nombreuses études utilisant les porphyrines, le coefficient d'extinction molaire de la tétraphényle-porphyrine à base libre a été à plusieurs fois mesurée. Des valeurs entre $4,0.10^5$ et $4,7.10^5$ L.mol^{-1}.cm^{-1} sont rapportées pour des TPP dans le benzène ou la pyridine, soit une section efficace σ_{tpp} entre 0,15 et 0,18 nm^2 [129,157,158].

Dans notre protocole, la TPP se présente tout d'abord en solution dans le dichlorométhane (DCM) (paragraphe 3.1.2). La concentration étant connue, le spectre d'absorption permet d'en tirer : $\sigma_{tpp}^{DCM} = 0{,}16 \pm 0{,}01$ nm^2. De même, après la mise en micelles en solution aqueuse, on peut évaluer : $\sigma_{tpp}^{micelle} = 0{,}17 \pm 0{,}03$ nm^2. Cette concordance démontre que l'absorption de la molécule de TPP n'est pas fortement sensible à son environnement immédiat.

Lors de l'étape de fonctionnalisation décrite au paragraphe 3.3.2, les molécules de TPP libres en micelles et fonctionnalisées sur les nanotubes cohabitent dans la solution. Néanmoins, leur absorption spectralement distinctes (respectivement à 2,95 eV et 2,82 eV) permet de suivre simultanément leur proportion relative dans la solution (Figure 4.13). On peut ainsi comparer les spectres d'absorption d'une même solution juste après mélange (constitué de TPP libres et de tubes nus) et à l'équilibre chimique (avec une majorité de TPP fonctionnalisées sur les nanotubes). Par conservation de la matière, la diminution de l'absorption de TPP libres $\Delta A_{2,95\text{eV}}$ est directement liée à l'augmentation de celle de la TPP fonctionnalisées $\Delta A_{2,82\text{eV}}$: $\Delta A_{2,95\text{eV}} = -n.\epsilon_{2,95\text{eV}}$ et

$\Delta A_{2,82\text{eV}} = n.\epsilon_{2,82\text{eV}}$. Pour les différentes solutions étudiées, on obtient :

$$\frac{\epsilon_{2,95\text{eV}}}{\epsilon_{2,82\text{eV}}} = \frac{|\Delta A_{2,95\text{eV}}|}{|\Delta A_{2,82\text{eV}}|} \simeq 2 \pm 0{,}3 \tag{4.2}$$

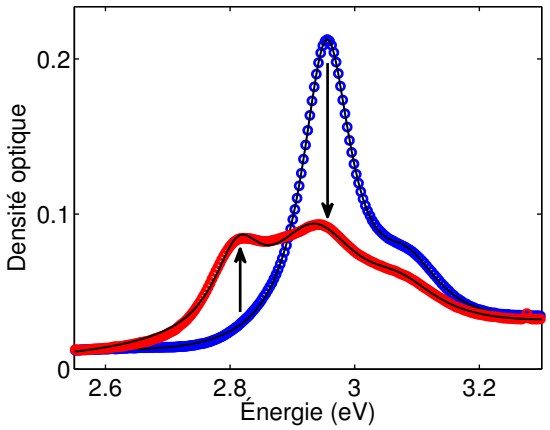


FIGURE 4.13 – Spectres d'absorption (cercles) et l'ajustement correspondant (traits pleins) d'un même mélange de molécules de TPP et de nanotubes avant (bleu) et après (rouge) l'étape de fonctionnalisation.

Ce facteur 2 ne correspond pas à une diminution intrinsèque de la section efficace d'absorption mais plutôt à un changement d'orientation des molécules. En effet, l'absorption évaluée ici sur une solution est une moyenne sur l'ensemble des orientations possibles des molécules. La molécule de TPP n'est pas isotrope, mais planaire avec des transitions optiques efficaces exclusivement pour une excitation lumineuse polarisée dans son plan. Un facteur doit ainsi être introduit entre l'absorption moyennée sur les orientations $< \sigma_{tpp} >_{or}$ et l'absorption intrinsèque polarisée dans le plan $\sigma^{//}_{tpp}$. Dans le cas des TPP en micelles, la molécule est libre dans l'espace, et absorbera en moyenne dans 2/3 de ces orientations possibles du fait de son caractère planaire. Ainsi, $< \sigma^{micelle}_{tpp} >_{or} = \frac{2}{3}\, \sigma^{//}_{tpp}$. Les TPP fonctionnalisées sur un nanotube se comportent comme un objet unidimensionnel, du fait de l'écrantage du champ polarisé perpendiculairement à l'axe du tube (paragraphe 3). Comme dans le cas du nanotube de carbone seul, seulement 1/3 en moyenne des orientations permet une absorption efficace dans cette configuration. Ainsi, $< \sigma^{nanotube}_{tpp} >_{or} = \frac{1}{3}\, \sigma^{//}_{tpp}$. Au final, on retrouve le résultat expérimental :

$$\frac{\epsilon_{2,95\text{eV}}}{\epsilon_{2,82\text{eV}}} = \frac{< \sigma^{micelle}_{tpp} >_{or}}{< \sigma^{nanotube}_{tpp} >_{or}} = 2 \tag{4.3}$$

4.4.2 Section efficace et force d'oscillateur

En utilisant les valeurs déjà discutées de $N = 1900\ \mu\text{m}^{-1}$, $\eta_T = 1$ et $\sigma_{tpp} = 0{,}16\ \text{nm}^2$ dans l'équation 4.1, on peut évaluer $\sigma^{//}_{S_{22}}$ pour les 13 espèces chirales considérées. Ces valeurs sont rassemblées dans la Table 4.1.

(n,m)	Type	d_{NT} (nm)	θ (°)	$\sigma^{//}_{S_{22}}$ ($nm^2/\mu m$)	(cm^2/atome)	$\Gamma_{S_{22}}$ (meV)	$\Sigma^{//}_{S_{22}}$ (nm^2.eV/μm)	(cm^2.eV/atome)	ϕ_{PL} (%)
$(6,4)$	I	0.68	23	410	$4{,}8.10^{-17}$	66	43	$5{,}0.10^{-18}$	
$(9,1)$	I	0.75	5	490	$5{,}3.10^{-17}$	44	33	$3{,}5.10^{-18}$	
$(8,3)$	I	0.77	15	430	$4{,}3.10^{-17}$	68	45	$4{,}6.10^{-18}$	1.5
$(7,5)$	I	0.82	25	360	$3{,}5.10^{-17}$	80	46	$4{,}5.10^{-18}$	1.7
$(10,2)$	I	0.87	9	590	$5{,}3.10^{-17}$	52	47	$4{,}3.10^{-18}$	1.6
$(8,6)$	I	0.95	25	430	$3{,}6.10^{-17}$	54	36	$3{,}1.10^{-18}$	1.5
$(11,3)$	I	1.00	12	580	$4{,}5.10^{-17}$	68	61	$4{,}8.10^{-18}$	1.3
$(9,7)$	I	1.09	26	350	$2{,}6.10^{-17}$	40	22	$1{,}6.10^{-18}$	1.3
$(6,5)$	II	0.75	27	330	$3{,}6.10^{-17}$	90	47	$4{,}3.10^{-18}$	
$(9,2)$	II	0.79	10	240	$2{,}4.10^{-17}$	80	31	$3{,}1.10^{-18}$	
$(8,4)$	II	0.83	19	290	$2{,}7.10^{-17}$	50	23	$2{,}1.10^{-18}$	
$(9,5)$	II	0.96	21	360	$3{,}0.10^{-17}$	58	33	$2{,}7.10^{-18}$	1.1
$(8,7)$	II	1.02	28	330	$2{,}6.10^{-17}$	74	38	$3{,}0.10^{-18}$	1.3

TABLE 4.1 – Pour l'ensemble des espèces étudiées (n,m) de diamètre d_{NT} et d'angle chiral θ, les grandeurs évaluées expérimentalement suivantes sont indiquées : la section efficace d'absorption $\sigma^{//}_{S_{22}}$ par unité de longueur ou par atome de carbone, la largeur à mi-hauteur $\Gamma_{S_{22}}$ de la transition S_{22}, la force d'oscillateur associée $\Sigma^{//}_{S_{22}}$ et le rendement quantique de PL ϕ_{PL} déduit à partir de la référence [155].

Comme il a été vu en introduction (paragraphe 4.1.1), plusieurs études expérimentales ont tenté d'évaluer la valeur absolue de la section efficace d'absorption des tubes $(6,5)$. Les valeurs rapportées varient de 20 à 290 nm$^2/\mu$m. Notre valeur de 330 ± 60 nm$^2/\mu$m est compatible avec cet intervalle assez large. Plus précisément, le meilleur accord se fait avec la valeur 290 ± 50 nm$^2/\mu$m obtenue par l'étude la plus récente, décrite comme métrologique et portant sur des nanotubes uniques [135]. Cette bonne correspondance avec d'autres mesures expérimentales totalement indépendantes renforce la validité de notre évaluation absolue.

Il paraît intéressant d'utiliser la tendance générale observée sur R (Figure 4.9) pour en tirer une expression simple empirique de $\sigma^{//}_{S_{22}}$ en fonction exclusivement de l'angle chiral et du type du nanotube :

$$\sigma^{//}_{S_{22}} = \frac{10^3}{q\cos(3\theta) + 2,8} \tag{4.4}$$

où σ est en nm$^2/\mu$m. Cette relation empirique permet d'extrapoler nos mesures aux espèces chirales absentes des échantillons étudiés. En comparaison des valeurs mesurées, cette formule empirique donne des estimations fiables à environ ± 20 %. Cette interpolation n'est également strictement valable que pour les nanotubes semiconducteurs avec un petit diamètre (0.7 nm$< d_{NT} <$ 1.1 nm). Une généralisation à une plus grande gamme de nanotubes demanderait certainement l'introduction d'une dépendance en diamètre. Cette dépendance n'a pu être évaluée dans cette étude car les variations en diamètres sont de ± 20 %, soit du même ordre de grandeur que les incertitudes expérimentales.

Il est également possible d'évaluer de manière absolue la force d'oscillateur $\Sigma^{//}_{S_{22}}$ de la résonance. Cette grandeur correspond à la section efficace intégrée sur l'intégralité de la transition. Pour les raies de forme Lorentzienne observées, on a $\Sigma^{//}_{S_{22}} = \pi\sigma^{//}_{S_{22}}\Gamma_{S_{22}}/2$. La largeur à mi-hauteur $\Gamma_{S_{22}}$ des raies S_{22} est évaluée à partir des spectres de PLE déconvolués au moyen de la procédure numérique introduite au paragraphe 4.2.2. Les valeurs obtenues pour l'ensemble de ces grandeurs sont présentées dans la Table 4.1.

Tout d'abord, il est intéressant de remarquer une dépendance relativement proportionnelle entre la largeur et l'énergie centrale des différentes transitions S_{22} (Figure 4.14). Cette relation a également été notée dans les deux études de l'absorption sur nanotubes uniques, pour la même gamme d'énergie optique mais pour des transitions de plus haut indice, de S_{33} à S_{66}, du fait du plus grand diamètre des nanotubes (Figure 4.2a).

Les valeurs de force d'oscillateur sont présentées en fonction des paramètres géométriques des différentes espèces en Figure 4.15. $\Sigma^{//}_{S_{22}}$ étant directement liées à la section efficace d'absorption, on retrouve une décroissance sensible en fonction du paramètre $q\cos(3\theta)$. Néanmoins, la tendance semble moins marquée que pour $\sigma_{S_{22}}$, avec une pente moyenne moins forte et des valeurs largement plus dispersées (Figure 4.15a). La plus faible dépendance en angle chiral peut s'expliquer par la dépendance de la largeur de la transition avec ce paramètre. En effet, on a vu que $\Gamma_{S_{22}}$ présente une relation de proportionnalité avec les énergies des transitions, qui possèdent elle-même une dépendance bien connue en $q\cos(3\theta)$ [52] du fait de la déformation trigonale (Paragraphe 1.1.3). Les énergies, et donc les largeurs correspondantes, sont des fonctions légèrement croissantes de $q\cos(3\theta)$. L'évolution globale de la force d'oscillateur avec ce paramètre est donc globalement atténuée par ces deux contributions opposées.

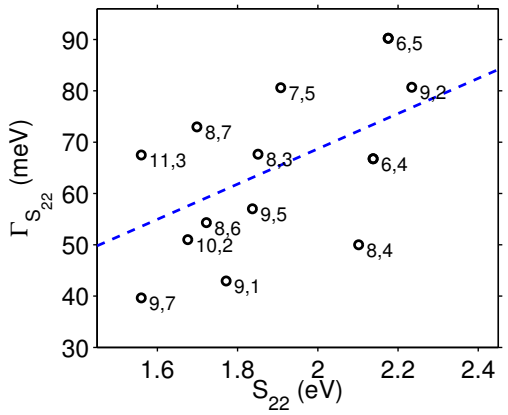


FIGURE 4.14 – Largeur à mi-hauteur des raies S_{22} en fonction de l'énergie centrale de ces mêmes raies.

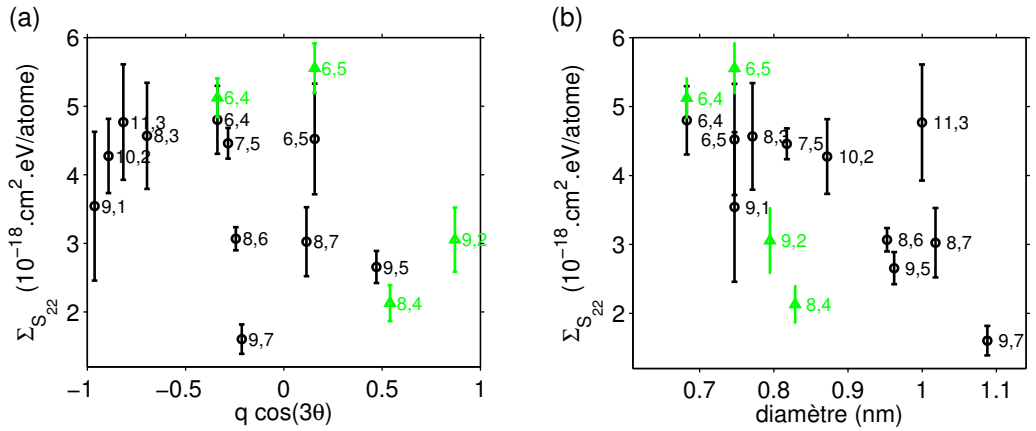


FIGURE 4.15 – Force d'oscillateur des transitions S_{22} des différentes espèces de nanotubes en fonction (a) du paramètre $q\cos(3\theta)$ et (b) du diamètre des espèces.

La dispersion des valeurs de $\Sigma^{//}_{S_{22}}$ autour de la tendance générale observée en fonction de $q\cos(3\theta)$ s'explique par une légère dépendance de $\Sigma^{//}_{S_{22}}$ avec le diamètre des espèces (Figure 4.15). Par exemple, l'espèce $(6,5)$ (respectivement $(9,7)$) de petit (resp. grand) diamètre s'écarte du comportement général par une valeur supérieure (resp. inférieure). Une tendance décroissante de $\Sigma^{//}_{S_{22}}$ pour des diamètres croissants est donc mise en évidence (Figure 4.15)b. Celle-ci provient à la fois de la dépendance globale de l'énergie des transitions, et donc de leur largeurs, en $1/d_{NT}$ et de l'unité choisie pour exprimer la force d'oscillateur, par atome de carbone et non plus par unité de longueur du nanotube (le nombre d'atomes par unité de longueur C_{udl} variant en $1/d_{NT}$, voir paragraphe 1.1.1).

Cette dépendance en diamètre peut être mise en regard avec les mesures expérimentales effectuées par Liu *et al.* sur des nanotubes uniques de plus grand diamètre [151]. Ces données sont établies pour les transitions de plus hautes énergies S_{33} à S_{66}. Néan-

moins, elles mettent en évidence une loi d'échelle où l'indice p de la transition (défini au paragraphe 1.1.3) est pris en compte. Cet indice vaut par exemple $p = 2$ pour la transition S_{22}. Cette relation, issue à l'origine d'une modélisation numérique [153], introduit une proportionnalité entre la force d'oscillateur des transitions et le paramètre $1/d_{NT}(p + 7{,}5)$ (Figure 4.16). Les forces d'oscillateur mesurées dans notre étude sont du même ordre de grandeur que celles décrites dans [151], avec des valeurs légèrement supérieures comme le prévoit la relation empirique évoquée. Cependant, l'écart significatif entre la loi et nos données expérimentales ne permet pas de confirmer celle-ci. On peut également noter que l'effet de l'angle chiral mis en évidence dans notre étude provoque une plus forte dispersion des valeurs.

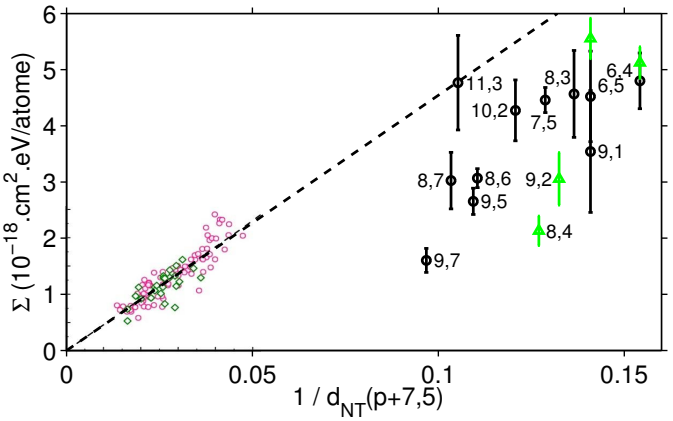


FIGURE 4.16 – Force d'oscillateur des résonances optiques en fonction de $1/d_{NT}(p+7{,}5)$, pour nos données expérimentales (HiPCO en cercle noir, CoMoCAT en triangle vert) et les valeurs issues de [151].

Au final, il est important de remarquer que c'est la force d'oscillateur qui est reliée directement aux éléments de matrice de l'interaction lumière-matière. La valeur de la section efficace d'une transition découle ensuite de cette force d'oscillateur, en prenant en compte la largeur de la transition. La forte dépendance des sections efficaces d'absorption à la résonance S_{22} avec le paramètre $q\cos(3\theta)$ provient ainsi à la fois des contributions de la force d'oscillateur, donc des éléments de matrice, et de la largeur de la résonance, ces deux dépendances s'expliquant principalement par la déformation trigonale.

4.4.3 Rendement de photoluminescence

On peut utiliser les valeurs absolues obtenues précédemment pour donner une valeur du facteur d'échelle entre $\sigma_{S_{22}}$ et les données de [155] (Figure 4.10b). Ce facteur d'échelle correspond alors au rendement de PL, ϕ_{PL}, dont les valeurs proches de 1,5 % sont présentées dans la Table 4.1. L'ordre de grandeur observé est en très bon accord avec les différents travaux expérimentaux ou théoriques s'étant intéressés à des nanotubes similaires, c'est-à-dire des nanotubes de petite taille en suspension micellaire [61–63]. Pour le faible jeu de 8 espèces disponibles, on ne remarque aucune dépendance nette entre ϕ_{PL} et les paramètres géométriques, diamètre d_{NT} et angle chiral θ (Figure 4.17).

Ce résultat peut être mis en regard avec la relativement plus faible évolution avec l'angle chiral de l'élément de matrice de la transition S_{11} évaluée théoriquement (Figure 4.3b). Le rendement de PL, ϕ_{PL}, est en effet influencé par le processus interne de relaxation entre les niveaux S_{22} et S_{11} ainsi que par le rendement d'émission à S_{11}, directement relié à l'élément de matrice optique [154]. Sauf dans le cas d'une dépendance antagoniste peu probable, on peut en déduire que la relaxation interne et l'émission ne dépendent que légèrement de l'espèce du nanotube. En particulier, la section efficace sur S_{11}, liée à l'élément de matrice de la transition, doit présenter une variation nettement plus faible en fonction de l'angle chiral que la section efficace sur S_{22}, en accord avec les considérations théoriques.

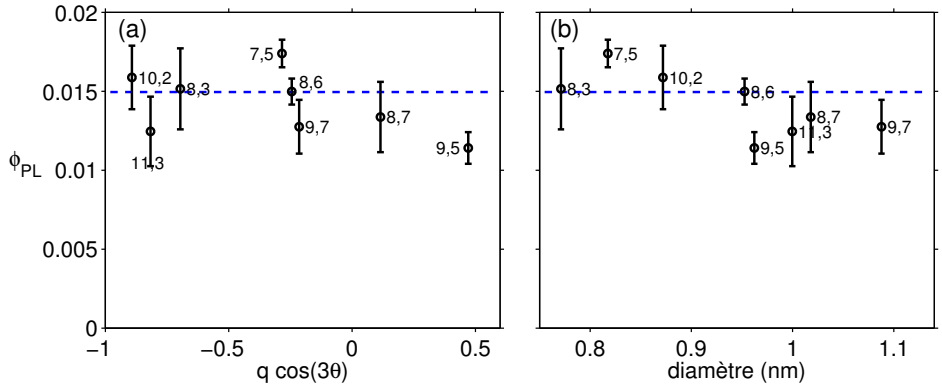


FIGURE 4.17 – Rendement quantique de PL ϕ_{PL} déduit de [155] en fonction (a) de l'angle chiral et (b) du diamètre de chaque espèce.

Au final, la dépendance en chiralité du processus complet de photoluminescence dans les nanotubes de carbone provient essentiellement du mécanisme d'absorption de la lumière incidente. Dans le cas d'une absorption en résonance avec la transition S_{22}, c'est donc la section efficace d'absorption à S_{22} qui gouvernera l'intensité relative de PL de chaque espèce de nanotube. On peut alors s'interroger sur le comportement de la PL lorsque l'excitation se situe hors des résonances optiques.

4.5 Sections efficaces hors résonance

4.5.1 Contexte

L'utilisation d'une excitation hors des résonances optiques des nanotubes permet d'observer le signal de PL d'une suspension de nanotubes sans exalter la contribution d'une espèce particulière. Conventionnellement, le spectre obtenu dans ces conditions d'excitation fournit une bonne image de l'abondance relative des espèces présentes et est très usuellement utilisé dans un but de caractérisation simple et rapide. Il est possible de comparer quantitativement le spectre d'absorption et le spectre de PL avec une excitation hors résonance pour une même suspension (Figure 4.18).

Il a été montré dans la discussion précédente que le rendement de PL, prenant en compte la relaxation interne et l'émission sur la résonance S_{11}, dépend à la marge de

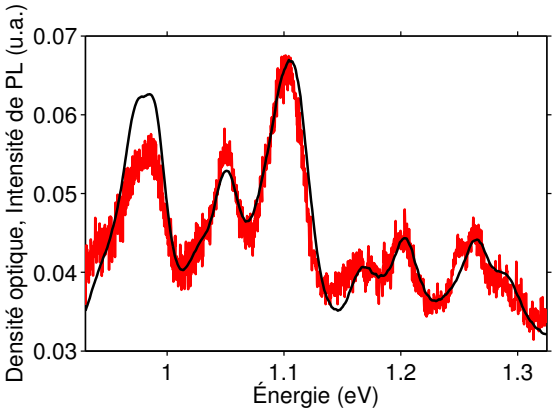


FIGURE 4.18 – Spectres normalisés d'absorption (noir) et de PL (rouge) avec une excitation hors des résonances (2,8 eV) d'une même suspension de nanotubes HiPCO.

l'espèce chirale. La correspondance entre spectres d'absorption et de PL hors résonance indiquerait donc que l'absorption mise en jeu dans le processus d'excitation en dehors des résonances ne présente elle aussi qu'une faible dépendance en la chiralité.

L'absorption hors des résonances est très peu documentée dans la littérature, tout d'abord très logiquement du fait de son amplitude beaucoup plus faible. De plus, la mesure directe de cette grandeur dans un spectre d'absorption d'une suspension est limitée par différents paramètres exposés par Naumov *et al.* [49]. On peut noter la présence d'un fond dont l'intensité augmente avec l'énergie du photon optique attribué à une contribution plasmonique des tubes métalliques. Ce fond semble lié également à la diffusion par différents objets en solution (son amplitude augmentant avec le temps de sonication appliqué). Enfin, on observe un encombrement spectral où la superposition des différentes transitions ne permet pas de traiter les ailes des raies et la partie hors des résonances de manière simple.

Les travaux sur nanotubes uniques permettent de s'affranchir de ces limitations expérimentales [150,151]. Les spectres obtenus dans ces deux études présentent invariablement des plateaux d'intensité non nulle entre chaque résonances (Figure 4.19). Des valeurs peu dispersées, entre 5 et 6.10^{-18} cm^2/atome, sont observées pour l'ensemble des nanotubes étudiés et cela dans les deux études effectuées sur des échantillons et avec des techniques expérimentales différentes [150,151]. Ce résultat apparaît également indépendant de l'environnement immédiat du nanotube, celui-ci pouvant être suspendu ou déposé sur substrat [150]. Cette valeur de l'absorption hors des résonances semble donc être une propriété intrinsèque des nanotubes de carbone.

Les travaux évoqués dans les références [150,151] établissent également un lien entre leurs conclusions et la section efficace d'absorption du graphène σ_G, indépendante de l'énergie du photon optique. Cette dernière a été évaluée expérimentalement et est en accord quantitatif avec les considérations théoriques [159, 160]. Elle est liée à la constante de structure fine $\alpha = e^2/(4\pi\varepsilon_0\hbar c)$ par la relation $\sigma_G = \pi\alpha \simeq 2{,}3$ % soit $6{,}0.10^{-18}$ cm^2/atome. Dans l'objectif de comparer quantitativement les absorptions optiques des nanotubes et du graphène, il est important de considérer les sections efficaces d'absorption des nanotubes par atome de carbone ou par unité de surface (on obtient

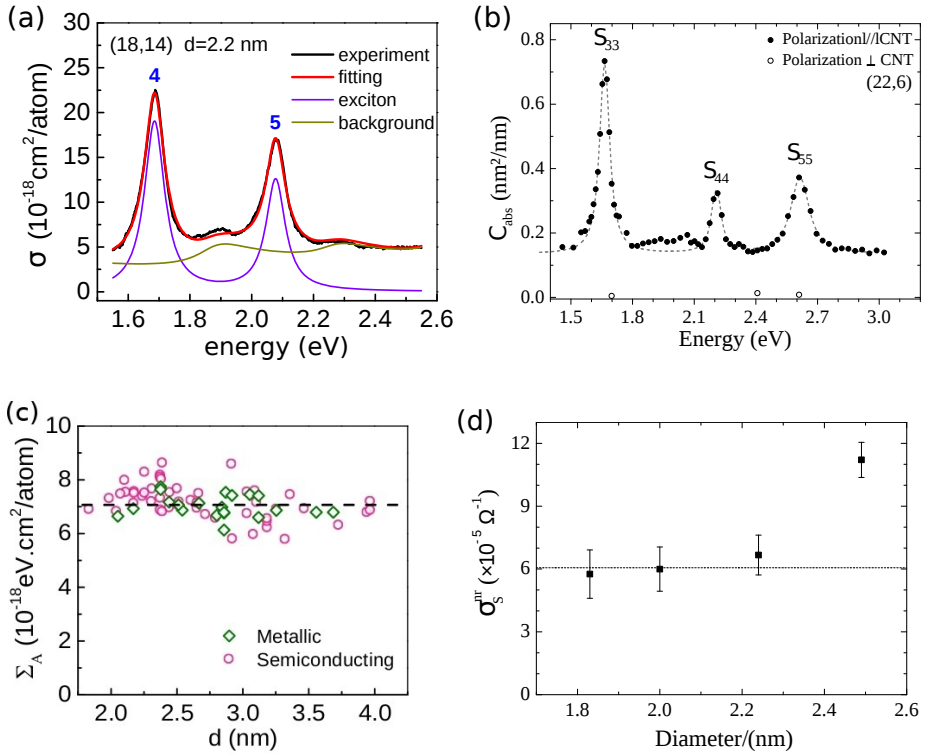


FIGURE 4.19 – (a,b) Évolution en fonction de l'énergie de la section efficace d'absorption pour deux nanotubes uniques de grand diamètre. (c) Statistique de la force d'oscillateur totale entre 1,55 et 2,48 eV pour un grand nombre de nanotubes uniques. Sur cet intervalle spectral, la valeur correspondant au graphène est de $5{,}6.10^{-18}$ cm^2/atome. (d) Section efficace d'absorption hors résonance de 4 nanotubes uniques. Celle-ci est exprimée sous la forme d'une conductance optique ($G = \varepsilon_0 c\sigma$) à comparer à celle du graphène $G_G = 6{,}1.10^{-5}$ Ω^{-1}. (a,c) sont extraits de [151] et (b,d) de [150].

dans dernier ce cas un rapport entre deux surfaces, et donc une grandeur sans dimension identifiable à la probabilité d'absorption du feuillet de graphène équivalent déplié). Ainsi, Blancon *et al.* [150] estiment que l'amplitude de l'absorption sur ces plateaux correspond directement à l'absorption du feuillet de graphène équivalent (Figure 4.19d). En revanche, Liu *et al.* [151] proposent une égalité des forces d'oscillateur totales pour l'ensemble des nanostructures carbonées. L'amplitude intégrée sur la totalité de l'intervalle spectral disponible est donc considérée, prenant en compte à la fois les plateaux et les transitions optiques. Cette mesure, pour être rigoureuse, implique que la gamme spectrale accessible contienne un grand nombre de résonances. La valeur obtenue expérimentalement est à peu près uniforme pour l'ensemble des nanotubes étudiés, avec une valeur supérieure de 25 % à celle du graphène (Figure 4.19c). Les deux considérations, non équivalentes formellement, apparaissent cependant globalement vérifiées expérimentalement du fait de la faible différence entre les résultats numériques issus des deux considérations (< 20 %) et de la dispersion des valeurs expérimentales.

4.5.2 Spectres de PLE déconvolués

La procédure d'extraction des contributions des différentes espèces chirales dans les cartes de PLE (paragraphe 4.2.2) peut être appliquée à des données obtenues sur des suspensions de nanotubes non fonctionnalisés, de type CoMoCAT et HiPCO. On extrait ainsi à l'aide d'un ajustement multi-Lorentzien l'intensité de la raie de PL pour chaque espèce et pour chaque énergie d'excitation. On peut tracer le spectre de PLE déconvolué pour chaque espèce de nanotube dans la gamme d'énergie $1{,}35 - 3{,}7$ eV. Les Figures 4.20a,b font apparaître les différentes structures intrinsèques déjà introduites : la résonance S_{22}, les bandes latérales de phonons à 200 meV des raies S_{11} et S_{22} (PSB). En revanche, la contribution des autres espèces qui pouvait être visible dans les spectres de PLE obtenus par une intégration spectrale est presque totalement supprimée (par exemple l'espèce $(8,3)$ dans le spectre des nanotubes $(6,5)$, voir la Figure 1.14 à titre de comparaison). Ainsi, le spectre de PLE obtenu reflète spécifiquement la contribution d'une unique espèce pour une excitation parcourant tout le domaine visible. En bon accord avec les mesures sur objets uniques, on retrouve la présence de plateaux de valeur non nulle hors des résonances, illustrant une absorption non nulle sur cette gamme. En particulier, ce régime est clairement visible entre les transitions S_{22} et S_{33} séparées spectralement par une énergie supérieure à 1 eV (Figure 4.20).

Pour relier ces mesures à la section efficace d'absorption pour une énergie quelconque, on formule l'hypothèse suivante : l'invariance du rendement de PL pour une transition donnée quelle que soit l'énergie d'absorption mise en jeu (paragraphe 4.2.1). La variation relative de l'amplitude de PL mesurée entre chaque énergie d'excitation s'explique donc simplement par une variation de la section efficace d'absorption. Il est ainsi possible de normaliser les spectres de PLE en fixant l'amplitude maximale de la raie correspondant à la résonance S_{22} à la valeur estimée grâce à la formule (4.4) déduite des travaux précédents. Dans la suite de notre étude, les sections efficaces d'absorption seront exprimées par unité de surface, c'est-à-dire ramenées à la surface du feuillet de graphène équivalent du nanotube déplié. Les valeurs seront donc sans dimension et pourront ainsi être mises en regard directement avec la valeur $\sigma_G \simeq 2{,}3$ % du graphène.

Le signal de PL étant typiquement un ordre de grandeur inférieur entre les cas en résonance et hors résonance, le rapport signal sur bruit est limitant pour un certain nombre d'espèces de nanotubes. On peut néanmoins extraire avec confiance une valeur de l'absorption minimale entre les transitions S_{22} et S_{33}, notée σ_{HR23}, pour 13 espèces de nanotubes différentes (Figure 4.21). Différentes valeurs sont établies à partir des deux sources disponibles HiPCO et CoMoCAT et apparaissent en bon accord, permettant de valider la pertinence de notre approche sur des ensembles de nanotubes. De manière générale, les sections efficaces d'absorption hors résonance mesurées sont dispersées autour d'une valeur moyenne de 1,7 % légèrement inférieure à l'absorption de référence du graphène. On remarque en particulier l'absence de dépendance nette avec l'angle chiral contrairement aux résultats obtenus pour l'absorption en résonance avec la transition S_{22}.

Il est intéressant de signaler que l'absorption observée entre les transitions S_{22} et S_{33} n'est pas strictement constante mais décroit légèrement pour les énergies croissantes (Figure 4.20). Cet effet peut être identifié sur certains spectres d'absorption de la référence [151]. Il est clairement mis en valeur sur nos données du fait de la large

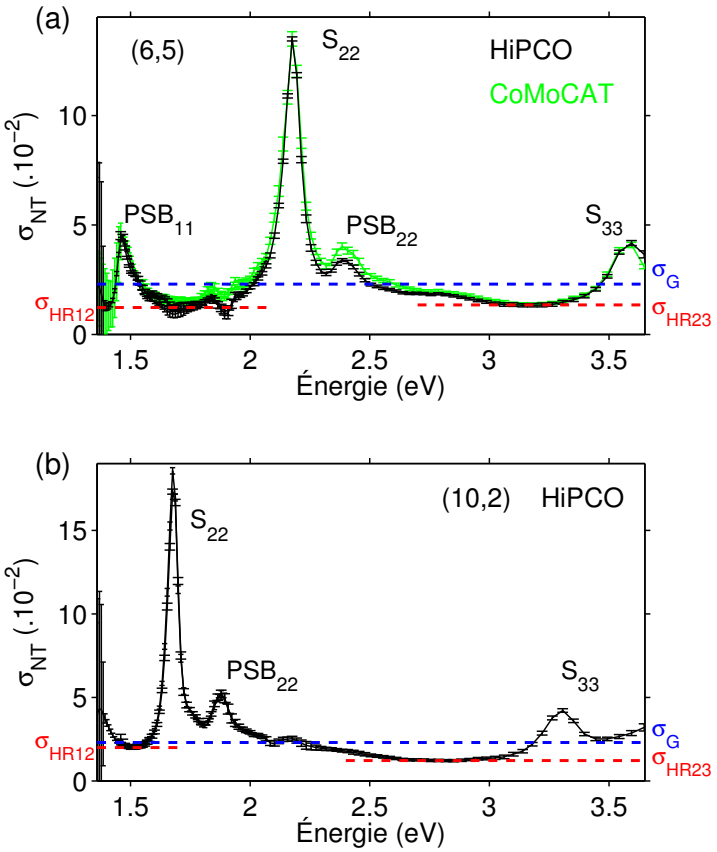


FIGURE 4.20 – Spectres de PLE déconvolués pour les espèces (a) $(6,5)$ (émission à 1,26 eV) et (b) $(10,2)$ (émission à 1,16 eV). Le signal de PL est normalisé au maximum de la raie S_{22} par la section efficace d'absorption $\sigma^{//}_{S_{22}}$ exprimée par unité de surface. L'absorption intrinsèque du feuillet de graphène équivalent est indiqué par la ligne horizontale bleue à titre de comparaison. Les données issues des suspensions de HiPCO (noir) et de CoMoCAT (vert) sont rassemblées dans le cas des $(6,5)$.

gamme spectrale sans transition optique. En effet, le petit diamètre des nanotubes utilisés implique un plus grand écart spectral entre résonances (en première approximation proportionnel à $1/d_{NT}$). Cet écart entre transitions optiques S_{22} et S_{33} est également plus marqué pour les nanotubes de type II de faible angle chiral ($q\cos(3\theta) \simeq -1$) du fait de la déformation trigonale. Cette considération peut expliquer les relativement plus faibles valeurs du minimum atteint par l'absorption hors résonance pour ces espèces (Figure 4.21a). On note que cette faible tendance est de sens opposé à la forte tendance observée sur les sections efficaces de la résonance associée $\sigma_{S_{22}}$ (Figure 4.10). L'origine physique de l'évolution de l'absorption hors résonance doit donc être différente de celle du cas à résonance, ce dernier cas étant interprété par une évolution des éléments de matrice avec l'angle chiral.

L'absorption hors résonance peut également être évaluée sur les spectres entre les transitions S_{11} et S_{22}, qui sera notée σ_{HR12} (Figure 4.22). On observe des valeurs simi-

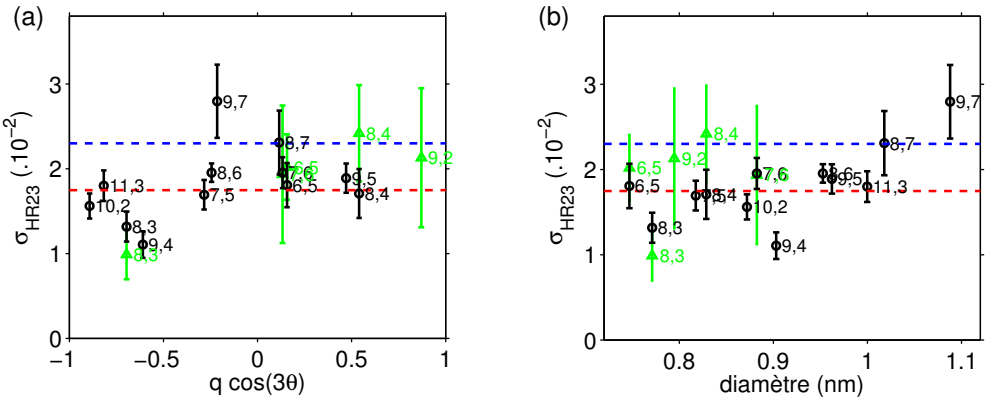


FIGURE 4.21 – Section efficace d'absorption (rapportée à la surface du feuillet de graphène équivalent) évaluée entre les transitions S_{22} et S_{33} dans des suspensions de nanotubes HiPCO (cercles noirs) et de CoMoCAT (triangles verts). Les données sont présentées en fonction (a) de l'angle chiral et (b) du diamètre des différentes espèces. Les valeurs moyenne (rouge) et de référence du graphène (bleu) sont indiquées.

laires centrée autour d'une moyenne de 1,6 %. Le faible écart spectral entre la transition S_{22} et la bande latérale de phonon liée à S_{11} pour certaines espèces (tubes de type I de faible angle chiral, Figures 4.20b) provoque néanmoins une plus forte dispersion des valeurs. On peut également remarquer, à l'inverse des valeurs σ_{HR23}, que σ_{HR12} prend des valeurs plus petites pour les nanotubes de type I de faible angle chiral ($q\cos(3\theta) \simeq 1$). Cette observation est cohérente avec l'écart spectral entre S_{11} et S_{22} accru pour ces espèces du fait de la déformation trigonale.

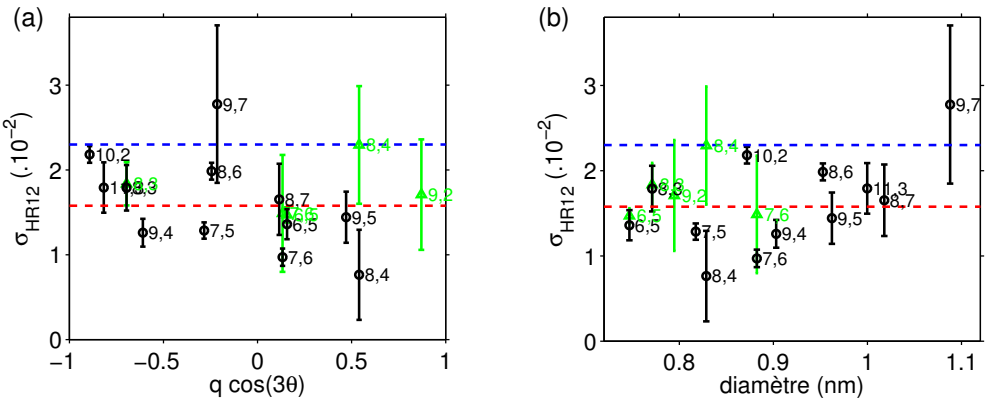


FIGURE 4.22 – Section efficace d'absorption évaluée entre les transitions S_{11} et S_{22} en fonction des paramètres géométriques des espèces. La nomenclature est identique à celle de la Figure 4.21.

En référence à l'analyse proposée dans [151] sur la force d'oscillateur totale des nanotubes (Figure 4.19c), il est également possible d'intégrer spectralement nos données

de PLE déconvoluée. On souhaite que la transition S_{22} et le plateau hors résonance à plus haute énergie, et uniquement ces deux structures, soient prises en compte. Cette définition permet de s'affranchir des variations de la position de la transition S_{33} et de la bande latérale de phonon liée à S_{11}, qui sont situées en bord de l'intervalle spectral accessible et dont la contribution à l'intégration pourrait ainsi fortement varier entre chaque espèce. Les bornes sont prises aux pieds basse énergie des transitons S_{22} et S_{33} (de largeurs différentes), soit un intervalle spectral : $[S_{22}-0,1$ meV$; S_{33}-0,2$ meV$]$. Pour permettre la comparaison, les sections efficaces intégrées sont divisées par l'intervalle spectral utilisé. On obtient une section efficace moyenne représentée en Figure 4.23. Les valeurs expérimentales sont dispersées autour d'une moyenne de 2,9 % légèrement supérieure à la référence du graphène et apparaissent ainsi en bon accord avec les observations de Liu *et al.* [151] (Figure 4.19c).

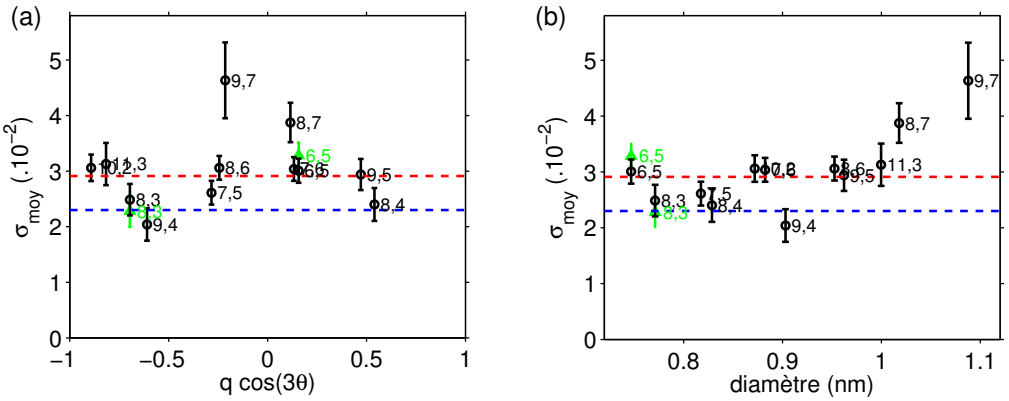


FIGURE 4.23 – Section efficace d'absorption moyenne évaluée par une intégration entre les transitions S_{22} et S_{33}. La nomenclature est identique à celle de la Figure 4.21.

En conclusion, ces résultats semblent en bonne adéquation avec les observations faites sur nanotubes uniques par d'autres groupes. On peut ainsi accorder une bonne confiance dans notre évaluation indirecte de la section efficace hors des résonances à partir des données de PLE et de la connaissance de la section efficace à résonance. En particulier, cela confirme *a posteriori* la pertinence et la validité de la formule empirique (4.4) et de l'ensemble de la démarche consistant à utiliser les molécules de TPP comme cellules d'absorption de référence.

4.5.3 Absorption hors des résonances

Différentes études indépendantes mettent ainsi en évidence la présence d'un fond d'absorption avec une section efficace rapportée aux nombre d'atomes de carbone sensiblement indépendante de l'espèce du nanotube et de valeur proche de celle d'un feuillet de graphène. Nos résultats permettent en particulier d'étendre cette observation aux nanotubes de petit diamètre, entre 0,7 et 1,1 nm. L'interprétation approfondie de ce phénomène dépasse le cadre de notre étude expérimentale. Néanmoins, le comportement des propriétés opto-électroniques hors des résonances étant très peu documenté, une discussion même préliminaire peut être éclairante.

On reprend ici l'équation (1.19) décrivant la probabilité de transition entre bande de valence et bande conduction $W(\omega)$. Les éléments de matrice de l'interaction lumière-matière et la densité d'états électroniques sont les deux éléments gouvernant l'absorption optique. En réinvestissant les différentes approximations introduites dans le Chapitre 1 pour l'évaluation des propriétés opto-électroniques des nanotubes, on peut fournir un premier éclairage sur les relations entre la section efficace du graphène et celle hors résonance des nanotubes.

On considère des vecteurs d'onde proches des points K vérifiant une dispersion linéaire $E(\vec{k} = \vec{k_F} + \vec{\delta k}) = \pm\hbar v_F|\vec{\delta k}|$. Pour simplifier fortement l'étude, les éléments de matrice sont pris comme identiques pour nanotube et graphène, malgré la restriction dans l'espace réciproque des vecteurs d'ondes accessibles dans le cas des nanotubes (paragraphe 1.1.2). Seul le rapport des densités d'états électroniques conjointes des nanotubes j_{NT} et du graphène j_G va ainsi intervenir dans la suite. Du fait de la symétrie des transitions optiques permises, on a pour le graphène et les nanotubes une densité conjointe d'états : $j(\omega) = n(\hbar\omega/2)/2$ où $n(\varepsilon)$ est la densité d'états et $\hbar\omega$ l'énergie du photon optique. À partir de l'expression de $n_{NT}(\varepsilon)$ établie au paragraphe 1.1.2, on peut écrire :

$$j_{NT}(\omega) = \frac{\sqrt{3}a^2}{2\pi^2\hbar v_F d_{NT}} \sum_i g(\hbar\omega, S_{ii}) \tag{4.5}$$

avec

$$g(E, E_i) = \begin{cases} |E| \,/\sqrt{E^2 - E_i^2} & , \quad \text{si} \quad |E| > E_i \\ 0 & , \quad \text{si} \quad |E| < E_i \end{cases} \tag{4.6}$$

et

$$S_{ii} = \frac{4\hbar v_F}{3d_{NT}} p(i) \tag{4.7}$$

On rappelle que cette expression ne prend en compte ni la déformation trigonale ni les effets excitoniques. La Figure 4.24 représentant cette fonction fait apparaître les singularités de Van Hove séparées par des plateaux successifs d'amplitude croissante. On s'intéresse ici spécifiquement aux gammes d'énergies entre les résonances. On se place généralement à des énergies optiques à plusieurs centaines de meV au-dessus des transitions et donc dans le continuum de la paire électron-trou liée considérée ainsi comme libre. Les effets de liaison excitonique ne doivent ainsi *a priori* pas intervenir. Il a été vu que les énergies des transitions s'écartent sensiblement de la loi générale en $1/d_{NT}$ du fait de la déformation trigonale. Il apparaît en revanche que l'amplitude des plateaux est moins sensible à ces effets [27].

Dans le même cadre d'approximation, il est possible d'évaluer la densité d'états conjointe du graphène $j_G(E)$ à l'aide de la relation générale (1.16). On obtient alors :

$$j_G(\omega) = \frac{\sqrt{3}a^2}{8\pi(\hbar v_F)^2}\hbar\omega \tag{4.8}$$

La proportionnalité entre densité d'état conjointe et énergie dans le cas du graphène provient directement de la bidimensionnalité du système et de la dispersion linéaire (Figure 4.21).

Pour permettre une comparaison directe de ces deux relations pour graphène et nanotube, les énergies et densités d'états conjointes sont exprimées en unités adimensionnées. On introduit les nouvelles grandeur réduites ω' et j' telles que :

$$\omega = \frac{4\hbar v_F}{3d_{NT}}\omega' \qquad ; \qquad j = \frac{\sqrt{3}a^2}{2\pi^2 d_{NT}\hbar v_F}j' \tag{4.9}$$

En découlent les relations très simples suivantes :

$$j'_{NT} = \sum_i g(\hbar\omega', p(i)) \qquad ; \qquad j'_G = \frac{\pi}{3}\hbar\omega' \tag{4.10}$$

On restreint notre étude comparative à la gamme d'énergie entre les deuxième et troisième singularités, correspondant aux transitions optiques S_{22} et S_{33} (Figure 4.24). On note deux caractéristiques singulières définissant le plateau correspondant.

La première concerne le rapport entre j'_G et j'_{NT} pour une énergie juste inférieure à la troisième transition. Celui-ci s'évalue à $j'_G/j'_{NT} \simeq 2\pi/3$. En considérant les approximations définies précédemment, et notamment l'égalité des éléments de matrice entre graphène et nanotube, ce rapport définit le rapport entre la section efficace σ_G et la valeur minimale σ_{HR23} évaluée expérimentalement pour un nanotube. On attendrait ainsi $\sigma_{HR23} \simeq 1,1$ % entre les transitions S_{22} et S_{33}. Cette valeur correspond à la borne inférieure observée expérimentalement, atteinte exclusivement par deux espèces, alors qu'une moyenne globale de 1,7 % est obtenue (Figure 4.24). La largeur finie des singularités induite notamment par les effets de déphasage peut expliquer ces valeurs expérimentales majorées. Pour illustrer ce phénomène, un élargissement réaliste a été introduit sur j'_{NT} par convolution avec une Lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Gamma' = 0,01$ en unité réduite (Figure 4.24). Cette procédure confère une largeur à mi-hauteur équivalente à 60 meV pour une transition S_{22} à 2 eV, similaire aux largeurs observées expérimentalement (Figure 4.14). Le rapport obtenu donne alors une valeur de 1,4 % à σ_{HR23}, compatible en première approximation avec nos mesures dispersées autour de 1,7%. Ce résultat indique que, malgré la simplicité du modèle, l'effet physique principal fixant la valeur de la section efficace hors résonance est bien identifié.

Le deuxième point concerne l'intersection entre la densité linéaire du graphène et l'aile à basse énergie de la deuxième transition du nanotube. La valeur de la densité d'états électroniques en ce point correspond, à un facteur $\pi/3 \simeq 1$ près, à la valeur de l'asymptote entre les transitions 2 et 3. De la même manière que précédemment, les variations de l'énergie et de la largeur des résonances du fait des processus non pris en compte dans le modèle peut modifier légèrement cette valeur.

Pour permettre une analyse de ce point sur les données expérimentales, il est possible de reconstruire une densité d'états effective à partir du spectre de PLE en réutilisant les approximations de notre modélisation. On remarque tout d'abord pour le graphène que la densité d'états jointe j'_G réduite et la section efficace d'absorption σ_G sont reliées par la relation simple : $\sigma_G = \pi\alpha\, 3j'_G/(\pi\hbar\omega')$. On définit alors une densité d'états jointe effective pour les nanotubes :

$$j^{eff}_{NT}(\omega') = \frac{\sigma_{NT}(\omega')}{3\alpha}\hbar\omega' \quad ; \qquad \omega' = \frac{3d_{NT}}{4\hbar v_F}\omega \tag{4.11}$$

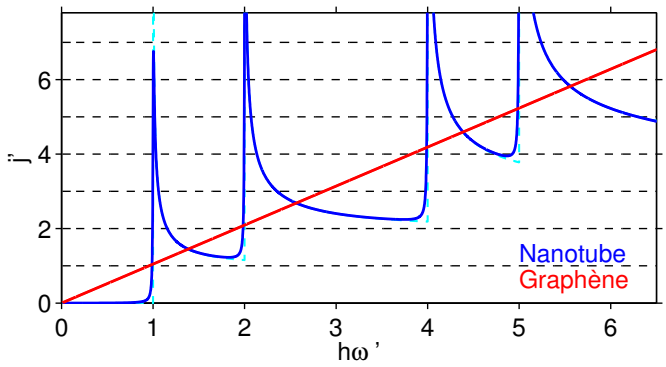


FIGURE 4.24 – (a) Densité d'états conjointe réduite des nanotubes de carbone (bleu) et graphène (rouge) représentée sous leur expression adimensionnée définie par (4.10) et convoluée par une Lorentzienne de largeur $\Gamma' = 0,01$. La courbe cyan pointillée correspond à j'_{NT} sans convolution. Les asymptotes horizontales des singularités successives sont indiquées en ligne pointillée.

La densité d'états conjointe effective j^{eff}_{NT} est présentée pour les espèces $(6,5)$ et $(10,2)$ en Figure 4.25 à partir des données exposées en Figure 4.20. On remarque en premier lieu une allure globalement similaire entre les données expérimentales et la densité d'états conjointe modélisée. Un écart notable correspond aux énergies des résonances, modifiées par les effets excitoniques et la déformation trigonale dans le cas réel. Les nanotubes sont pris de type et d'angle chiral différents ($q\cos(3\theta) = 0{,}16$ pour les $(6,5)$ et $-0{,}89$ pour les $(10,2)$) pour mettre en valeur ces différences. La résonance correspondant à S_{22} apparaît ainsi respectivement à plus forte et plus faible énergie que pour le modèle. L'écart spectral entre les transitions S_{22} et S_{33} est également diminué. Un autre point remarquable est l'exaltation de l'amplitude de la résonance, qui provient essentiellement des effets excitoniques. Du fait de la conservation de la force d'oscillateur de la transition lorsque ces effets excitoniques sont pris en compte, l'exaltation de la raie du premier état lié entraîne une diminution globale de l'amplitude du continuum à plus haute énergie. Cette considération permet de comprendre les valeurs sensiblement inférieures prises par la densité hors résonance extraite des données expérimentales par rapport au modèle sans interaction Coulombienne. Malgré ces variations notables, on observe pour les deux espèces chirales que la valeur définie par l'intersection entre les deux courbes (graphène en rouge et nanotube en noir, Figure 4.25) correspond au plateau obtenu entre les deuxième et troisième transitions (ligne verte horizontale). Néanmoins, du fait des nombreuses contributions non prises en compte dans la modélisation, la robustesse de ces différents résultats mis en évidence reste à être vérifiée pour les autres transitions. Dans ce cadre, les mesures effectuées sur nanotubes uniques de plus grand diamètre (sondant les transitions S_{33} à S_{66}) apparaissent complémentaires et seront d'un grand apport.

Enfin, il est possible d'utiliser la relation reliant section efficace d'absorption et densité d'états conjointe introduite précédemment pour confirmer l'hypothèse de correspondance entre la section efficace du graphène et la section efficace moyenne du nanotube sur l'intervalle spectral considérant la transition S_{22} et le plateau hors résonance associé.

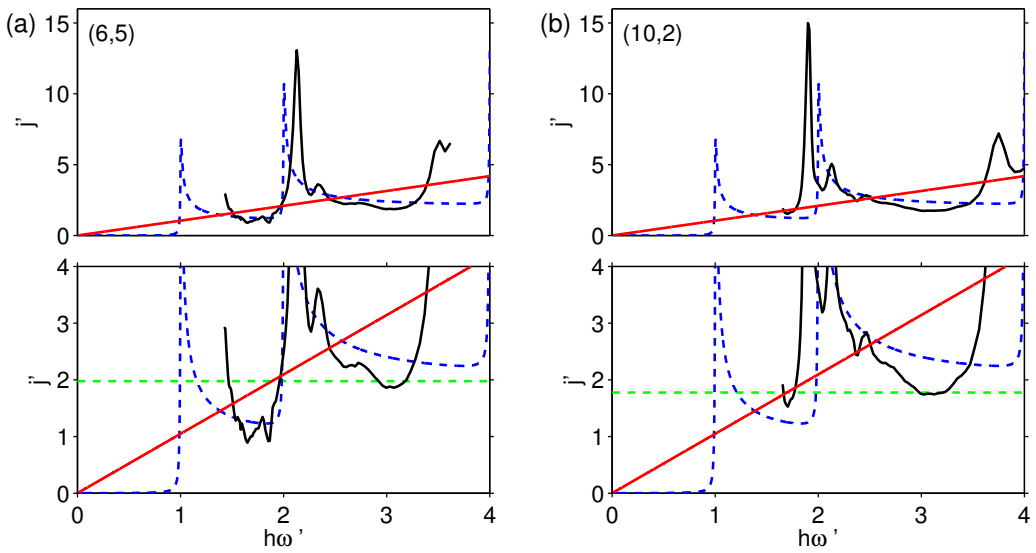


FIGURE 4.25 – Densité d'états réduite, évaluée théoriquement pour les nanotubes (bleu) et le graphène (rouge), et reconstruite à partir des données expérimentales de PLE (noir) pour les espèces (a) $(6,5)$ et (b) $(10,2)$. Les figures du bas correspondent à un gros plan sur l'intersection entre les densités d'états pour les mêmes données.

Sur l'intervalle en unité réduite $[1,9;3,8]$, on obtient bien $\langle 3\alpha j'_{NT}/(\hbar\omega')\rangle_{\omega'} \simeq 2,3$ %. La valeur expérimentale de $\simeq 2,9$ % confirme encore une fois la pertinence de notre modèle très simple pour identifier l'effet physique principal gouvernant la section efficace hors résonance.

Pour conclure, les différentes considérations développées au cours de cette étude donnent un éclairage nouveau sur les propriétés d'absorption des nanotubes hors des résonances optiques. Notre étude confirme la relativement faible dépendance de l'absorption hors des résonances avec l'espèce chirale. Ce phénomène explique la correspondance entre spectres d'absorption et de photoluminescence pour une excitation loin des résonances des espèces présentes. De plus, même si elle apparaît nettement plus faible que l'absorption à résonance (presque un ordre de grandeur), l'absorption hors résonance est non nulle et participe au fond uniforme observé en spectroscopie d'absorption. Cette contribution doit être prise en compte si une mesure quantitative des abondances est effectuée.

Enfin, les considérations théoriques évoquées demeurent trop préliminaires pour une compréhension correcte des phénomènes physiques régissant l'absorption hors résonance des nanotubes de carbone. Des développements plus conséquents et rigoureux sont nécessaires pour interpréter l'observation expérimentale d'une absorption hors résonance uniforme entre les espèces de nanotube et proche de la valeur de référence du graphène. Ces travaux seront entrepris prochainement dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe de Ermin Malic à l'Université Technique de Berlin.

Conclusion

La mise à profit du transfert d'énergie efficace et uniforme au sein des composés hybrides nanotube/porphyrines a permis la mesure absolue des section efficaces d'absorption des nanotubes, à la résonance optique S_{22} ainsi que hors des résonance. Une variation forte en fonction du type I ou II du nanotube semiconducteur et de son angle chiral a été mise en évidence pour les valeurs de $\sigma_{S_{22}}$ [19]. Ce résultat permet l'évaluation rapide des abondances relatives des espèces de nanotubes présentes dans une suspension à l'aide d'une mesure simple d'excitation de la photoluminescence. En comparaison du comportement de l'absorption aux résonances, l'absorption entre celles-ci apparaît relativement indépendante des paramètres géométriques du nanotube et reliée directement à la valeur du feuillet de graphène déplié équivalent.

Conclusion et perspectives

Cette thèse a été consacrée à l'étude des propriétés optiques – absorption et émission de lumière – de nanotubes de carbone en interaction avec leur environnement physico-chimique. Les travaux expérimentaux ont consisté principalement en une spectroscopie de photoluminescence sur des ensembles de nanotubes en suspension aqueuse micellaire, sur ces mêmes nanotubes à l'échelle de l'objet unique déposé sur substrat, et enfin sur des nanotubes fonctionnalisés par des colorants (porphyrines). Cette étude a permis de caractériser différents mécanismes de couplage des nanotubes avec leur environnement dans l'objectif d'un contrôle des propriétés optiques.

L'étude spectrale exhaustive de la photoluminescence à température cryogénique de nanotubes uniques déposés sur substrat a mené au développement d'un modèle décrivant le couplage de l'exciton avec les phonons acoustiques de basse énergie du nanotube [15]. Ce cadre théorique propose une unification des nombreuses observations expérimentales – en apparence parfois contradictoires – obtenues par différents groupes. Le modèle permet de relier différentes signatures spectrales à une configuration microscopique spécifique, définie par la position relative entre l'exciton et une altération locale des modes de phonons acoustiques. Ce phénomène permet de retrouver quantitativement la grande variété de profils spectraux observés et leur évolution en température.

Différents éléments contrôlant la pureté spectrale de l'émission des nanotubes sont donc mis en évidence. De façon assez classique, une diminution de la température réduit la largeur spectrale des raies de luminescence, de 25 meV à température ambiante jusqu'à quelques meV à température cryogénique. La forme et la largeur du profil spectral sont alors entièrement gouvernées par le couplage aux phonons acoustiques qui diverge dans une structure unidimensionnelle. Cependant, une suppression locale des phonons de basse énergie couplés à l'exciton permet de retrouver une raie libérée de ce couplage (*Zero Phonon Line*) de largeur inférieure à 500 μeV. Sans que son origine physique soit encore clairement identifiée, cette modification du spectre des phonons de basse énergie est une condition indispensable pour l'amélioration de la pureté spectrale de la luminescence des nanotubes.

On remarque néanmoins que les temps de vie mesurés sur les systèmes présentant les raies les plus fines – jusqu'à 40 μeV sur des nanotube suspendus [68] – sont de l'ordre de la nanoseconde, correspondant à une largeur naturelle inférieure au μeV. Ceci indique que d'autres mécanismes de déphasage intrinsèques restant à identifier (influence des porteurs libres par exemple) persistent. Pour répondre à cette question et de manière générale pour l'élaboration de dispositifs d'optique quantique, les techniques déjà mises en œuvre dans les nanostructures de semiconducteurs peuvent être réinvesties. Le nanotube apporterait à ces dispositifs une émission de photons dégroupés dans le proche infrarouge, avec une possible injection électrique ainsi que la versatilité de ses propriétés explorée dans nos travaux. En particulier, pour l'obtention d'une source quantique de photons indiscernables à la demande, une grande efficacité de photoluminescence est requise. Cette condition n'est pas remplie à l'heure actuelle avec les nanotubes de synthèse commerciale (un rendement de l'ordre de 1 % est confirmé dans notre étude). Le

contrôle de l'environnement permet là encore d'augmenter significativement le rendement de photoluminescence, notamment par la localisation de l'exciton émetteur avec différentes approches – techniques physico-chimiques de dopage [63, 71] ou de greffage moléculaire sur les parois du nanotube [72]. Enfin, l'incorporation de nanotubes dans des cavités optiques adaptées introduirait également un nouveau niveau de contrôle de leur luminescence, par effet Purcell avec une amélioration de l'extraction et une redirection de l'émission. Cette voie est ainsi en cours de développement au Laboratoire Pierre Aigrain (LPA). Une interaction avec le champ électromagnétique allant jusqu'au couplage fort (effets polaritoniques) pourrait aussi être envisagée.

Notre étude expérimentale s'est portée sur le cas de nanotubes où l'environnement n'est pas localement contrôlé, avec la présence d'un substrat et de surfactants induisant notamment un fort déphasage. Des mesures optiques similaires sur des systèmes où le milieu environnant est mieux maîtrisé constituent un prolongement naturel de ce travail. Différentes voies sont envisagées, par exemple une structuration ou une fonctionnalisation du substrat, une suspension des nanotubes en atmosphère inerte, un enrobage dans différents polymères. Certaines d'entre elles sont actuellement développées au LPA ou dans le cadre de collaborations. Un des objectifs à court terme est l'identification du mécanisme physique responsable de l'altération locale des phonons acoustiques de basse énergie mise en évidence dans notre étude.

L'identification précise et l'éventuelle maîtrise expérimentale de ce levier permettrait un ajustement local des modes acoustiques de phonons. Ce contrôle ouvrirait la voie à une ingénierie des phonons dans les nanotubes de carbone. Leur très grande vitesse du son par rapport aux autres matériaux font en effet de ces nanostructures des candidats parfaits pour le confinement des vibrations mécaniques. Avec la même fécondité que l'ingénierie des bandes électroniques dans les semiconducteurs, des hétérostructures phononiques pourraient altérer localement le spectre des phonons acoustiques, impliquant suppression ou exaltation de modes spécifiques. En regard de nos résultats, ce levier introduirait un pilotage des propriétés spectrales de l'émission des nanotubes.

Enfin, dans une logique inverse, nos travaux peuvent s'insérer dans les récents développement en optomécanique. Du fait de leur faible masse volumique et de leur forte raideur, les nanostructures carbonées et notamment les nanotubes constituent en effet des résonateurs mécaniques d'échelle nanométrique à grand facteur de qualité, pouvant être étudiés dans des régimes classiques ou quantiques, en couplage avec des spins ou des photons [161, 162]. Le signal spectral de luminescence, tirant profit du couplage électron-phonon unidimensionnel divergent, servirait alors de sonde locale très précise du spectre des vibrations de basse énergie.

Le contrôle des propriétés d'absorption des nanotubes de carbone a été mis en œuvre dans nos travaux grâce à une fonctionnalisation de leur paroi avec des molécules de tétraphényle-porphyrine liées par interaction non-covalente. Un transfert d'énergie au sein du composé très efficace et uniforme pour l'ensemble des espèces de nanotubes est observé. Le nano-objet hybride présente au final des propriétés optiques entièrement originales, empruntées à la fois à l'élément donneur (porphyrine) et à l'élément accepteur (nanotube). Il rassemble une émission dans l'infrarouge et une anisotropie d'absorption issues du nanotube, ainsi qu'une importante absorption dans le proche UV apportée par

le colorant [18]. Ces propriétés illustrent parfaitement l'interaction profonde entre un nanotube et son environnement, où les nano-objets impliqués s'influencent l'un l'autre pour combiner leurs caractéristiques.

De plus, un suivi cinétique et thermodynamique par des méthodes entièrement optiques a permis une caractérisation structurale des composés. Une couverture moléculaire compacte ainsi qu'une affinité entre éléments gouvernée par une énergie de liaison dépendant du diamètre de l'espèce du nanotube sont mises en évidence. Une mesure quantitative des énergies de liaison et des effets entropiques est en cours au moment de la rédaction de ce manuscrit. L'orientation des molécules sur les parois du nanotube est également discutée à partir d'une étude du signal de photoluminescence résolue en polarisation sur composés uniques.

Les nombreuses informations structurales obtenues sont néanmoins limitées par l'utilisation de mesures uniquement optiques. Une collaboration avec le Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (Université Paris Diderot) prévoit l'étude de ces composés par microscopie à effet tunnel. L'arrangement et l'homogénéité locaux de la couverture pourront ainsi être sondés directement par imagerie. L'analyse de la redistribution des charges par spectroscopie offrira également un éclairage nouveau sur la nature de la liaison entre les deux macromolécules.

La nature exacte du mécanisme de transfert (interaction dipolaire, échange de particules) n'est pas encore précisément comprise. Une description théorique doit notamment prendre en compte le caractère excitonique et unidimensionnel des états électroniques impliqués. Ainsi, diverses approches expérimentales complémentaires sont élaborées pour aborder cette problématique et apporter un premier éclairage. La dynamique temporelle du transfert est examinée au LPA par des mesures de type pompe-sonde. Une étude couplée de photoluminescence et d'électrochimie apportera également des informations sur le mécanisme de transfert. Une caractérisation la plus exhaustive possible de ces composés hybrides nanotube/porphyrines est ainsi recherchée. Celle-ci permettra d'identifier les éléments physiques à considérer de manière générale pour le contrôle fin des propriétés optiques des nanotubes par des méthodes de fonctionnalisation non-covalente.

L'objectif de nos travaux était l'ajout d'une nouvelle voie d'excitation efficace des nanotubes en lumière visible, tout en conservant leurs propriétés d'émission dans l'infrarouge. Les éléments expérimentaux développés (protocoles de fonctionnalisation, suivi et caractérisation optiques) peuvent être réinvestis pour l'élaboration de structures hybrides plus complexes. Dans le contexte de dispositifs photo-voltaïques, une absorption sur l'ensemble du spectre visible ou la mise en jeu d'un transfert de charges séparant électrons et trous peuvent être recherchées. Concernant le développement de bio-marqueurs, une absorption spécifique et conditionnée par l'activation de ligands greffés sur le nanotube autoriserait un ciblage de cellules définies.

Ces nouvelles étapes d'ingénierie de la surface des nanotubes pour le contrôle de leurs propriétés optiques et biochimiques reposent sur des techniques qui dépassent le cadre des compétences mises en jeu dans cette thèse. Ce travail est notamment entrepris dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire d'Électronique Moléculaire du CEA. Le principal effort est porté sur la reproduction d'une fonctionnalisation similaire – liaison non-covalente préservant les propriétés du tube tout en introduisant

un couplage efficace – avec d'autres types de molécules tirant profit de la versatilité des synthèses en chimie organique. Par exemple, une polymérisation *in situ* des molécules recouvrant les nanotubes [163] introduit une meilleure stabilité des propriétés structurales tout en permettant de manipuler les niveaux d'énergie HOMO/LUMO des molécules par délocalisation des orbitales, pour contrôler le type de transfert – d'énergie ou de charge [131].

Au delà de ces applications envisagées, notre étude permet également d'illustrer l'utilisation des propriétés originales de ces nano-objets dans une démarche purement académique de mesure de caractéristiques photo-physiques intrinsèques des nanotubes de carbone. En s'appuyant sur la caractérisation des composés nanotubes/porphyrines et sur la section efficace d'absorption des porphyrines prise comme référence, la section efficace d'absorption des nanotubes a pu être calculée en valeur absolue en résonance S_{22} [19] et hors résonance. Les variations mises en évidence en fonction des espèces de nanotube sont mises en relation avec la densité d'états électroniques et les éléments de matrice de l'interaction lumière-matière. Ces résultats nouveaux serviront de base pour des développements théoriques plus rigoureux dans le cadre d'une collaboration avec une équipe de l'Université Technique de Berlin.

Cette méthode originale a permis de caractériser des nanotubes HiPCO et CoMoCAT, de petits diamètres et en solution micellaire, très largement utilisés dans les applications actuelles. Notre démarche est ainsi complémentaire des mesures sur nanotubes uniques de plus gros diamètres, avec lesquelles un accord remarquable est observé. De plus, un usage très pragmatique peut être fait de la connaissance des sections efficaces d'absorption apportée par notre étude. Un exemple d'évaluation des abondances relatives d'une suspension a été proposé, mettant en jeu une technique de spectroscopie de photoluminescence très classique qui reste valable pour une gamme de diamètres de nanotubes usuellement utilisée dans de nombreuses études. Les conclusions obtenues, qui démontrent l'absence de sélectivité de la synthèse dans le type I ou II des nanotubes, permettent notamment de lever un voile sur un problème important longtemps laissé en suspens.

Les travaux de cette thèse ont ainsi participé à l'amélioration de la caractérisation de l'interaction entre les nanotubes et leur environnement physico-chimique. Les résultats dégagés démontrent que cette connaissance constitue la première pierre pour un contrôle des propriétés optiques. Dans cet objectif, déjà partiellement illustré par les composés nanotubes/porphyrines étudiés, les caractéristiques essentielles et originales du nanotube sont conservées tandis que l'environnement permet d'offrir une voie de modulation ou l'introduction de fonctionnalités nouvelles complémentaires. La pluridisciplinarité des approches développées illustre enfin la nécessité d'une approche à l'interface de différents domaines – physique, chimie et biologie – pour faire ressortir l'entière richesse de ces structures hybrides à base de nano-objets carbonées.

Bibliographie

[1] M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S. P. Wong, and S. Mitra. Carbon nanotube computer. *Nature*, 501(7468) :526–530, 2013.

[2] P. A. Withey, V. S. M. Vemuru, S. M. Bachilo, S. Nagarajaiah, and R. B. Weisman. Strain paint : Noncontact strain measurement using single-walled carbon nanotube composite coatings. *Nano Letters*, 12(7) :3497–3500, 2012.

[3] Z. Liu, S. Tabakman, K. Welsher, and H. Dai. Carbon nanotubes in biology and medicine : In vitro and in vivo detection, imaging and drug delivery. *Nano Research*, 2(2) :85–120, 2009.

[4] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, 2002.

[5] W. Walden-Newman, I. Sarpkaya, and S. Strauf. Quantum light signatures and nanosecond spectral diffusion from cavity-embedded carbon nanotubes. *Nano Letters*, 12(4) :1934–1941, 2012.

[6] J. Lefebvre, Y. Homma, and P. Finnie. Bright band gap photoluminescence from unprocessed single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :217401, 2003.

[7] A. Hagen, M. Steiner, M. B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A. J. Meixner, and A. Hartschuh. Exponential decay lifetimes of excitons in individual single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :197401, 2005.

[8] A. Högele, C. Galland, M. Winger, and A. Imamoğlu. Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :217401, 2008.

[9] Y.-F. Xiao, T. Q. Nhan, M. W. B. Wilson, and J. M. Fraser. Saturation of the photoluminescence at few-exciton levels in a single-walled carbon nanotube under ultrafast excitation. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :017401, 2010.

[10] L. Cognet, D. A. Tsyboulski, J.-D. R. Rocha, C. D. Doyle, J. M. Tour, and R. B. Weisman. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science*, 316(5830) :1465–1468, 2007.

[11] S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, and Y. K. Kato. Exciton diffusion in air-suspended single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 104 :247402, 2010.

[12] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 308(5723) :838–841, 2005.

[13] 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. *Phys. Rev. B*, 72 :241402, Dec 2005.

[14] J. Lefebvre and P. Finnie. Excited excitonic states in single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 8(7) :1890–1895, 2008.

[15] F. Vialla, Y. Chassagneux, R. Ferreira, C. Roquelet, J.S. Lauret, C. Diederichs, G. Cassabois, Ph. Roussignol, and C. Voisin. Unifying low temperature photoluminescence spectra of carbon nanotubes : the role of acoustic phonon confinement. *Soumis*, 2014.

[16] M. S. Arnold, J. L. Blackburn, J. J. Crochet, S. K. Doorn, J. G. Duque, A. Mohite, and H. Telg. Recent developments in the photophysics of single-walled carbon nanotubes for their use as active and passive material elements in thin film photovoltaics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :14896–14918, 2013.

[17] M. Grätzel. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861) :338–344, 2001.

[18] C. Roquelet, F. Vialla, C. Diederichs, Ph. Roussignol, C. Delalande, E. Deleporte, J.-S. Lauret, and C. Voisin. Local field effects in the energy transfer between a chromophore and a carbon nanotube : A single-nanocompound investigation. *ACS Nano*, 6(10) :8796–8802, 2012.

[19] F. Vialla, C. Roquelet, B. Langlois, G. Delport, S. M. Santos, E. Deleporte, Ph. Roussignol, C. Delalande, C. Voisin, and J.-S. Lauret. Chirality dependence of the absorption cross section of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :137402, Sep 2013.

[20] M. S. Dresselhaus R. Saito, G. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998.

[21] J. Maultzsch S. Reich, C. Thomsen. *Carbon Nanotubes : Basic Concepts and Physical Properties*. John Wiley & Sons, 2004.

[22] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, 1991.

[23] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363 :603 – 605, June 1993.

[24] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71 :622–634, May 1947.

[25] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391(6662) :59–62, 1998.

[26] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81 :109–162, Jan 2009.

[27] J. W. Mintmire and C. T. White. Universal density of states for carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 81 :2506–2509, Sep 1998.

[28] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, and C. M. Lieber. Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292(5517) :702–705, 2001.

[29] 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. *Phys. Rev. B*, 67 :165402, 2003.

[30] E. Malić, M. Hirtschulz, F. Milde, A. Knorr, and S. Reich. Analytical approach to optical absorption in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 74 :195431, 2006.

[31] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Optical absorption matrix elements in single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 42(15) :3169 – 3176, 2004.

[32] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 69 :075403, 2004.

[33] S. Uryu and T. Ando. Exciton absorption of perpendicularly polarized light in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 74 :155411, Oct 2006.

[34] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 61 :2981–2990, Jan 2000.

[35] S. Berciaud, V. V. Deshpande, R. Caldwell, Y. Miyauchi, C. Voisin, P. Kim, J. Hone, and T. F. Heinz. All-optical structure assignment of individual single-walled carbon nanotubes from rayleigh and raman scattering measurements. *physica status solidi (b)*, 249(12) :2436–2441, 2012.

[36] T. Ando. Excitons in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66(4) :1066–1073, 1997.

[37] R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, and S. G. Louie. Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 74 :121401, Sep 2006.

[38] 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.

[39] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois. Elastic exciton-exciton scattering in photoexcited carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :127401, Sep 2011.

[40] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 313(1–2) :91 – 97, 1999.

[41] G. Lolli, L. Zhang, L. Balzano, N. Sakulchaicharoen, Y. Tan, and D. E. Resasco. Tailoring (n,m) structure of single-walled carbon nanotubes by modifying reaction conditions and the nature of the support of como catalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(5) :2108–2115, 2006.

[42] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273(5274) :483–487, 1996.

[43] J.-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :057404, 2003.

[44] S. Ghosh, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nature nanotechnology*, 5(6) :443–450, 2010.

[45] A. Lucas, C. Zakri, M. Maugey, M. Pasquali, P. van der Schoot, and Ph. Poulin. Kinetics of nanotube and microfiber scission under sonication. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(48) :20599–20605, 2009.

[46] W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach, and A. Bouwen. Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles. *Advanced Functional Materials*, 14(11) :1105–1112, 2004.

[47] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, and M. C. Hersam. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature nanotechnology*, 1(1) :60–65, 2006.

[48] A. Hagen and T. Hertel. Quantitative analysis of optical spectra from individual single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3(3) :383–388, 2003.

[49] A. V. Naumov, S. Ghosh, D. A. Tsyboulski, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman. Analyzing absorption backgrounds in single-walled carbon nanotube spectra. *ACS Nano*, 5(3) :1639–1648, 2011.

[50] V. Perebeinos, J. Tersoff, and P. Avouris. Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :027402, Jan 2005.

[51] O. N. Torrens, M. Zheng, and J. M. Kikkawa. Energy of k-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :157401, Oct 2008.

[52] 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.

[53] R. B. Weisman and S. M. Bachilo. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension : An empirical kataura plot. *Nano Letters*, 3(9) :1235–1238, 2003.

[54] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 2006.

[55] Y. Miyauchi, M. Oba, and S. Maruyama. Cross-polarized optical absorption of single-walled nanotubes by polarized photoluminescence excitation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 74 :205440, 2006.

[56] W. E. Moerner and D. P. Fromm. Methods of single-molecule fluorescence spectroscopy and microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 74 :3597–3619, 2003.

[57] L. Colombier, J. Selles, E. Rousseau, J. S. Lauret, F. Vialla, C. Voisin, and G. Cassabois. Detection of a biexciton in semiconducting carbon nanotubes using nonlinear optical spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :197402, 2012.

[58] L. Darchy, N. Hanifi, F. Vialla, C. Voisin, P.-A. Bayle, L. Genovese, C. Celle, J.-P. Simonato, A. Filoramo, V. Derycke, and P. Chenevier. A highly selective non-radical diazo coupling provides low cost semi-conducting carbon nanotubes. *Carbon*, 66(0) :246 – 258, 2014.

[59] A. C. Betz, F. Vialla, D. Brunel, C. Voisin, M. Picher, A. Cavanna, A. Madouri, G. Fève, J.-M. Berroir, B. Plaçais, and E. Pallecchi. Hot electron cooling by acoustic phonons in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :056805, Aug 2012.

[60] S. Moehl, Hui Zhao, B. Dal Son, S. Wachter, and H. Kalt. Solid immersion lens-enhanced nano-photoluminescence : Principle and applications. *J. Appl. Phys.*, 93 :6265, 2003.

[61] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich, and J. Crochet. Diffusion limited photoluminescence quantum yields in 1-d semiconductors : Single-wall carbon nanotubes. *ACS Nano*, 4(12) :7161–7168, 2010.

[62] J. Crochet, M. Clemens, and T. Hertel. Quantum yield heterogeneities of aqueous single-wall carbon nanotube suspensions. *Journal of the American Chemical Society*, 129(26) :8058–8059, 2007.

[63] Y. Miyauchi, M. Iwamura, S. Mouri, T. Kawazoe, M. Ohtsu, and K. Matsuda. Brightening of excitons in carbon nanotubes on dimensionality modification. *Nature Photonics*, 2013.

[64] A. Hartschuh, H. N. Pedrosa, L. Novotny, and T. D. Krauss. Simultaneous fluorescence and raman scattering from single carbon nanotubes. *Science*, 301(5638) :1354–1356, 2003.

[65] 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. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :027401, 2004.

[66] J. Lefebvre, P. Finnie, and Y. Homma. Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 70 :045419, 2004.

[67] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, and M. M. Kappes. Single-walled carbon nanotubes show stable emission and simple photoluminescence spectra with weak excitation sidebands at cryogenic temperatures. *Phys. Rev. B*, 76 :075422, 2007.

[68] M. S. Hofmann, J. T. Glückert, J. Noé, C. Bourjau, R. Dehmel, and A. Högele. Bright, long-lived and coherent excitons in carbon nanotube quantum dots. *Nature Nanotechnology*, 2013.

[69] I. Sarpkaya, Z. Zhang, W. Walden-Newman, X. Wang, J. Hone, C. W. Wong, and S. Strauf. Prolonged spontaneous emission and dephasing of localized excitons in air-bridged carbon nanotubes. *Nature Communications*, 4, 2013.

[70] N. Ai, W. Walden-Newman, Q. Song, S. Kalliakos, and S. Strauf. Suppression of blinking and enhanced exciton emission from individual carbon nanotubes. *ACS Nano*, 5(4) :2664–2670, 2011.

[71] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. A. Simonette, K. M. Beckingham, and R. B. Weisman. Oxygen doping modifies near-infrared band gaps in fluorescent single-walled carbon nanotubes. *Science*, 330(6011) :1656–1659, 2010.

[72] Y. Piao, B. Meany, L. R. Powell, N. Valley, H. Kwon, G. C. Schatz, and Y. Wang. Brightening of carbon nanotube photoluminescence through the incorporation of sp3 defects. *Nature Chemistry*, 2013.

[73] J. J. Crochet, J. G. Duque, J. H. Werner, and S. K. Doorn. Photoluminescence imaging of electronic- impurity-induced exciton quenching in single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 7 :126–132, 2012.

[74] S. Berciaud, L. Cognet, and B. Lounis. Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :077402, 2008.

[75] Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, and G. R. Fleming. Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : Evidence for exciton-exciton annihilation. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :157402, 2005.

[76] S. M. Santos, B. Yuma, S. Berciaud, J. Shaver, M. Gallart, P. Gilliot, L. Cognet, and B. Lounis. All-optical trion generation in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 107 :187401, 2011.

[77] C. Georgi, A. A. Green, M. C. Hersam, and A. Hartschuh. Probing exciton localization in single-walled carbon nanotubes using high-resolution near-field microscopy. *ACS Nano*, 4(10) :5914–5920, 2010.

[78] B. O. Tayo and S. V. Rotkin. Charge impurity as a localization center for singlet excitons in single-wall nanotubes. *Phys. Rev. B*, 86 :125431, 2012.

[79] S. Berger, F. Iglesias, P. Bonnet, C. Voisin, G. Cassabois, J.-S. Lauret, C. Delalande, and P. Roussignol. Optical properties of carbon nanotubes in a composite material : The role of dielectric screening and thermal expansion. *Journal of Applied Physics*, 105(9) :094323, 2009.

[80] D. Karaiskaj, C. Engtrakul, T. McDonald, M. J. Heben, and A. Mascarenhas. Intrinsic and extrinsic effects in the temperature-dependent photoluminescence of semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :106805, 2006.

[81] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, and G. Cerullo. Intersubband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :207401, 2005.

[82] K. Matsuda, T. Inoue, Y. Murakami, S. Maruyama, and Y. Kanemitsu. Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 77 :033406, Jan 2008.

[83] C. Galland, A. Högele, H. E. Türeci, and A. Imamoğlu. Non-markovian decoherence of localized nanotube excitons by acoustic phonons. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :067402, 2008.

[84] K. Huang and A. Rhys. Theory of light absorption and non-radiative transitions in f-centres. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 204(1078) :406–423, 1950.

[85] C. B. Duke and G. D. Mahan. Phonon-broadened impurity spectra. i. density of states. *Phys. Rev.*, 139 :A1965–A1982, 1965.

[86] B. Krummheuer, V. M. Axt, and T. Kuhn. Theory of pure dephasing and the resulting absorption line shape in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 65 :195313, 2002.

[87] H. Suzuura and T. Ando. Phonons and electron-phonon scattering in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65 :235412, May 2002.

[88] G. Pennington and N. Goldsman. Low-field semiclassical carrier transport in semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71 :205318, 2005.

[89] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois. Phonon-induced dephasing in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 84 :115463, 2011.

[90] I. Favero, G. Cassabois, D. Darson, C. Voisin, J. Tignon, C. Delalande, Ph. Roussignol, R. Ferreira, and J.M. Gérard. Huang–rhys side-bands in the emission line of a single inas quantum dot. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 21(2-4) :336 – 340, 2004.

[91] M. W. Graham, Y.-Z. Ma, A. A. Green, M. C. Hersam, and G. R. Fleming. Pure optical dephasing dynamics in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Chemical Physics*, 134(3) :–, 2011.

[92] Y.-Z. Ma, M. W. Graham, G. R. Fleming, A. A. Green, and M. C. Hersam. Ultrafast exciton dephasing in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :217402, Nov 2008.

[93] A. V. Savin, B. Hu, and Y. S. Kivshar. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 80 :195423, 2009.

[94] L. A. Girifalco, Miroslav Hodak, and Roland S. Lee. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. *Phys. Rev. B*, 62 :13104–13110, 2000.

[95] J. Mu, Y. Ma, H. Yin, C. Liu, and M. Rohlfing. Photoluminescence of single-walled carbon nanotubes : The role of stokes shift and impurity levels. *Phys. Rev. Lett.*, 111 :137401, 2013.

[96] B. F. Habenicht, H. Kamisaka, K. Yamashita, and O. V. Prezhdo. Ab initio study of vibrational dephasing of electronic excitations in semiconducting carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(11) :3260–3265, 2007.

[97] W.R. Salaneck, R.H. Friend, and J.L. Brédas. Electronic structure of conjugated polymers : consequences of electron–lattice coupling. *Physics Reports*, 319(6) :231 – 251, 1999.

[98] J. L. Bredas and G. B. Street. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10) :309–315, 1985.

[99] P. B. Shaw and E. W. Young. Strong-coupled electron—acoustic-phonon system in one dimension. *Phys. Rev. B*, 24 :714–723, Jul 1981.

[100] L. Duclaux. Review of the doping of carbon nanotubes (multiwalled and single-walled). *Carbon*, 40(10) :1751 – 1764, 2002.

[101] J. L. Bahr and J. M. Tour. Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *J. Mater. Chem.*, 12 :1952–1958, 2002.

[102] A. N. Khlobystov, D. A. Britz, and G. A. D. Briggs. Molecules in carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 38(12) :901–909, 2005.

[103] J. Chen and C. P. Collier. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with water-soluble porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(16) :7605–7609, 2005.

[104] J. Zhao, J. P. Lu, J. Han, and C.-K. Yang. Noncovalent functionalization of carbon nanotubes by aromatic organic molecules. *Applied Physics Letters*, 82(21) :3746–3748, 2003.

[105] B. J. Landi, R. P. Raffaelle, S. L. Castro, and S. G. Bailey. Single-wall carbon nanotube–polymer solar cells. *Progress in Photovoltaics : Research and Applications*, 13(2) :165–172, 2005.

[106] Brian O'regan and Michael Graetzel. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. *nature*, 353 :24, 1991.

[107] S. D. Stranks, C.-K. Yong, J. A. Alexander-Webber, C. Weisspfennig, M. B. Johnston, L. M. Herz, and R. J. Nicholas. Nanoengineering coaxial carbon nanotube–dual-polymer heterostructures. *ACS Nano*, 6(7) :6058–6066, 2012.

[108] F. Ernst, T. Heek, A. Setaro, R. Haag, and S. Reich. Functional surfactants for carbon nanotubes : Effects of design. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(2) :1157–1162, 2013.

[109] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler, and M. Motzkus. Quantum control of energy flow in light harvesting. *Nature*, 417(6888) :533–535, 2002.

[110] M. G. Walter, A. B. Rudine, and C. C. Wamser. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14(09) :759–792, 2010.

[111] M. Palummo, C. Hogan, F. Sottile, P. Bagala, and A. Rubio. Ab initio electronic and optical spectra of free-base porphyrins : The role of electronic correlation. *The Journal of Chemical Physics*, 131(8) :084102, 2009.

[112] J. S. Baskin, H. Z. Yu, and A. H. Zewail. Ultrafast dynamics of porphyrins in the condensed phase : I. free base tetraphenylporphyrin. *The Journal of Physical Chemistry A*, 106(42) :9837–9844, 2002.

[113] T. Hasobe, S. Fukuzumi, and P. V. Kamat. Ordered assembly of protonated porphyrin driven by single-wall carbon nanotubes. j- and h-aggregates to nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 127(34) :11884–11885, 2005.

[114] G. Magadur, J. S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, Ph. Roussignol, E. Deleporte, and J. A. Delaire. Excitation transfer in functionalized carbon nanotubes. *ChemPhysChem*, 9(9) :1250–1253, 2008.

[115] H. Murakami, T. Nomura, and N. Nakashima. Noncovalent porphyrin-functionalized single-walled carbon nanotubes in solution and the formation of porphyrin–nanotube nanocomposites. *Chemical Physics Letters*, 378(5–6) :481 – 485, 2003.

[116] H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K. A. S. Fernando, S. Kumar, L. F. Allard, and Y.-P. Sun. Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(4) :1014–1015, 2004.

[117] A. Satake, Y. Miyajima, and Y. Kobuke. Porphyrin-carbon nanotube composites formed by noncovalent polymer wrapping. *Chemistry of Materials*, 17(4) :716–724, 2005.

[118] G. M. A. Rahman, D. M. Guldi, S. Campidelli, and M. Prato. Electronically interacting single wall carbon nanotube–porphyrin nanohybrids. *Journal of Materials Chemistry*, 16(1) :62–65, 2006.

[119] J. P. Casey, S. M. Bachilo, and R. B. Weisman. Efficient photosensitized energy transfer and near-ir fluorescence from porphyrin-swnt complexes. *J. Mater. Chem.*, 18 :1510–1516, 2008.

[120] S. Cambré, W. Wenseleers, J. Čulin, S. Van Doorslaer, A. Fonseca, J. B. Nagy, and E. Goovaerts. Characterisation of nanohybrids of porphyrins with metallic and semiconducting carbon nanotubes by epr and optical spectroscopy. *ChemPhysChem*, 9(13) :1930–1941, 2008.

[121] J. D. Correa and W. Orellana. Optical response of carbon nanotubes functionalized with (free-base, zn) porphyrins, and phthalocyanines : A dft study. *Phys. Rev. B*, 86 :125417, 2012.

[122] J. D. Correa and W. Orellana. Light-harvesting efficiency of a (6,5) carbon nanotube functionalized with a free-base tetraphenylporphyrin : Density functional theory calculations. *Journal of Applied Physics*, 113(17) :174305, 2013.

[123] C. Roquelet, J. S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, R. Fleurier, M. Delarue, D. Garrot, A. Loiseau, Ph. Roussignol, J. A. Delaire, and E. Deleporte. π-stacking functionalization of carbon nanotubes through micelle swelling. *ChemPhysChem*, 11(8) :1667–1672, 2010.

[124] 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(0) :45 – 54, 2013.

[125] C. Roquelet. *Transfert d'énergie dans des composés nanotube de carbone/porphyrine*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Cachan, 2012.

[126] C. Roquelet, D. Garrot, J. S. Lauret, C. Voisin, V. Alain-Rizzo, Ph. Roussignol, J. A. Delaire, and E. Deleporte. Quantum efficiency of energy transfer in noncovalent carbon nanotube/porphyrin compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 97(14) :141918, 2010.

[127] R. K. Wang, W. C. Chen, D. K. Campos, and K. J. Ziegler. Swelling the micelle core surrounding single-walled carbon nanotubes with water-immiscible organic solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 130(48) :16330–16337, 2008.

[128] Z. Chernia and D. Gill. Flattening of tmpyp adsorbed on laponite. evidence in observed and calculated uv-vis spectra. *Langmuir*, 15(5) :1625–1633, 1999.

[129] O. Ohno, Y. Kaizu, and H. Kobayashi. Luminescence of some metalloporphins including the complexes of the iiib metal group. *The Journal of Chemical Physics*, 82(4) :1779–1787, 1985.

[130] M. Huang, Y. Wu, B. Chandra, H. Yan, Y. Shan, T. F. Heinz, and J. Hone. Direct measurement of strain-induced changes in the band structure of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :136803, Apr 2008.

[131] S. D. Stranks, J. K. Sprafke, H. L. Anderson, and R. J. Nicholas. Electronic and mechanical modification of single-walled carbon nanotubes by binding to porphyrin oligomers. *ACS Nano*, 5(3) :2307–2315, 2011.

[132] T. M. Aminabhavi, V. B. Patil, M. I. Aralaguppi, and H. T. S. Phayde. Density, viscosity, and refractive index of the binary mixtures of cyclohexane with hexane, heptane, octane, nonane, and decane at (298.15, 303.15, and 308.15) k. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 41(3) :521–525, 1996.

[133] K. A. Pressprich, S. G. Maybury, R. E. Thomas, R. W. Linton, E. A. Irene, and Royce W. Murray. Molecular sieving by electropolymerized porphyrin films only a few monolayers thick. *The Journal of Physical Chemistry*, 93(14) :5568–5574, 1989.

[134] P. K. B. Palomaki, A. Krawicz, and P. H. Dinolfo. Thickness, surface morphology, and optical properties of porphyrin multilayer thin films assembled on si(100) using copper(i)-catalysed azide-alkyne cycloaddition. *Langmuir*, 27(8) :4613–4622, 2011.

[135] L. Oudjedi, A. N. G. Parra-Vasquez, A. G. Godin, L. Cognet, and B. Lounis. Metrological investigation of the (6,5) carbon nanotube absorption cross section. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(9) :1460–1464, 2013.

[136] A. W. Adamson and A. P. Gast. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley & Sons, 6th edition, 1997.

[137] Y. Homma, S. Chiashi, T. Yamamoto, K. Kono, D. Matsumoto, J. Shitaba, and S. Sato. Photoluminescence measurements and molecular dynamics simulations of water adsorption on the hydrophobic surface of a carbon nanotube in water vapor. *Phys. Rev. Lett.*, 110 :157402, 2013.

[138] H. d'A. Heck. Statistical theory of cooperative binding to proteins. hill equation and the binding potential. *Journal of the American Chemical Society*, 93(1) :23–29, 1971.

[139] J. N. Weiss. The hill equation revisited : uses and misuses. *The FASEB Journal*, 11(11) :835–41, 1997.

[140] H. Oh, J. Sim, and S.-Y. Ju. Binding affinities and thermodynamics of noncovalent functionalization of carbon nanotubes with surfactants. *Langmuir*, 29(35) :11154–11162, 2013.

[141] Y. Kato, A. Inoue, Y. Niidome, and N. Nakashima. Thermodynamics on soluble carbon nanotubes : how do dna molecules replace surfactants on carbon nanotubes ? *Scientific reports*, 2, 2012.

[142] A. V. Finkelstein and J. Janin. The price of lost freedom : entropy of bimolecular complex formation. *Protein Engineering*, 3(1) :1–3, 1989.

[143] X. Wan, J. Dong, and D. Y. Xing. Optical properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 58 :6756–6759, 1998.

[144] W. Lu, D. Wang, and L. Chen. Near-static dielectric polarization of individual carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(9) :2729–2733, 2007.

[145] Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, and S. Maruyama. Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes synthesized from alcohol. *Chemical Physics Letters*, 387(1–3) :198 – 203, 2004.

[146] Z. Luo, L. D. Pfefferle, G. L. Haller, and F. Papadimitrakopoulos. (n,m) abundance evaluation of single-walled carbon nanotubes by fluorescence and absorption

spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 128(48) :15511–15516, 2006.

[147] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, D. A. Heller, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, Y. Oyama, J. Jiang, and R. Saito. Carbon nanotube population analysis from raman and photoluminescence intensities. *Applied Physics Letters*, 88(2) :023109, 2006.

[148] T. Okazaki, T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, Y. Oyama, R. Saito, and S. Iijima. Photoluminescence and population analysis of single-walled carbon nanotubes produced by cvd and pulsed-laser vaporization methods. *Chemical Physics Letters*, 420(4–6) :286 – 290, 2006.

[149] M. F. Islam, D. E. Milkie, C. L. Kane, A. G. Yodh, and J. M. Kikkawa. Direct measurement of the polarized optical absorption cross section of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :037404, 2004.

[150] J.-C. Blancon, M. Paillet, H. N. Tran, X. T. Than, S. A. Guebrou, A. Ayari, A. San Miguel, N.-M. Phan, A.-A. Zahab, J.-L. Sauvajol, N. Del Fatti, and F. Vallée. Direct measurement of the absolute absorption spectrum of individual semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Nature communications*, 4, 2013.

[151] K. Liu, X. Hong, S. Choi, C. Jin, R. B. Capaz, J. Kim, S. Aloni, W. Wang, X. Bai, S. G. Louie, E. Wang, and F. Wang. Systematic determination of absolute absorption cross-section of individual carbon nanotubes. *arXiv preprint arXiv :1311.3328*, 2013.

[152] K. Liu, X. Hong, Q. Zhou, C. Jin, J. Li, W. Zhou, J. Liu, E. Wang, A. Zettl, and F. Wang. High-throughput optical imaging and spectroscopy of individual carbon nanotubes in devices. *Nature Nanotechnology*, 8 :917, 2013.

[153] S. Choi, J. Deslippe, R. B. Capaz, and S. G. Louie. An explicit formula for optical oscillator strength of excitons in semiconducting single-walled carbon nanotubes : Family behavior. *Nano Letters*, 13(1) :54–58, 2013.

[154] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, Ge. G. Samsonidze, A. Grüneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Photoluminescence intensity of single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 44(5) :873 – 879, 2006.

[155] D. A. Tsyboulski, J. D. R. Rocha, S. M. Bachilo, L. Cognet, and R. B. Weisman. Structure-dependent fluorescence efficiencies of individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(10) :3080–3085, 2007.

[156] S. Reich, C. Thomsen, and J. Robertson. Exciton resonances quench the photoluminescence of zigzag carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :077402, 2005.

[157] G. D. Dorough, J. R. Miller, and Frank M. Huennekens. Spectra of the metallo-derivatives of α,β,γ,δ-tetraphenylporphine. *Journal of the American Chemical Society*, 73(9) :4315–4320, 1951.

[158] J. B. Kim, J. J. Leonard, and F. R. Longo. Mechanistic study of the synthesis and spectral properties of meso-tetraarylporphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, 94(11) :3986–3992, 1972.

[159] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881) :1308, 2008.

[160] K. F. Mak, M. Y. Sfeir, Y. Wu, C. H. Lui, J. A. Misewich, and T. F. Heinz. Measurement of the optical conductivity of graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :196405, Nov 2008.

[161] I. Wilson-Rae, C. Galland, W. Zwerger, and A. Imamoğlu. Exciton-assisted optomechanics with suspended carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, 14(11) :115003, 2012.

[162] A. Benyamini, A. Hamo, S. Viola Kusminskiy, F. von Oppen, and S. Ilani. Real-space tailoring of the electron–phonon coupling in ultraclean nanotube mechanical resonators. *Nature Physics*, 2014.

[163] G. Clavé, G. Delport, C. Roquelet, J.-S. Lauret, E. Deleporte, F. Vialla, B. Langlois, R. Parret, C. Voisin, Ph. Roussignol, B. Jousselme, A. Gloter, O. Stephan, A. Filoramo, V. Derycke, and S. Campidelli. Functionalization of carbon nanotubes through polymerization in micelles : A bridge between the covalent and noncovalent methods. *Chemistry of Materials*, 25(13) :2700–2707, 2013.

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude expérimentale par spectroscopie de photoluminescence de nanotubes de carbone nus et fonctionnalisés. Les nanotubes étant formés exclusivement d'atomes de surface, leurs propriétés optiques peuvent être grandement altérées, mais aussi contrôlées, par interaction avec l'environnement physico-chimique. Un dispositif de microscopie confocale à l'échelle de l'objet unique et à température cryogénique est développé pour l'étude de la luminescence de nanotubes déposés sur substrat. La variété des profils spectraux observés est interprétée en terme d'un couplage entre excitons localisés et phonons acoustiques unidimensionnels dont le spectre peut être altéré aux basses énergies. Ce mécanisme explique notamment l'observation originale de raies très fines, de largeur inférieure à 500 μeV. La fonctionnalisation non-covalente des nanotubes par des molécules de colorants (porphyrines) introduit une nouvelle voie d'excitation optique par un transfert d'énergie très efficace. Le suivi physico-chimique de la réaction d'adsorption nous informe sur la couverture et l'affinité des molécules sur les nanotubes. Une étude de photoluminescence sur composés uniques résolue en polarisation montre une forte anisotropie du transfert d'énergie gouvernée par des effets d'antenne à proximité du nanotube. Enfin, le colorant peut être utilisé comme cellule d'absorption de référence pour évaluer la section efficace d'absorption des nanotubes. Une nette évolution avec l'angle chiral de l'espèce est notamment observée pour l'absorption à la résonance optique S_{22}.

Mots clés : nanotube de carbone ; photoluminescence ; couplage électron-phonon ; fonctionnalisation non-covalente ; transfert d'énergie ; section efficace d'absorption

Abstract

This manuscript presents an experimental study on pristine and functionalized single-wall carbon nanotubes by means of photoluminescence spectroscopy. Due to nanotubes original one-layer structure, the physico-chemical environment can greatly alter their optical properties, introducing in the same time a way to control these properties. Luminescence signals from single substrate deposited nanotubes are studied with a home-made confocal microscope at cryogenic temperatures. The large variety of observed spectral profiles is interpreted in term of an unified coupling between localized excitons and unidimensionnal acoustic phonons. In particular, a local gap in the low energy phonon spectrum leads to narrow lines with width lower than 500 μeV. Nanotubes non-covalently functionalized with dye molecules (porphyrins) show an original absorption feature at 2.8 eV involving a very efficient energy transfer. Molecules coverage and affinity on the nanotube wall are evaluated from the adsorption thermodynamic equilibrium. A polarized photoluminescence study at the single compound scale reveals that the energy transfer shows strong anisotropy owing to antenna effects in the vicinity of the nanotube. Finally, the dye molecule can be used as an absorptive unit cell to calculate the absorption cross section of carbon nanotubes. A clear evolution is found at the S_{22} optical resonance with respect to the chiral angle of the species.