université PARIS-SACLAY

école normale supérieure paris-saclay

NNT : 2019SACLN026

Thèse de doctorat

Synthèse et étude de systèmes cœur-coquille à base de nanotubes de carbone

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à ENS Paris-Saclay

Ecole doctorale n°572 Ondes et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat : NanoPhysique

Soutenance prévue à Orsay, le 16 juillet 2019, par

LUCILE ORCIN-CHAIX

Composition du Jury :

Catherine Schwob Professeure, Université Pierre et Marie Curie (INSP)	Présidente
Nedjma Bendiab Maîtresse de Conférences, Université Grenoble Alpes (Institut Néel)	Rapportrice
Emmanuel Flahaut Directeur de Recherche, Université Paul Sabatier Toulouse 3 (CIRIMAT)	Rapporteur
Nicolas Izard Chargé de Recherche, Université de Montpellier (L2C)	Examinateur
Rachel Méallet-Renaud Professeure, Université Paris-Sud (ISMO)	Examinatrice
Jean-Sébastien Lauret Professeur, ENS Paris-Saclay (LAC)	Directeur de thèse
Stéphane Campidelli Chercheur, CEA Saclay (LICSEN)	Co-directeur de thèse

Remerciements

Je remercie tout d'abord Nedjma Bendiab et Emmanuel Flahaut d'avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Je les remercie pour leurs retours détaillés sur mon travail. Je remercie Catherine Schwob pour son rôle de Présidente du Jury lors de ma soutenance de thèse. Je remercie Nicolas Izard pour avoir fait partie du jury, pour ses questions et son intérêt sur mon sujet. Je remercie Rachel Méallet-Renaud, également membre du jury, pour ses questions toujours pertinentes et ciblées.

Je remercie Jean-François Roch et Djamel Bendjederiem, les directeurs successifs du laboratoire Aimé Cotton pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je remercie aussi Serge Palacin, directeur du NIMBE, au CEA Saclay pour son accueil et son aide.

Jean-Sébastien Lauret et Stéphane Campidelli ont codirigé ma thèse, le premier au laboratoire Aimé Cotton, le second au CEA de Saclay. Leur collaboration m'a permis de travailler à l'interface entre la physique et la chimie ce qui consiste entre autres à traduire les idées de l'un à l'autre dans leur langage respectif. Ce travail à l'interface et dans deux laboratoires a été l'occasion de travailler avec de nombreuses personnes aux profils variés. Je vous remercie tous les deux d'avoir adapté cette thèse à mon profil, de m'avoir encadrée, de m'avoir permis de partir en conférences internationales et pour tout le travail réalisé sur le manuscrit et la présentation orale.

Je remercie aussi les autres chercheurs permanents des deux laboratoires qui m'ont aidée dans différents domaines, notamment Loïc Rondin au LAC pour l'optique et les programmes, Vincent Derycke pour la microscopie notamment et Renaud Cornut pour le MEB au CEA. Pour les collaborations ainsi que pour l'aide sur les nanotubes de carbone, je remercie Christophe Voisin et Yannick Chassagneux.

Je remercie chaleureusement Gaëlle Allard pour tout son travail de chimiste en milieu physicien, pour son soutien, ses discussions et ses conseils (notamment télévisuels). Belle continuation à toi, Gaëlle.

Je remercie également Ferdinand Lédée qui complète notre trio de chimistes au LAC. Un grand merci à toi, pour toutes tes questions, tes colonnes de chromato, les chansons que tu m'as mises dans la tête ainsi que pour tes compétences en Inkscape dont j'ai pu profiter même pour ma soutenance.

Merci à Hiba Diab pour les discussions scientifiques et culturelles, pour la bonne humeur et la tenacité, pour le soutien inébranlable. Merci et bravo, Hiba. J'ai repris ton bureau de cheffe et j'ai soigné ta plante en pensant à toi quand tu as quitté le laboratoire pour de nouvelles aventures (dont l'une très mignonne et qu'il me tarde de rencontrer !).

Je tiens aussi à remercier Shen Zhao pour tout ce que j'ai appris avec lui, les discussions toujours intéressantes sur tous les points de nos sujets respectifs. J'ai vraiment beaucoup apprécié de travailler avec toi.

Toujours au LAC, je remercie les doctorants avec qui j'ai travaillé (un peu) et partagé (beaucoup) de temps. Mélissa et Julie, vous savez ce que je pense. Merci pour

tout pendant ma thèse et je compte sur vous pour la suite aussi. Je suis très heureuse et de vous connaître et je suis aussi fière de vous. Fériel et Loïc, j'ai beaucoup aimé les moments et soirées passés avec vous. Merci d'avoir toujours ouvert la porte quand je frappais, quelle que soit mon humeur, dans ce couloir sombre du sous-sol du LAC. Belle continuation à vous deux. Un grand merci à Timothée et Margarita que j'ai très souvent dérangés avec des questions de tout ordre et pour les discussions tout au long de ma thèse. Merci à Paul, Gabriel et François, le trio de voisins de bureau à la fin de ma thèse qui m'ont supportée (et soutenue) pendant cette période mouvementée. Pas merci pour le poster de Johnny. Merci Paul pour ton talent d'organisateur de soirées et de repas doctorants. Je remercie tous les doctorants du LAC, notamment Clément, Aurélien, Raphaël, Aliou, Adrien et en particulier Thibault, Caroline, Pascal, Erwan, Ky-Luc et Lucas, vous assurez !

Merci aussi à tous les stagiaires passés dans mon équipe ou celles proches et en particulier Cosme, Océane, Perrine et Clarisse.

Baptiste, je suis très heureuse que tu sois venu au LAC faire ta thèse. Merci pour les discussions culturelles, pour les sorties en tout genre et pour ces moments à rire ou non. Merci aussi à Laura. Merci pour Jean-Micelle. Vous êtes incroyables.

Au CEA à Saclay, j'ai travaillé surtout au début de ma thèse puis par intermittence mais j'ai pu rencontrer des gens très chouettes aussi. Je remercie donc très chaleureusement Julien et Olivier, respectivement Grand Maître des Colonnes de Chromato et Roi de la SECM. Merci de m'avoir fait rire pendant des expériences de chimie organique et passer le temps à attendre mes images AFM. Cornegidouille pour la suite.

Merci aussi à Kévin, Manel, Aurélien, Joffrey et Gaëlle. Merci à tous les autres chercheurs, techniciens et doctorants que j'ai croisés au CEA.

Je remercie aussi les autres doctorants que j'ai rencontrés au cours de ma thèse ou des stages qui l'ont précédée et en particulier Valentin, bravo pour ton parcours depuis le stage au LPQM et bonne continuation. Merci à Théo, Louis et Romaric du LPA.

Je remercie tous mes amis, certains ont été cités avant.

Clément et Elodie, nous avons vécu cette thèse en parallèle. Désolée mais je suis arrivée avant vous (vous prendrez votre revanche au vélo). Merci pour tous les moments de détente dont on a tant besoin pendant une thèse : ciné, soirées, vacances ! Prenez soin de vous, vous êtes géniaux.

Merci Manon, ma binôme d'agreg pour toujours, merci pour tes conseils et ton enthousiaste. Je te dois beaucoup et notamment de m'avoir fait lire King Kong Théorie ! Je suis fière de toi. Merci aussi à Yoann pour ton soutien et tes connaissances incommensurables !

Merci Margot pour ces douze (!) années de soutien. Deux latinistes perdues dans les sciences, mais nous sommes venues à bout des ces études ! Je te souhaite plein de belles choses et à bientôt pour de nouveaux projets.

Au cours de cette thèse et grâce à un clip disruptif, j'ai eu l'occasion de rencontrer

des gens incroyables et de découvrir la sororité. Un grand merci du fond du cœur à Alice, Lena-Maria et Mathilde, vous êtes mes idoles. Je suis très fière de vous connaître. Les Mamines (Alice, Alice, Annelise, Lena-Maria, Mathilde B, Véro) je vous dis Merci Bisous Merci. Julien et Yann, merci pour les pauses musicales. Vous êtes nombreuses et nombreux dans ce groupe que je souhaite remercier. Alors merci à vous, les Jaloux, hou hou !

Merci au docteur en physique, soutien, ami, fan de Despentes et de France Inter qui coche donc toutes les cases précédentes : Christophe. Merci pour tout.

Merci à mes parents et ma sœur Laura pour leur soutien tout au long de mes (longues) études. Merci pour les randonnées à Lus La Croix Haute qui font sortir des sous-sols obscurs des labos d'optique parisiens. Et merci aussi pour le pot de thèse qui a fait l'unanimité ! Bises à tous les trois et au petit Mani.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction **1**

1 Généralités **5**
1.1 Les nanotubes de carbone 5
1.1.1 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone 6
1.1.2 Propriétés optiques des nanotubes de carbone 10
1.1.3 Sources de nanotubes de carbone 14
1.1.4 Conclusion 16
1.2 Problématique du scintillement et de la diffusion spectrale 16
1.2.1 Contexte 16
1.2.2 Définitions 17
1.2.3 Origine et diminution du scintillement et de la diffusion spectrale 18
1.2.4 Conclusion 23
1.3 Fonctionnalisation en micelles des nanotubes 23
1.4 Conclusion 26

2 Synthèse des systèmes cœur-coquille **27**
2.1 Introduction 27
2.2 Synthèse de systèmes cœur-coquille 28
2.2.1 Stratégie de synthèse 29
2.2.2 Choix du polymère 31
2.2.3 Choix des nanotubes de carbone 31
2.2.4 Description expérimentale de la synthèse 32
2.2.5 Méthodes de dépôts 35
2.2.6 Conclusion sur la partie synthèse 38
2.3 Caractérisations 38
2.3.1 Caractérisation structurelle 38
2.3.2 Analyse thermogravimétrique 45
2.3.3 Absorption et photoluminescence 48
2.3.4 Conclusion sur les caractérisations. 53
2.4 Développement et perspectives 53
2.4.1 Contrôle de l'épaisseur 53
2.4.2 Perspectives 54
2.5 Conclusion 55

3 Etude optique des systèmes cœur-coquille **57**
3.1 Introduction . . . 57
3.2 Techniques . . . 58
3.2.1 Echantillons . . . 58
3.2.2 Montage optique . . . 60
3.2.3 Conclusion sur la partie expérimentale . . . 65
3.3 Spectroscopie . . . 65
3.3.1 Cartographie de PL . . . 65
3.3.2 Spectres et défauts . . . 67
3.3.3 Traces temporelles . . . 71
3.4 Etude du scintillement . . . 73
3.4.1 Outil : paramètre de Mandel . . . 73
3.4.2 Résultats . . . 74
3.4.3 Conclusion . . . 75
3.5 Diffusion spectrale . . . 76
3.5.1 Introduction . . . 76
3.5.2 Ecart-type . . . 77
3.5.3 Déviation d'Allan . . . 78
3.5.4 Résultats et comparaisons . . . 79
3.6 Conclusion . . . 82

Conclusion et perspectives **83**

Bibliographie **87**

Introduction

Les nanostructures carbonées occupent, depuis les années 1980, une place importante en nanophysique. Elles permettent un balayage de toute la diversité géométrique des nano-objets. En effet, les fullérènes sont des allotropes du carbone confinés dans toutes les directions (0D). Ils ont été découverts en 1985 et ont valu le Prix Nobel de Chimie à Curl, Smalley et Kroto en 1996. Le premier découvert contient 60 atomes de carbone et le nombre d'atomes varie grossièrement de 20 à 200 atomes selon les définitions. Ces objets sont donc à l'interface entre les molécules et le solide du fait de leur nombre d'atomes et de leur structure. Leur étude s'apparente donc autant à la physique qu'à la chimie. Il en est de même pour les nanotubes de carbone mis en évidence en 1991. De forme tubulaire, avec un diamètre nanométrique et une longueur micrométrique (voire millimétrique), ces objets sont unidimensionnels. Le graphène a, quant à lui, été isolé en 2004 et courroné par le Prix Nobel de Physique pour Geim et Novoselov en 2010. Le graphène présente la même structure que les fullérènes et les nanotubes de carbone, une hybridation sp^2 des atomes de carbone, mais en deux dimensions. D'autres nanostructures carbonées à 0D sont développées depuis quelques années, ce sont les boîtes quantiques de graphène. De même structure que le graphène, ces boîtes sont confinées dans les deux directions du plan.

La pluralité des géométries décrites ci-avant permet l'accès à de nombreuses et variées propriétés physiques. Certaines propriétés liées à la structure du graphène sont communes. La grande résistance mécanique et la conductivité thermique et électrique, bien que modulées par les géométries, sont partagées par ces différents objets. Dans le cadre de cette thèse, ce sont les nanotubes de carbone qui seront étudiés et en particulier, comme cela sera décrit plus en détails dans le premier chapitre, les nanotubes de carbone mono-feuillet.

L'étude de nano-objets est notamment motivée par l'importance de la surface par rapport au volume. C'est ce qui donne des propriétés si différentes des matériaux massifs. La surface est primordiale et d'autant plus pour les nanotubes de carbone mono-feuillets puisque tous les atomes sont en surface. Les propriétés des nanotubes de carbone qui sont étudiées sont rarement les seules propriétés intrinsèques mais celles-ci convoluées avec avec l'influence de l'environnement local. En particulier, cette thèse se portera sur l'étude de la photoluminescence des nanotubes de carbone. Celle-ci n'a pu être étudiée pendant longtemps puisqu'elle est inhibée par l'agrégation des nanotubes de carbone. Les nanotubes en interaction entre eux n'ont pas les mêmes propriétés qu'un nanotube isolé. Le fait de déposer les nanotubes de carbone sur un substrat peut aussi inhiber la luminescence. Cela explique pourquoi ces propriétés d'émission ne peuvent être observées que dans certaines conditions. Elles ont été observées pour la première fois en 2002 en utilisant la dispersion dans une solution micellaire pour éviter l'agrégation ainsi que le contact avec un substrat [1].

La photoluminescence est aussi modifiée par d'autres molécules qui entrent en interaction avec les nanotubes de carbone, par exemple par interaction π, non covalente. Les défauts intrinsèques dans le nanotube carbone ou la fonctionnalisation

volontaire modifient aussi les propriétés d'émission. Le principal paramètre sur lequel jouer pour le contrôle de la luminescence des nanotubes de carbone est un paramètre géométrique : le diamètre. Celui-ci est directement relié à la longueur d'onde d'émission comme nous le décrirons plus en détails dans le premier chapitre. Les deux points importants pour les applications sont donc le contrôle du diamètre et de l'environnement.

Les nanotubes de carbone sont déjà utilisés dans des applications commercialisées. Pour leurs propriétés mécaniques, légèreté et résistance, ils sont utilisés dans certains vélos (par l'entreprise Zyvex Technology par exemple) ou des planches de surf (marque Hyptonite notamment). Pour ces propriétés mécaniques et les propriétés électriques, les nanotubes de carbone sont aussi utilisés pour former des écrans tactiles de smartphones. Le carbone étant très abondant, et les nanotubes très résistants, il s'agit d'une alternative sérieuse à l'ITO (oxyde d'indium et d'étain) actuellement utilisé comme conducteur transparent. Ces écrans tactiles sont déjà commercialisés sur des smartphones vendus à des millions d'exemplaires. Il s'agit là d'utilisation d'ensembles de nanotubes de carbone et donc de propriétés collectives.

Des applications dans le domaine des dispositifs photoniques sont aussi possibles avec des ensembles de nanotubes de carbone. Un exemple est celui de cavité de silicium dans laquelle se trouve un film de nanotubes [2]. La photoluminescence est alors largement augmentée et la direction d'émission contrôlée. Il est aussi possible de contrôler la longueur d'onde d'émission par le contrôle de la cavité. L'utilisation d'ensembles de nanotubes de carbone permet de moyenner les propriétés, notamment en optique. En revanche, certaines propriétés sont moins bonnes sur des ensembles que sur des nanotubes individuels : par exemple, la largeur à mi-hauteur du spectre d'émission. Comme les propriétés ne sont plus moyennées, pour que les applications soient possibles, il faut limiter au maximum les disparités. Pour cela, il faut notamment jouer sur le diamètre : avoir la plus faible dispersion possible en diamètres. Des techniques de tris des nanotubes de carbone afin d'obtenir un diamètre unique sont développées. Cette technique de séparation par un copolymère [3] présente par exemple une grande efficacité avec 97% de nanotubes ayant le même diamètre. L'autre point sur lequel il est important de s'attarder est la dépendance des propriétés à l'environnement. Il faudra protéger les nanotubes de carbone afin de pouvoir les intégrer dans des dispositifs photoniques.

Le premier chapitre de cette thèse a pour objectif de mettre en place les bases nécessaires à la compréhension des chapitres suivants. Les propriétés des nanotubes de carbone et en particulier les propriétés optiques seront donc développées, en lien avec leur géométrie. Une fois ces points mis en place, ce chapitre détaillera la problématique de la thèse. Le scintillement et la diffusion spectrale sont des phénomènes d'instabilité de la luminescence présents dans le cas des nanotubes. Il s'agira de comprendre ces phénomènes ainsi que leur origine et les moyens de les exploiter ou de s'en prémunir. Ces développements nous permettront de mettre en place une stratégie pour lutter contre ces phénomènes : la synthèse de systèmes

cœur-coquille à base de nanotubes de carbone.

Le chapitre suivant sera l'occasion de mettre œuvre cette stratégie par la synthèse chimique des échantillons. Il s'agit d'un chapitre expérimental avec la description des techniques de synthèse et de caractérisations. Ces caractérisations nous permettront de conclure sur la qualité des échantillons étudiés. De premières expériences d'optique seront menées, en tant que caractérisation.

Enfin, le troisième chapitre sera l'occasion d'une étude des nanotubes de carbone individuels, à basse température. Il s'agira de mettre en place le dispositif expérimental adapté : la microphotoluminescence à basse température, dans les longueurs d'onde des télécommunications. Ce montage nous permettra d'étudier et de discuter des propriétés des nanotubes de carbone en coquille à l'échelle de l'objet individuel. La fin de ce chapitre sera consacrée à la comparaison des performances de nos échantillons avec la littérature et des échantillons de référence en ce qui concerne les phénomènes de scintillement et de diffusion spectrale.

Ce manuscrit se terminera par un bilan ainsi que par les perspectives ouvertes par ce travail.

1 GÉNÉRALITÉS

Sommaire

1.1 Les nanotubes de carbone 5
1.1.1 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone 6
1.1.2 Propriétés optiques des nanotubes de carbone 10
1.1.3 Sources de nanotubes de carbone 14
1.1.4 Conclusion 16
1.2 Problématique du scintillement et de la diffusion spectrale 16
1.2.1 Contexte 16
1.2.2 Définitions 17
1.2.3 Origine et diminution du scintillement et de la diffusion spectrale 18
1.2.4 Conclusion 23
1.3 Fonctionnalisation en micelles des nanotubes 23
1.4 Conclusion 26

Dans ce chapitre, l'objectif est de mettre en place les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des études sur les nanotubes de carbone réalisées lors de cette thèse. Il s'agit donc de comprendre les bases de la photoluminescence des nanotubes de carbone. Il sera ensuite possible de mettre en évidence la problématique de cette thèse : le scintillement et la diffusion spectrale. Les moyens utilisés dans la littérature pour lutter contre ces phénomènes et la compréhension de leur origine permettra de comprendre la mise en place de notre stratégie.

Nous étudierons aussi la physico-chimie des nanotubes et en particulier leur fonctionnalisation en micelles. Cette technique nous sera particulièrement utile dans le chapitre suivant présentant la synthèse de systèmes cœur-coquille.

1.1 Les nanotubes de carbone

Un nanotube de carbone peut être vu comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Dans le cadre de cette thèse, les nanotubes de carbone mono-feuillets

seront les seuls à être abordés. Ils sont donc constitués uniquement d'atomes de carbone hybridés sp^2 situés en surface.

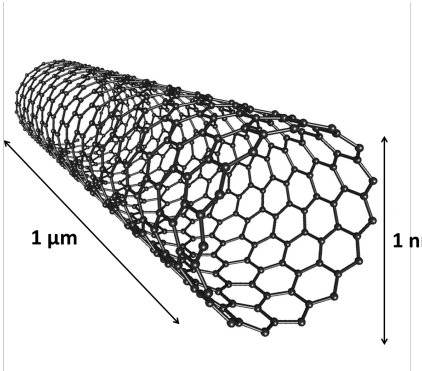

FIGURE 1.1 – Représentation schématique d'un nanotube de carbone mono-feuillet avec ses dimensions typiques.

1.1.1 Propriétés électroniques des nanotubes de carbone

Un nanotube de carbone est représenté sur la figure 1.1 avec les ordres de grandeurs de ses dimensions. Le diamètre est de l'ordre du nanomètre, ce qui en fait un nano-objet et la longueur de l'ordre du micron, ce qui permet de considérer les nanotubes de carbone comme des objets unidimensionnels. Cette figure 1.1 permet aussi de voir le réseau de type graphène enroulé. Il est possible, partant de cette observation, de déduire les propriétés électroniques des nanotubes de carbone de celles du graphène.

L'enroulement du graphène en nanotube de carbone est décrit par la figure 1.2. L'enroulement se fait en utilisant le vecteur $\vec{C}_h$ appelé vecteur chiral (avec $\vec{C}_h = \overrightarrow{AB}$). Il s'agit de faire coïncider les points A et B, de manière à obtenir le nanotube de carbone dont l'axe est représenté par les pointillés en rouge. Le vecteur chiral peut être exprimé en fonction des vecteurs de base du graphène : $\vec{C}_h = n\vec{a_1} + m\vec{a_2}$ avec n et m des entiers positifs. Ce vecteur permet de définir totalement le nanotube de carbone. On définit alors la chiralité d'un nanotube de carbone comme la donnée de ses indices chiraux (n,m). Certaines chiralités particulières sont remarquables : les nanotubes (n,n) sont appelés "armchair" et les nanotubes (n,0) sont appelés "zigzag". Ces cas sont représentés en pointillés noirs sur la figure 1.2.

En utilisant le modèle des liaisons fortes dans le graphène, en considérant seulement les électrons π, il est possible d'obtenir la structure de bande du graphène. Le détail de l'étude et du calcul est notamment décrit dans l'article [5]. La relation de dispersion obtenue est la suivante :

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

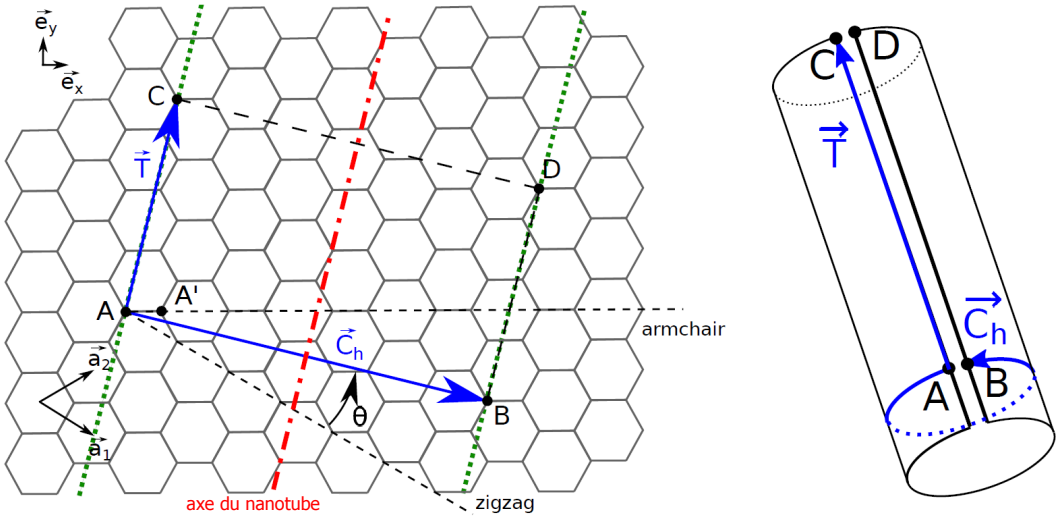

FIGURE 1.2 – Adapté de la thèse d'Adrien Jeantet [4]. Feuillet de graphène et son enroulement en nanotube de carbone. $\vec{a_1}$ et $\vec{a_2}$sont les vecteurs de base du graphène (en noir). Le nanotube de carbone est caractérisé par son vecteur chiral $\vec{C}_h$ (en bleu). Les vecteurs de base du nanotube de carbone sont : $\vec{C}_h$ et $\vec{T}$, avec $\vec{T}$ le vecteur le long de l'axe du nanotube. La zone délimitée par les pointillés verts est celle qui constitue le nanotube de carbone.

avec γ_0 l'intégrale de transfert entre deux atomes de carbone voisins, $a_{C-C} = 1,42\mathring{A}$ la distance entre deux atomes de carbone voisins.

Cette dispersion donne la courbe sur la figure 1.3. Au niveau des points K et K' de la première zone de Brillouin, la bande de valence et la bande de conduction sont jointes. Le graphène est donc un semi-conducteur à bande interdite nulle.

L'enroulement du feuillet de graphène pour obtenir un nanotube de carbone ajoute des conditions aux limites périodiques à la dispersion du graphène. Cela entraîne la quantification du vecteur d'onde dans la direction du vecteur chiral $\vec{C}_h$. Cette quantification revient à prendre une série de coupes parallèles dans la structure de bande du graphène. Une série de coupes dans les deux cas possibles est représentée en deux dimensions sur la figure 1.4a et un exemple de coupe en trois dimensions, autour du point K, est représenté sur la figure 1.4b. Selon la chiralité du nanotubes de carbone et donc selon le vecteur $\vec{C}_h$, les coupes passent ou non par un point K ou K' de la structure de bande du graphène. Le long des lignes pointillées, le vecteur $\overrightarrow{k}$ prend des valeurs continues. Perpendiculairement à ces lignes, il ne prend que des valeurs discrètes. Si une coupe passe par un de ces points, il n'y a pas de bande interdite dans le nanotube de carbone. Celui-ci est donc appelé "métallique". Dans le cas contraire, il y a une bande interdite non nulle et le nanotube de carbone est appelé "semi-conducteurs". Ces deux types de nanotubes de carbone sont représentés sur la figure 1.4. Les nanotubes intéressants dans le cadre de cette thèse sont ceux

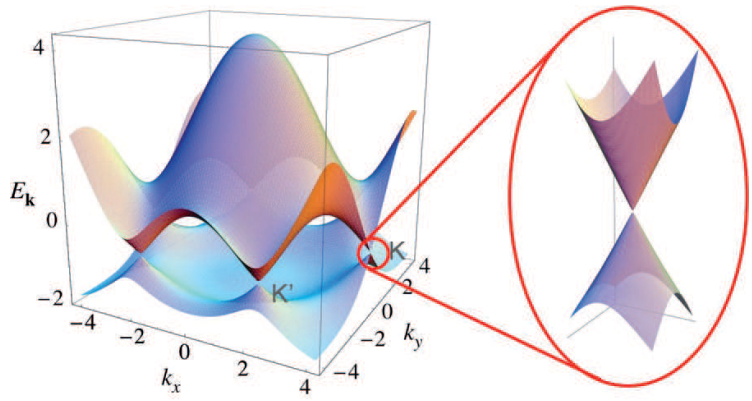

FIGURE 1.3 – Figure tirée de [5]. Représentation tridimensionnelle de la dispersion pour un feuillet de graphène. L'axe vertical donne l'énergie et le plan horizontal est le réseau réciproque du graphène.

dont la bande interdite est ouverte afin que l'émission soit possible. En terme de probabilité, il est possible de montrer qu'en première approximation un nanotube d'indices chiraux (n,m) est métallique si 2n +m est un multiple de 3. Dans le cas contraire, il est semi-conducteur. Autrement dit, statistiquement, un nanotube de carbone sur trois est métallique.

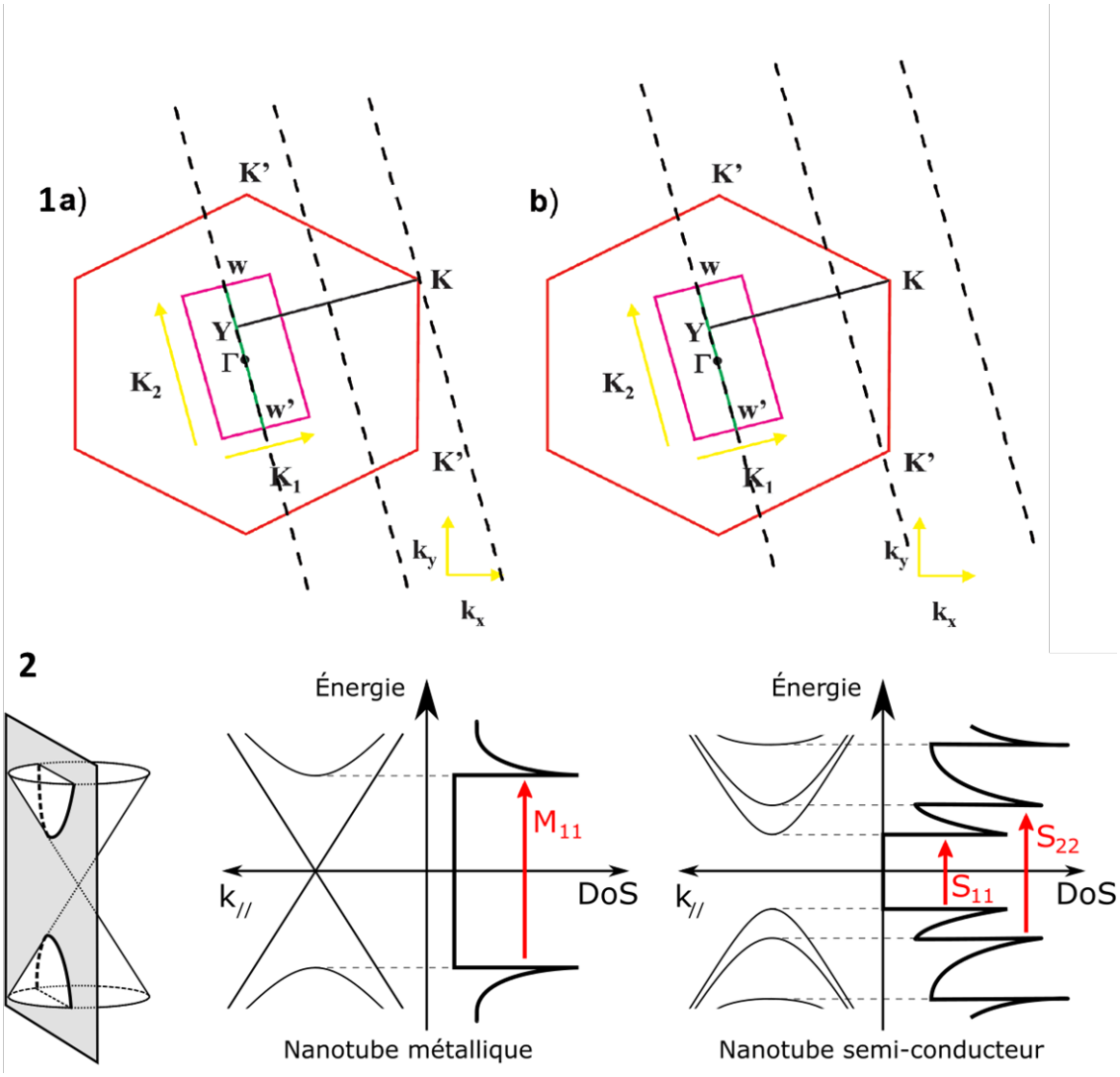

FIGURE 1.4 – La figure 1 est tirée de la thèse de Cyrielle Roquelet [6]. Première zone de Brillouin d'un nanotube superposée à celle du graphène. a) cas d'un nanotube métallique. b) cas d'un nanotube semi-conducteur. La Figure 2 est adaptée de [4] : Coupe de la dispersion du graphène autour du point K. Dispersion et densité d'état associées aux nanotubes de carbone métallique et semi-conducteur.

Outre la dispersion, une autre grandeur importante est la densité d'état. Le calcul de la densité d'état pour un objet unidimensionnel tel qu'un nanotube de carbone, en prenant une dispersion parabolique, en supposant les électrons libres dans cette direction, donne une densité inversement proportionnelle à la racine de l'énergie.

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

avec m^* la masse effective des électrons.

Autrement dit, en bas de chaque bande, quand l'énergie s'annule, il y a une singularité dans la densité d'état, appelée singularité de Van Hove. C'est ce qui est représenté sur la figure 1.4.

1.1.2 Propriétés optiques des nanotubes de carbone

Règles de sélection

Les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont celles qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse. Elles sont directement reliées aux propriétés électroniques décrites ci-avant et en particulier à la densité d'état.

En utilisant la règle d'or de Fermi, il est possible de déterminer les règles de transitions pour l'absorption et la photoluminescence dans les nanotubes de carbone. La détermination de ces règles est décrite en détail dans les thèses [7, 4]. Les règles de transitions sont donc les suivantes. Le vecteur d'onde électronique est conservé lors de la transition, c'est-à-dire que les transitions sont verticales. D'autre part, les transitions se font entre des singularités de Van Hove. Il est possible d'introduire l'indice de bande μ, nombre naturel positif avec $\mu = 1$ pour la bande vide la plus basse (à T=0K) et la bande pleine la plus haute. Les transitions ont lieu en particulier entre des singularités symétriques par rapport au niveau de Fermi ($\Delta\mu = 0$), lorsque le photon absorbé a une polarisation parallèle à l'axe du nanotube. Lorsque le photon a une polarisation perpendiculaire au nanotube de carbone, il peut aussi être absorbé lors d'une transition avec $\Delta\mu \neq 1$, mais ces transitions sont bien moins probables et peu observées. Des transitions sont représentées sur la figure 1.4. Les principales absorptions sont donc notées $S_{\mu\mu}$ pour les nanotubes de carbone semi-conducteurs et $M_{\mu\mu}$ pour les nanotubes de carbone dits métalliques. Ces règles de transition découlent du rapport d'aspect des nanotubes de carbone.

Les énergies des ces transitions sont inversement proportionnelles au diamètre du nanotube de carbone selon la formule suivante :

$$E_z = 2z\frac{\gamma_0 a_{C-C}}{d}$$

avec z un entier positif pour les nanotubes de carbone de type semi-conducteur, pour les nanotubes métalliques, z est un multiple de 3.

Autrement dit plus le diamètre est grand et plus l'énergie de la bande interdite est petite. Cette caractéristique est importante dans le cadre de cette thèse. En effet, un des enjeux est d'étudier des nanotubes de carbone émettant dans la zone de transparence des fibres optiques, c'est-à-dire la bande des télécommunications.

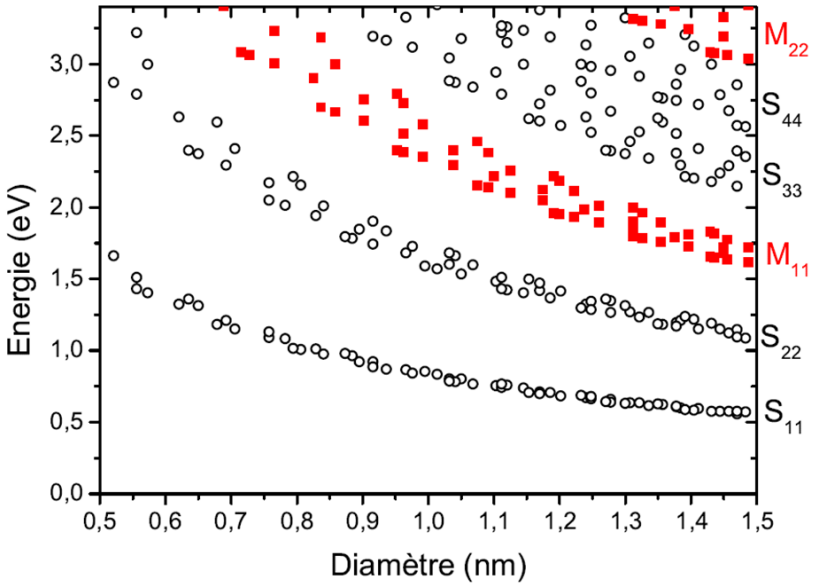

FIGURE 1.5 – Figure tirée de la thèse de Sébastien Berger [8]. Ecarts d'énergies entre paires de singularités de Van Hove du voisinage du niveau de Fermi pour les nanotubes semiconducteurs (cercles) et métalliques (carrés). Les énergies sont calculées à partir d'un modèle liaisons fortes de la structure de bandes du graphène.

C'est ce qui est observable sur la figure 1.5 qui représente un graphe de Kataura [9]. Les énergies de transition calculées sont données en fonction du diamètre. Il est possible, en choisissant la bonne gamme de diamètres, d'obtenir des nanotubes de carbone émettant dans la gamme d'énergies visée, en l'occurence 0,7-0,8 eV. Cela correspond à un diamètre autour de 1,1-1,2 nm d'après la figure 1.5.

Absorption et photoluminescence des ensembles de nanotubes de carbone

Lors de l'étude optique d'un ensemble de nanotubes de carbone, par exemple en solution à température ambiante, de nombreux nanotubes de carbone sont observés en même temps. La plupart du temps, une dispersion en diamètres plus ou moins grandes est présente dans les échantillons. Cette dispersion en diamètres sera discutée à nouveau dans la partie sur les techniques de synthèse des nanotubes de carbone.

Lors d'une étude en absorption d'un ensemble donné de nanotubes de carbone, un spectre tel que celui donné en figure 1.6 est obtenu. Les bandes observées correspondent aux transitions excitoniques décrites dans la partie précédente. Il est possible délimiter schématiquement les zones correspondant aux transitions de types S_{11}, S_{22} et M_{11}des différents nanotubes présents en solution. En réalité, il y a des recouvrements entre ces zones mais cela donne une idée de la répartition de ces transitions, pour cette gamme de diamètres.

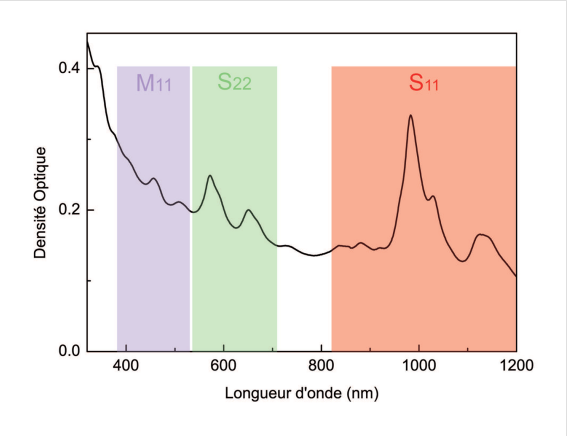

FIGURE 1.6 – Tiré de la thèse de Cyrielle Roquelet : [6]. Spectre d'absorption d'une solution micellaire de nanotubes de cabone de type CoMoCat.

En ce qui concerne la photoluminescence, il est possible de voir les chiralités qui correspondent aux différents diamètres des nanotubes de carbone. Nous avons tracé une carte d'excitation de photoluminescence (PLE), en figure 1.7. Pour tracer ce type de cartes, la longueur d'onde d'excitation varie (ici de 400 à 750 nm) avec un pas de 10 nm. Pour chacune de ces longueurs d'onde d'excitation, un spectre d'émission est acquis. Sur cette carte, la longueur d'émission est en abscisse, celle d'excitation est en ordonnée. La couleur donne l'intensité d'émission. Chaque résonance visible sur les cartes est associée à une chiralité donnée : un couple longueur d'onde d'émission (S_{11}), longueur d'onde d'excitation (S_{22}) est relié à une chiralité, autrement dit à un diamètre. Cette chiralité (n,m) est donnée sur la figure 1.7 à côté de la résonance associée, en s'appuyant sur les tables publiées dans [10, 1].

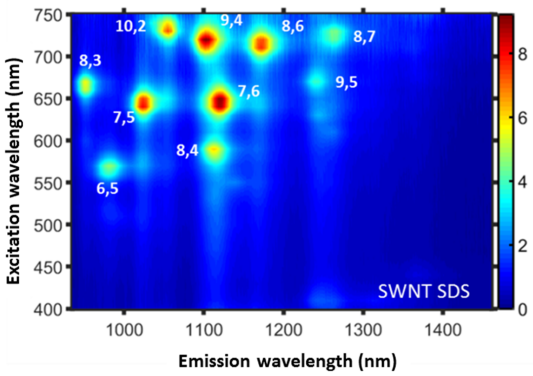

Figure 1.7 – Carte d'excitation de photoluminescence (PLE) de nanotubes de type HiPCO en solution micellaire.

Toutes ces mesures faites à température ambiante montrent la dépendance des propriétés optiques des nanotubes de carbone à leurs propriétés géométriques.

Excitons dans les nanotubes de carbone

Lors de l'absorption d'un photon par un nanotube de carbone, un électron est promu dans la bande de conduction. C'est la recombinaison de l'électron promu et du trou créé dans la bande de valence qui permet la photoluminescence. Dans le cas des nanotubes de carbone, du fait de son caractère unidimensionnel, l'interaction entre l'électron et le trou est très forte. La quasi-particule formée de la paire électron-trou est appelée exciton. L'énergie de liaison associée est de l'ordre de 400 meV [11], c'est-à-dire que cet exciton est très stable, notamment par rapport aux excitons dans les composés massifs dans lesquels l'énergie de liaison associée aux excitons est de l'ordre de 10 meV [12].

L'exciton ainsi formé, avant de se recombiner en émettant un photon, peut diffuser le long du nanotube de carbone. Mais, à température cryogénique, l'exciton ne peut se déplacer le long de tout le nanotube. Des expériences montrent que les caractéristiques de la photoluminescence des nanotubes de carbone à basse température ressemblent à celles des émetteurs quantiques confinés dans toutes les directions : par exemple les boîtes quantiques de semi-conducteurs, les molécules ou les centres NV (azote-lacune) du diamant [13]. Une de leurs particularités est le dégroupements de photons, c'est-à-dire la capacité d'émettre des photons uniques. Dans l'article [13], les auteurs montrent expérimentalement que les nanotubes de carbone présentent cette même caractéristique à basse température. Pourtant, celle-ci n'est pas prévue par les études théoriques dans le cas unidimensionnel. La conclusion de Högele *et al.*, dans cet article [13], est que l'exciton est localisé dans le nanotube. Il se comporte donc comme s'il était dans un objet à 0 dimension. Cette conclusion a été confirmée par la suite, notamment par une de leurs études théoriques sur la forme des spectres d'émission des nanotubes de carbone [14]. Ce modèle, dont nous reparlerons dans le troisième chapitre, est celui de l'interaction d'un exciton localisé avec un bain de phonons 1D.

Cette localisation des excitons à basse température est sans doute due à la présence de puits de potentiel le long du nanotube de carbone, illustrée par la figure 1.8. Des défauts de croissance dans les nanotubes de carbone peuvent être à l'origine de ces puits. L'environnement local peut aussi jouer un rôle comme nous le verrons dans la partie suivante. L'effet Stark quantique confiné peut notamment donner lieu à ces puits [15]. Il est également possible d'observer ce dégroupement de photons à température ambiante [16] en créant des défauts contrôlés chimiquement. La profondeur du puits de potentiel peut alors être modulée par le type de défauts (figure 1.8) et la localisation peut ainsi être atteinte à température ambiante. Pour cela, la profondeur du puits doit être supérieure à l'énergie thermique kT à température ambiante (environ 26 meV).

La figure 1.8 montrent les ordres de grandeurs de profondeur de puits obtenus selon le défaut ou le phénomène.

Les excitons sont responsables de la photoluminescence dans les nanotubes de carbone. Ces excitons sont notamment caractérisés par leur localisation à température

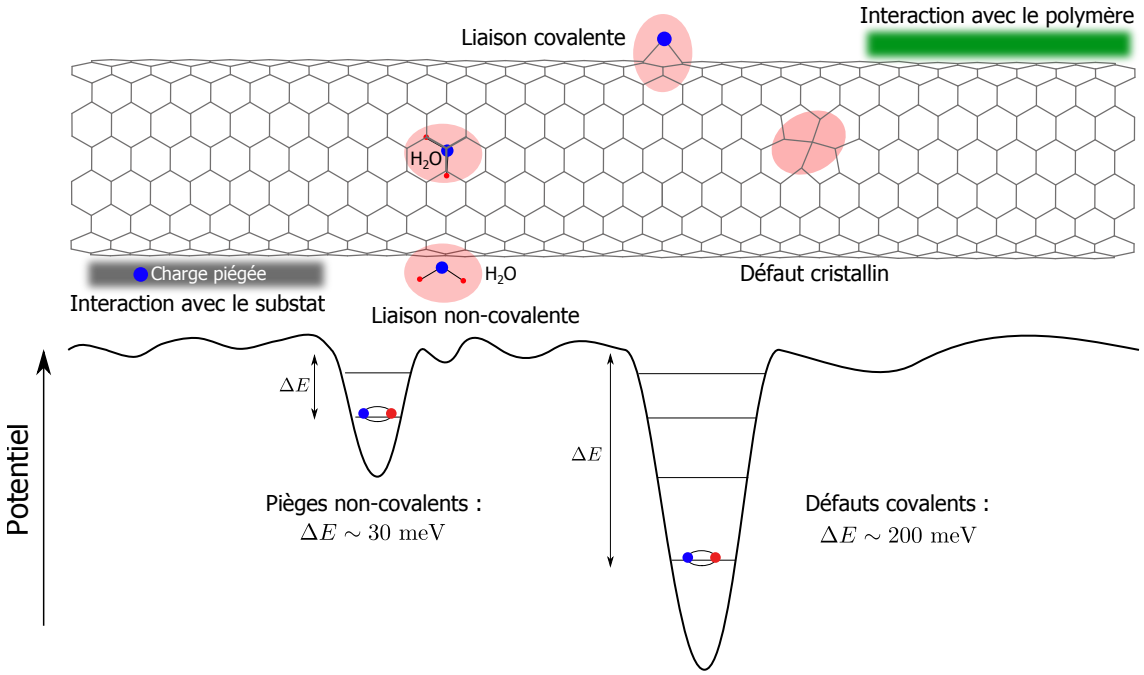

FIGURE 1.8 – Tiré de la thèse de Christophe Raynaud [17]. Représentation schématique des défauts ou interactions à l'origine du piégeage des excitons à basse (pour les défauts non-covalents) et haute (pour les défauts covalents) température. Les différentes origines sont des charges piégées dans le substrat, dans le polymère, des molécules d'eau adsorbée à la surface ou dans le NTC ou encore des liaisons covalentes, par exemple avec des oxygènes formant une fonction epoxy à la surface du NTC.

cryogénique.

1.1.3 Sources de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été découverts en 1991, par Sumio Iijima [18]. Il s'agissait alors de nanotubes multi-feuillets obtenus par arc électrique, comme les fullerènes. A la suite de cette découverte, les études se sont multipliées et les méthodes de synthèse des nanotubes de carbone se sont développées. Plusieurs problématiques sont à prendre en considération lors du choix de la technique de synthèse. Dans notre cas, l'étude des propriétés de photoluminescence nécessite l'utilisation de nanotubes de carbone mono-feuillet. Le choix du diamètre est important puisque, comme nous l'avons vu précédemment, la longueur d'onde d'émission est liée au diamètre. D'autre part, la quantité de défauts est cruciale. La bonne qualité structurale du nanotube de carbone permet d'en étudier les propriétés intrinsèques. Nous verrons par la suite qu'une trop grande concentration de défauts peut empêcher la luminescence ou en tout cas fortement modifier l'allure des spectres étudiés.

Au cours de cette thèse, deux types de nanotubes de carbone ont été utilisés. Il

s'agit de nanotubes issus de synthèse par dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour *Chemical Vapor Deposition*) ou de nanotubes obtenus par ablation laser. Nous préciserons dans les chapitres concernés pourquoi notre choix s'est porté sur ces types de nanotubes.

Dans le cadre de cette thèse, les nanotubes de carbone ont été utilisés mais ils n'ont pas été synthétisés. Il s'agissait de nanotubes commerciaux ou produits dans d'autres laboratoires.

Méthode CVD

Dans le cas d'une synthèse par CVD, un flux gazeux de petites molécules organiques est envoyé sur des catalyseurs métalliques. La pression et la température sont contrôlées. Les nanotubes de carbone croissent alors sur les catalyseurs.

Un exemple est la méthode HiPCO (High Pressure Carbon Monoxide) [19]. Dans ce cas, le catalyseur utilisé est un agrégat de fer formé in situ par la décomposition d'un complexe de pentacarbonyle de fer à haute température. Sur ces agrégats, le monoxyde de carbone se dismute en carbone (sous forme de nanotube) et en dioxyde de carbone. La réaction se fait dans un flux de monoxyde de carbone qui joue le rôle de réactif et de gaz porteur permettant l'évacuation des nanotubes formés. Les nanotubes de carbone formés par la méthode HiPCO comportent comme principale impureté des particules de fer. Il y a de nombreuses chiralités présentes dans les nanotubes obtenus, mais il s'agit de diamètres assez petits (de l'ordre de 0,7 nm).

Un autre exemple de méthode CVD que nous évoquerons dans cette thèse est la méthode CoMoCat. Cette méthode consiste en la réduction du monoxyde de carbone sur des nanoparticules de cobalt formées in situ sur du carbure de molybdène. Les nanotubes obtenus par cette méthode sont principalement de chiralité (6,5) et (7,5) mais il y a aussi, en proportions moindres, d'autres chiralités. Les nanotubes de ce type émettent à des longueurs d'onde compatibles avec des détecteurs à base de silicium, ce sont donc les plus utilisés en optique.

Méthode par ablation laser

Afin d'obtenir des nanotubes de diamètre assez important (de l'ordre de 1,1 nm [6]), il existe la méthode par ablation laser. Cette méthode a été décrite historiquement dans [20], en 1996. Ici, contrairement aux méthodes précédentes, le réactif est du carbone graphite solide qui est vaporisé. Une cible de graphite avec des catalyseurs métalliques, tels que le nickel et le cobalt, est placée sur le trajet d'un laser pulsé, le tout dans un four proche de 1200°C. Un flux d'argon fait office de gaz porteur de la suie produite jusqu'à un condenseur où se forme les nanotubes de carbone et des impuretés [21]. L'intérêt de cette méthode est que le contrôle des paramètres permet d'obtenir une bonne pureté de nanotubes de carbone, tant du point de vue cristallin que de la distribution en chiralité. La haute température à laquelle est portée la cible donne une très bonne cristallinité des nanotubes obtenus.

Les nanotubes utilisés au cours de cette thèse ont été synthétisés par cette méthode par Oliver Jost à la TU de Dresde.

1.1.4 Conclusion

Les nanotubes de carbone mono-feuillets que nous allons étudier au cours de cette thèse ressemblent beaucoup au graphène. L'enroulement permet d'ouvrir une bande interdite et de permettre la photoluminescence. L'énergie de cette bande interdite est liée au diamètre du nanotube de carbone : cela permet d'atteindre les longueurs d'onde d'intérêt en choisissant bien la technique de synthèse.

Les nanotubes de carbone sont aussi des émetteurs de photons uniques du fait de leurs propriétés excitoniques à basse température. Il est possible de moduler l'énergie des photons émis, en choisissant le diamètre, mais aussi en créant des défauts contrôlés chimiquement. Ce sont donc des objets particulièrement intéressants pour des applications en optique. Nous allons discuter maintenant des problématiques posées par ces émetteurs.

1.2 Problématique du scintillement et de la diffusion spectrale

1.2.1 Contexte

Les nanotubes de carbone sont très étudiés depuis leur découverte. De nombreuses études se font à température cryogénique, notamment pour s'affranchir de l'élargissement et pour obtenir ces propriétés d'émetteurs de photons uniques. Les observations de dégroupement de photons comme dans l'équipe de A. Hogële [22] ont déjà été évoquées. Ces photons uniques sont très importants pour des applications dans des technologies quantiques de communication. Pour ces applications, le dégroupement de photons est important mais pas suffisant. L'adaptabilité de la longueur d'onde émise est aussi cruciale : elle est possible en faisant varier le diamètre des nanotubes de carbone utilisés. Ce choix de gamme de longueur d'onde peut se faire aussi avec des défauts contrôlés (carbone hybridé sp^3 [23], époxydes [24], etc.). En ce qui concerne l'indiscernabilité, le temps de vie et le déphasage sont particulièrement importants et liés, aussi, à la maîtrise des défauts.

Ce contrôle des propriétés optiques dans le but d'applications dans les technologies quantiques peut ainsi se faire par le contrôle des défauts mais il existe d'autres méthodes. Dans l'équipe de nos collaborateurs au laboratoire Pierre Aigrain, les nanotubes de carbone sont étudiés en électrodynamique quantique en cavité, à basse température [25]. L'utilisation de ces micro-cavités permet de moduler les propriétés optiques. Cela permet notamment d'augmenter le nombre de photons émis dans la direction de la cavité. Une telle micro-cavité est représentée sur la figure 1.9. Elle

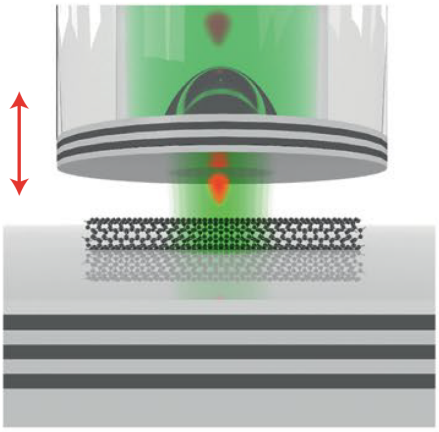

FIGURE 1.9 – Tiré de [26]. Nanotube de carbone dans une cavité fibrée.

permet d'améliorer les propriétés telles que le temps de vie et le rendement quantique, par rapport à l'émission en espace libre.

Il peut s'agir aussi d'étude d'électro-photoluminescence comme dans l'équipe de R. Krupke [27] en mettant les nanotubes de carbone dans des circuits quantiques nanophotoniques. L'injection contrôlée d'électron permet de modifier aussi les propriétés optiques : notamment la largeur à mi-hauteur des spectres d'émission, le temps de vie et le dégroupement de photons à température ambiante [26].

Les applications visées par les techniques décrites ci-dessus nécessitent une émission stable en intensité et en longueur d'onde. Le déphasage impliqué dans la discernabilité des photons est notamment lié aux phénomènes de diffusion spectrale et de scintillement.

1.2.2 Définitions

La photoluminescence de nano-objets n'est jamais parfaitement constante. Deux phénomènes principaux en sont la cause. Commençons par définir la diffusion spectrale et le scintillement. La figure 1.10 représente une trace temporelle d'un nanotube de carbone. Lors des expériences que je décrirai dans le troisième chapitre, j'ai mesuré les spectres d'émission de nanotubes de carbone au cours du temps, à température cryogénique. Ici, l'intensité de photoluminescence est donnée par la couleur, le temps est en abscisse et l'énergie de photoluminescence est en ordonnée. Il s'agit donc d'une succession de spectres, pris en une seconde, du même nanotube de carbone sur une période de 200 secondes.

La diffusion spectrale est la variation de l'énergie centrale de la raie d'émission au cours du temps. La variation de la forme du spectre peut aussi être considérée comme de la diffusion spectrale. Sur la figure 1.10, cette diffusion spectrale est visible : l'énergie du maximum d'énergie varie. Ce phénomène est observé dans le cas d'autres nanoémetteurs. Les boîtes quantiques de semi-conducteurs en particulier présentent

ce type de comportement qui peut être très important, et gênant dans l'utilisation de ces nano-objets.

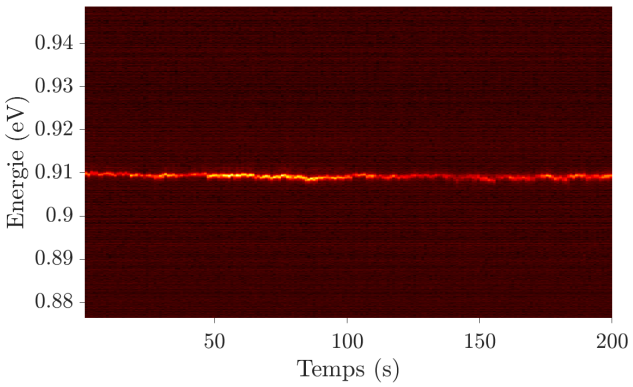

FIGURE 1.10 – Trace temporelle d'un nanotube de carbone individuel de type ablation laser avec l'intensité de photoluminescence en couleur, l'énergie en ordonnée, le temps en abscisse. Les spectres ont un temps d'acquisition d'une seconde chacun et la température est de 5K.

La diffusion spectrale s'accompagne souvent d'un autre phénomène : le scintillement. Il s'agit de la variation de l'intensité de photoluminescence au cours du temps. Le nombre de photons émis varie au cours du temps. Ce phénomène est visible aussi sur la figure 1.10. La couleur qui correspond à l'intensité varie le long de la trace.

Un troisième phénomène pourrait être évoqué : le photoblanchiment. Il s'agit de la dégradation de l'émetteur sous l'effet de la lumière excitatrice qui mène à la suppression de la photoluminescence. Ce phénomène ne sera pas étudié au cours de cette thèse.

1.2.3 Origine et diminution du scintillement et de la diffusion spectrale

Les phénomènes décrits dans la partie précédente sont délétères dans les études optiques pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ils introduisent du bruit non poissonnien dans les mesures. Nous verrons dans la troisième chapitre que ce bruit empêche parfois de comprendre la photoluminescence. D'autre part, pour des applications futures des nanotubes de carbone, il est important d'avoir des sources quantiques stables.

L'étude de l'origine de ces phénomènes et la recherche de moyens de les éviter sont très liées dans la littérature. C'est ce que nous allons voir dans cette partie.

Influence de l'environnement

Les nanotubes de carbone sont constitués uniquement d'atomes de carbone de surface. Cette particularité les rend très sensibles à l'environnement. Cette propriété

peut être exploitée pour certaines applications, par exemple des capteurs de gaz ou des capteurs électrochimiques [28]. En optique, il est possible d'utiliser les variations de photoluminescence pour détecter les fluctuations électrostatiques [29] dans des nano-dispositifs électrométriques. Mais cette sensibilité à l'environnement est aussi la cause des phénomènes de scintillement et de diffusion spectrale. Ils sont exploités dans l'article de Noé, *et al.* [29] pour mesurer la différence de charges piégées en surface entre la silice et le nitrure de bore hexagonal (hBN). Néanmoins, ces phénomènes sont la plupart du temps un obstacle aux expériences.

Le scintillement et la diffusion spectrale, aussi étudiés dans d'autres nano-émetteurs, sont attribués fluctuations de charges autour des nanotubes de carbone. Le plus souvent, il s'agit de charges de surface du substrat. Dans le cas des nanotubes de carbone, il peut aussi s'agir de molécules de surfactants, souvent utilisées pour améliorer la solubilité. Cet effet des charges est un effet Stark quantique confiné [15]. Les charges créent des champs électriques locaux qui peuvent modifier l'énergie de liaison des excitons et ainsi modier la photoluminescence. Le nombre des charges ainsi que leur position varient au cours du temps, notamment parce que certaines sont photo-créées par le laser excitateur lors des expériences de microphotoluminescence. Cette variation entraîne la fluctutation de l'intensité et de l'énergie de photoluminescence au cours du temps.

Nanotubes de carbone suspendus

Pour s'affranchir le plus possible de ces phénomènes, une réponse apportée par la littérature est le nanotube de carbone suspendu comme décrit dans cet article de l'équipe de Stefan Strauf [30]

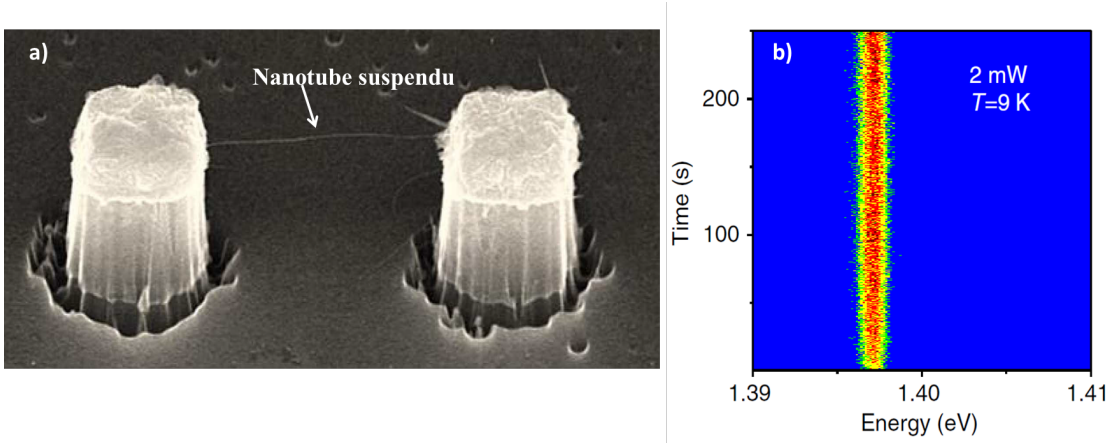

FIGURE 1.11 – Tiré de [30]. Image au microscope électronique à balayage d'un nanotube de carbone suspendu entre deux pilers de catalyseur séparés de 3 µm (a). Trace temporelle d'un nanotube de carbone individuel suspendu avec l'intensité de photoluminescence en couleur, l'énergie en abscisse, le temps en ordonnée. Les spectres ont un temps d'acquisition de 200 ms chacun et la température est de 9K.

La figure 1.11a montre une image par microscopie électronique à balayage d'un nanotube de carbone suspendu entre deux piliers de catalyseur. Dans ce cas, le nanotube est éloigné du substrat sur une grande partie de sa longueur. On s'affranchit du substrat donc de l'effet des charges de surface qui peuvent perturber l'émission. D'autre part, l'étude optique, notamment la trace temporelle représentée sur la figure 1.11b, a été menée juste après la croissance, sous vide. Il est donc possible d'exclure la présence de surfactant et d'autres contaminants présents parfois dans les solvants. La trace de la figure 1.11b ne présente ni diffusion spectrale ni scintillement significatifs. Partant de l'idée que plus le temps de croissance est long, plus il y a des risques déposer du carbone amorphe autour des nanotubes de carbone, les auteurs ont fait plusieurs expériences avec un temps de croissance de 10 minutes ou de 2 minutes. Les propriétés optiques sont meilleures (moins de déphasage, largeur à mi-hauteur plus faible) dans le second cas. Cela montre encore une fois l'effet de l'environnement sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone.

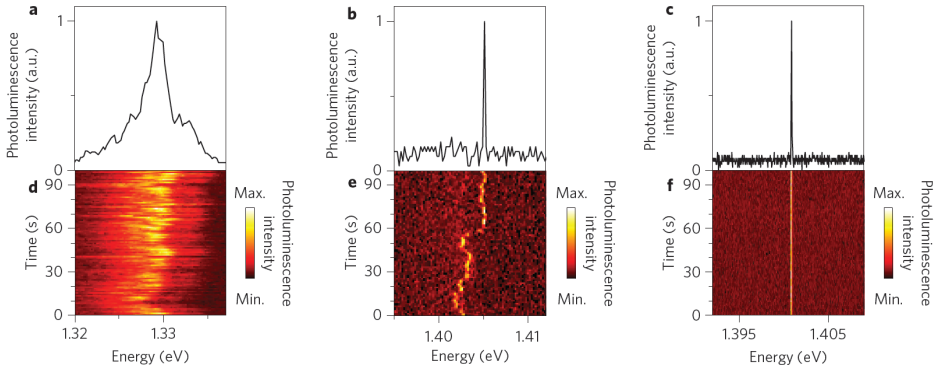

FIGURE 1.12 – Tiré de [31]. Spectres de photoluminescence mesurés en 1s de nanotube de carbone CoMoCat en micelle déposé sur silice (a), de nanotube issu d'une croissance in situ déposé sur silice (b), de nanotube issu d'une croissance in situ suspendu au dessus d'un cratère dans le substrat de silice (c). Traces temporelles correspondantes (d-f) avec un temps d'intégration de 1s par spectre.

Une autre expérience comparable est menée par Hofmann, *et al.* dans l'article [31]. Il s'agit de la comparaison entre des nanotubes de carbone en micelles déposés sur un subtrat de silice, des nanotubes issus d'une croissance in situ toujours sur silice et des nanotubes issus d'une croissance in situ avec un substrat parsemé de cratères de 2 µm de diamètre. Ces derniers nanotubes de carbone sont donc suspendus sur de faibles longueurs. La comparaison de trois nanotubes de typiques est donnée sur la figure 1.12. La diffusion spectrale et le scintillement dans le cas d'un nanotube de carbone en micelle sur silice (figure 1.12a et d) sont très importants. Ces phénomènes diminuent beaucoup lorsque le nanotube a été synthétisé sur place et en l'absence de surfactants (figure 1.12b et e). Le substrat est toujours présent mais le surfactant et les molécules telles que l'eau qui ont pu s'adsorber en solution sont ainsi évités. Dans le cas des nanotubes suspendus (figure 1.12c et f), le scintillement et la diffusion

spectrale ne sont plus détectable à ces échelles de mesures.

Ces expériences sont intéressantes puisqu'elles mettent en évidence l'importance de l'environnement dans les phénomènes de diffusion spectrale et de scintillement. En revanche, elles présentent des limitations pratiques. Dans l'objectif d'utiliser les nanotubes de carbone dans des dispositifs, ces nanotubes suspendus ne sont pas de très bons candidats au vu de leur fragilité et de l'impossibilité de les déplacer. D'autre part, les nanotubes de carbone pouvant être étudiés en étant suspendus ont des diamètres assez petits, du fait du type de croissance. Ils n'émettent donc pas dans les longueurs d'onde des télécommunications.

D'autres techniques ont été développées avec des nanotubes de carbone beaucoup plus robustes et dont il est possible de choisir la source, et donc le diamètre.

Matrice de polymère

Dans la littérature, des chercheurs se sont intéressés à l'effet d'une matrice de polymère autour des nanotubes de carbone. Dans l'article de Ai, *et al.* [32], le polymétacrylate de méthyle (PMMA) est utilisé pour isoler les nanotubes de leur environnement. Les échantillons sont représentés sur la figure 1.13a et c. Les traces temporelles de nanotubes de carbone individuels correspondant aux échantillons sont représentées sur la figure 1.13b et d. Le scintillement et la diffusion spectrale sont très importants en l'absence de matrice et sont diminués fortement en présence de matrice.

Cette idée de matrice de polymère a été souvent réutilisée dans les expériences d'optique sur des nanotubes de carbone [33, 34]. Par exemple, dans les travaux de couplage de nanotubes uniques à une cavité comme au LPA [35], la largeur de la cavité est de l'ordre de 10 à 100 µeV. Cela correspond à l'ordre de grandeur de la largeur à mi-hauteur des spectres des nanotubes de carbone. La conséquence directe est que dès qu'il y a de la diffusion spectrale, la résonance avec la cavité peut être perdue. L'équipe du LPA utilise donc la matrice de polystyrène pour éviter cette diffusion spectrale. Cela fonctionne : certains nanotubes de carbone présentent alors une grande stabilité d'émission et peuvent être couplés à une cavité. En revanche, certains nanotubes ne sont pas stabilisés et ne sont donc pas étudiés. Il n'y a pas de statistique sur ces nanotubes de carbone. La matrice de polymère est donc un moyen de stabiliser l'émission mais celui-ci n'est peut-être pas parfait et il serait intéressant de savoir dans quelle proportion cette technique fonctionne.

D'autres pistes pour isoler les nanotubes de leur environnement sont possibles. Puisque les charges fluctuent principalement dans le substrat sur lequel est déposé le nanotube de carbone, il est possible de changer ce substrat. Cette piste a été explorée avec succès dans l'article de Noé, *et al.* [29]. Dans leur cas, les auteurs déposent les nanotubes directement sur le substrat et comparent la diffusion spectrale pour deux échantillons différents. Le premier susbtrat est la silice, comme dans de nombreux articles, et le second substrat est le nitrure de bore hexagonal (hBN). Plus de détails

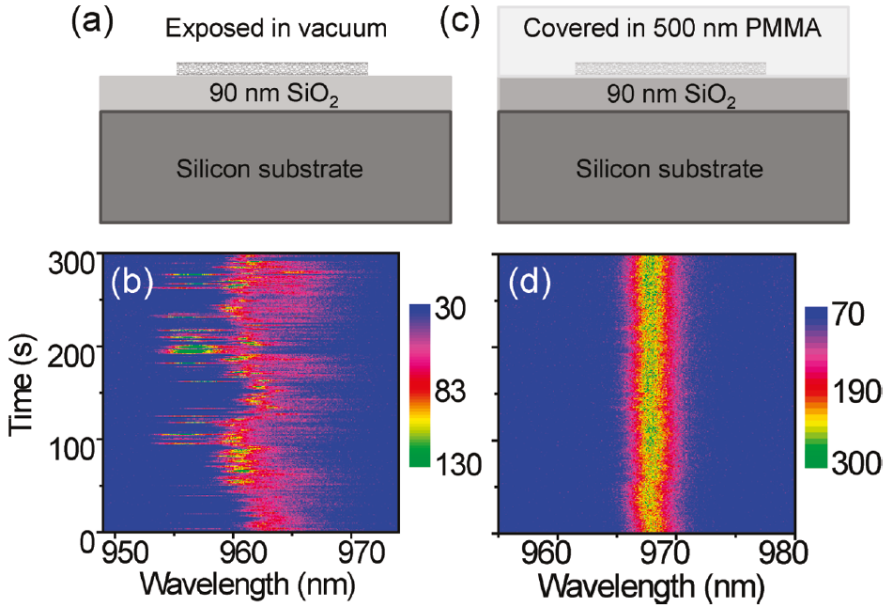

FIGURE 1.13 – Tiré de [32]. Schéma d'un nanotube de carbone individuel déposé sur un substrat de silice sans (a) et avec (c) une couche de PMMA. L'échantillon avec PMMA a subi un recuit. Traces temporelles associées respectivement en (b) et (d), avec l'intensité de photoluminescence en couleur, la longueur d'onde en abscisse, le temps en ordonnée. Les spectres ont un temps d'acquisition de 200 ms chacun et la température est de 7K.

seront donnés sur cette expérience dans le troisième chapitre mais la conclusion de cette expérience est que les nanotubes sur *h*BN présentent une diffusion spectrale un ordre de grandeur plus faible que sur silice.

Systèmes cœur-coquille

Notre stratégie s'inspire des boîtes quantiques de semi-conducteurs. En effet, ces objets, au début de leur étude, ont rencontré le problème de scintillement et de la diffusion spectrale. L'idée a alors été d'isoler la boîte quantique de son environnement. Pour cela, une technique couramment utilisée est d'ajouter une ou plusieurs coquilles autour de la boîte quantique. Par exemple, dans cet article de Galland, *et al.* [36], le scintillement diminue lors de l'augmentation d'une coquille de sulfure de cadmium (CdS) autour d'une coquille de séléniure de cadmium (CdSe). Certains papiers présentent aussi l'utilisation de plusieurs coquilles successives [37] pour éliminer le scintillement. Mais d'autres causes de scintillements sont aussi identifiées et ciblées par cette technique : il s'agit de plasmons qui peuvent perturber l'émission par les boîtes quantiques de semi-conducteurs.

1.2.4 Conclusion

Les différents moyens de s'affranchir de la diffusion spectrale et du scintillement présentés au cours de cette partie sont des techniques pour isoler les nanotubes de carbone de leur environnement. Que ce soit en éliminant l'environnement, avec les nanotubes suspendus, ou en s'en préservant avec une matrice, ces techniques sont efficaces, elles réduisent de manière significative la diffusion spectrale et le scintillement.

Dans l'objectif d'utiliser les nanotubes de carbone dans des dispositifs quantiques, les nanotubes suspendus ne semblent pas être de bons candidats. Ils sont très fragiles et ne sont pas manipulables. Les nanotubes de carbone en matrice sont beaucoup moins fragiles et sont utilisés pour de nombreuses études. En revanche, une fois la matrice formée, il n'est plus possible de changer la concentration, l'orientation des nanotubes, etc. Il est difficile de choisir la position des nanotubes de carbone, ce qui est possible pour des nanotubes libres en solution.

Notre objectif dans cette thèse est d'utiliser toutes ces pistes pour former des objets à la fois manipulables et avec de faibles scintillement et diffusion spectrale. Notre stratégie est donc de former des systèmes cœur-coquille dont le cœur serait le nanotube de carbone et la coquille un polymère adapté. Il faudrait aussi que les objets formés soient solubles en solution pour faciliter leur manipulation.

1.3 Fonctionnalisation en micelles des nanotubes

La fonctionnalisation de la surface des nanotubes de carbone est le fait d'ajouter des molécules autour d'eux afin d'en moduler les propriétés. Il peut s'agir d'en améliorer la solubilité, par exemple, de les rendre bio-compatibles, de changer les propriétés d'émission. La fonctionnalisation peut être covalente ou non covalente en fonction des liaisons mises en jeu entre les molécules ou nano-objets ajoutés et les nanotubes de carbone.

Pour parvenir à fonctionnaliser efficacement les nanotubes de carbone, il est nécessaire que ceux-ci soient bien individualisés. En effet, les nanotubes de carbone présentent des orbitales π radiales qui peuvent interagir avec celles des autres nanotubes de carbone par interaction π. Cette interaction est relativement faible mais suffisante pour causer l'agrégation des nanotubes de carbone. Les solvants organiques ne sont pas d'assez bons solvants pour les nanotubes de carbone pour permetttre d'avoir une grande concentration de nanotubes sans agrégation. Cette concentration importante sans agrégation est rendue possible en solution aqueuse par la présence de surfactant. Ce sont principalement des surfactants ioniques qui sont utilisés pour les nanotubes de carbone. La tête polaire, souvent chargée, présente une grande affinité avec l'eau et la queue organique présente une affinité importante avec le nanotube de carbone. Ils se forment alors des micelles autour des nanotubes de carbone. Une étude menée par Bergler, *et al.* [38] présente le cas de nanotubes de carbone de chiralité (6,5) avec comme surfactant du cholate de sodium. La figure

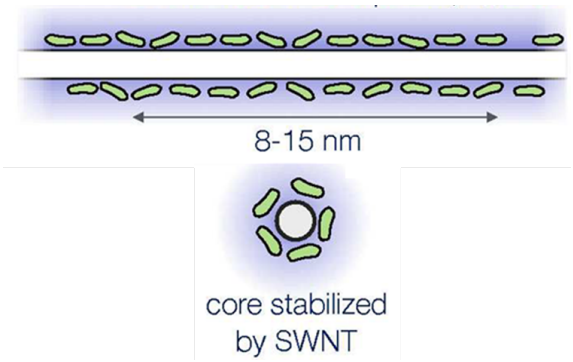

FIGURE 1.14 – Figure adaptée de [38]. Représentation schématique de micelle de cholate de sodium autour d'un nanotube de carbone, coupe longitudinale en haut et coupe transversale en bas.

1.14 tirée de cette étude montre une micelle vue en coupe longitudinale et en coupe transversale.

Cette étude montre la coopération entre les ions de surfactants à la surface du nanotube de carbone pour former une structure de micelle stable (voir figure 1.14). En effet, les micelles formées, vides, sont beaucoup plus petites qu'avec un nanotube de carbone à l'intérieur. La mise en micelles de nanotubes de carbone peut avoir comme objectif la solubilisation de ceux-ci mais elle peut être considérée comme une fonctionnalisation non covalente en soi.

L'idée a été d'utiliser ces micelles pour la fonctionnalisation des nanotubes de carbone. Grâce à celles-ci la concentration et l'individualisation des nanotubes sont très importantes ce qui permettait d'espérer un meilleur rendement de fonctionnalisation qu'en solvant organique. Dans notre groupe, une nouvelle technique de fonctionnalisation de nanotubes de carbone en suspension a été développée dans le cadre de la thèse de Cyrielle Roquelet [6]. L'objectif était de fonctionnaliser les nanotubes de carbone avec des molécules de porphyrine dans le but d'étudier les phénomènes de transfert d'énergie entre les deux objets. Par la suite, l'équipe du CEA où j'ai travaillé pour la partie synthèse chimique de ma thèse a développé la technique de Cyrielle Roquelet. Le but était de pouvoir, en plus, mener des réactions chimiques à l'intérieur des micelles. Il s'agit ici d'une polymérisation basée sur la création de ponts disulfures dans le nanoréacteur formé par la micelle [39].

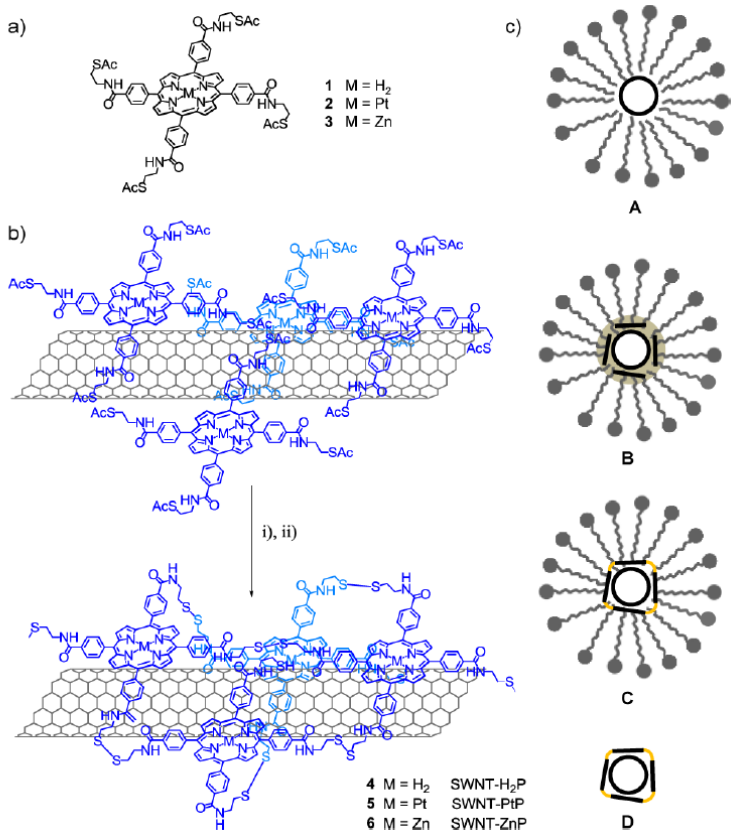

FIGURE 1.15 – Tiré de : [39]. (a) Structure des porphyrines 1−3 qui sont polymérisées, (b) (i) hydroxylamine 50 wt % dans l'eau,triéthylamine, 2 h, température ambiante et (ii) O_2, température ambiante, une nuit, et (c) représentation schématique des différentes étapes de fonctionnalisation : (A) les nanotubes sont dispersés et individualisés dans les micelles, (B) les porphyrines dans un solvant organic sont introduites à la surface des nanotubes de carbone ; (C) après évaporation du solvant, la réaction de polymérisation des porphyrines mènent à une coquille stable autour des nanotubes ; et (D) les dérivés de nanotubes obtenus sont purifiés par essorage et lavage pour éliminer les surfactants, les réactifs et les porphyrines qui n'ont pas réagi.

La synthèse est décrite sur la figure 1.15. Les principales étapes de la synthèse chimique sont, comme décrit en figure 1.15a et b, l'introduction des porphyrines dans les micelles où se trouvent les nanotubes de carbone par le biais d'un solvant organique puis la polymérisation de ces porphyrines. Le lavage sur filtre des nanotubes de carbone avec la coquille de porphyrines permet d'obtenir les nanotubes fonctionnalisés souhaités.

D'autres groupes ont ensuite developpé des techniques de polymérisation en micelles autour de nano-objets. Cette technique permet d'optimiser le rendement de la synthèse, l'homogénéité des échantillons obtenus et la reproductibilité des expériences.

Dans cette thèse, nous avons décidé d'utiliser la synthèse chimique en micelles

afin de synthétiser des systèmes cœur-coquille.

1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était de présenter les nanotubes de carbone et leurs propriétés pour pouvoir les exploiter en optique et lutter contre les phénomènes délétères. Les informations présentées ici ont été sélectionnées pour ne conserver que celles utiles à la lecture de ce manuscrit. Les nanotubes de carbone présentent de très nombreuses propriétés intéressantes, dans notre cas, ce sont les propriétés optiques qui nous importent et en particulier la possibilité de choisir la gamme de longueurs d'onde et la capacité des nanotubes à émettre des photons uniques. La présence d'excitons localisés est aussi la cause de phénomènes tels que le scintillement et la diffusion spectrale. Le but de cette thèse est de montrer de nouveaux moyens et de nouvelles pistes pour lutter contre ces phénomènes de façon simple, efficace en conservant le caractère manipulable des nanotubes de carbone. Pour cela, et ce sera l'objet du chapitre suivant, nous avons utilisé une technique développée dans les laboratoires où j'ai effectué ma thèse : la polymérisation en micelles.

2 SYNTHÈSE DES SYSTÈMES CŒUR-COQUILLE

Sommaire

2.1 Introduction 27
2.2 Synthèse de systèmes cœur-coquille 28
2.2.1 Stratégie de synthèse 29
2.2.2 Choix du polymère 31
2.2.3 Choix des nanotubes de carbone 31
2.2.4 Description expérimentale de la synthèse 32
2.2.5 Méthodes de dépôts 35
2.2.6 Conclusion sur la partie synthèse 38
2.3 Caractérisations 38
2.3.1 Caractérisation structurelle 38
2.3.2 Analyse thermogravimétrique 45
2.3.3 Absorption et photoluminescence 48
2.3.4 Conclusion sur les caractérisations. 53
2.4 Développement et perspectives 53
2.4.1 Contrôle de l'épaisseur 53
2.4.2 Perspectives 54
2.5 Conclusion 55

2.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre introductif une description des nanotubes de carbone ainsi que les phénomènes délétères observés lors de leur étude en optique : le scintillement et la diffusion spectrale. Nous avons vu aussi les solutions proposées dans la littérature pour protéger les nanotubes de l'environnement notamment les nanotubes suspendus ou en matrice. Mais ces solutions ne nous semblent pas adaptées à une utilisation dans des dispositifs. Un nanotube de carbone suspendu est beaucoup trop fragile : en effet, il ne peut être déplacé de ses plots, d'autre part, il a tendance

à chauffer sous l'excitation lumineuse puisqu'il ne peut dissiper l'énergie et peut se rompre [40]. Les nanotubes en matrice sont figés et ne peuvent être ni mis en forme ni manipulés

Il s'agit maintenant de trouver une solution adaptable aux dispostifs. Nous voudrions pouvoir disposer de nanotubes de carbone libres en solution, pouvoir les déposer en film, varier la concentration, etc, en conservant ces propriétés de stabilité observés dans les échantillons en matrice.

Les nanotubes de carbone ne sont pas les seuls nanoémetteurs à présenter ce type de comportement de scintillement et de diffusion spectrale. Les boîtes quantiques colloïdales de semiconducteurs, par exemple, se comportent de façon similaire. Un moyen de diminuer l'impact de l'environnement sur ces objets est de synthétiser des systèmes cœur-coquille comme dans cet article [37] où l'on voit une grande diminution du scintillement de boîtes quantiques de semi-conducteur lors de l'ajout d'une voire plusieurs coquilles de silice et d'or.

En s'inspirant de ces différentes idées, l'équipe a trouvé un moyen d'atteindre l'objectif : un système cœur-coquille. Les nanotubes de carbone formeraient le cœur et un polymère la coquille. Pour arriver à ces fins, nous utilisons le savoir-faire de l'équipe et notamment la technique du "micelle-swelling" [41, 39]. Cette technique consiste à utiliser les micelles comme des nanoréacteurs. Le solvant sert de vecteur pour faire entrer les molécules d'intérêt à l'intérieur des micelles, en utilisant la sonication. Le prolongement de la sonication permet l'évaporation du solvant. La solution obtenue contient alors les nanotubes de carbone en micelles, avec les molécules adsorbées autour. On peut, en particulier, mettre des molécules que l'on peut dimériser ou polymériser. Il suffit alors de reproduire l'étape précédente en ajoutant cette fois des molécules pour amorcer cette réaction. C'est ce qui a été fait précédemment dans l'équipe, avec des porphyrines, polymérisées au sein de ces micelles [39]. Cette polymérisation était basée sur la formation de ponts disulfures. Nous allons utiliser cette technique pour former les systèmes cœur-coquille à base de nanotubes de carbone, en réalisant cette fois une polymérisation de type radicalaire.

Dans ce chapitre, nous allons décrire la synthèse de différentes structures cœur-coquille ainsi que leur caractérisations. Quelques perspectives de développement viendront conclure ce chapitre.

2.2 Synthèse de systèmes cœur-coquille

Dans cette partie, nous allons voir comment nous avons établi notre stratégie de synthèse des systèmes cœur-coquille, puis comment nous avons choisi la coquille et le cœur. Enfin, nous expliquerons comment se déroule la synthèse en elle-même et comment nous fabriquons les échantillons pour les différentes caractérisations et études après la synthèse.

2.2.1 Stratégie de synthèse

Historiquement, il existe deux principales façon de fonctionnaliser les nanotubes de carbone. La première est de créer des liaisons covalentes avec le nanotube de carbone. Le risque est de briser la conjugaison et donc le nuage d'électrons π, ce qui a pour conséquence de détruire les propriétés notamment de photoluminescence. La seconde façon est d'utiliser des interactions π avec les nanotubes de carbone, sans créer de liaison covalente. Mais cette interaction étant faible, les objets formés sont souvent peu stables.

Une autre possibilité a été proposée par l'équipe de Nakashima [42] en s'inspirant du travail de notre équipe : il s'agit de réticuler le polymère pour gagner en stabilité, sans créer de liaison covalente avec le nanotube de carbone.

Ils montrent en particulier que les polymères réticulés sont très stables grâce au comportement de "filet" autour des nanotubes de carbone. Ce résultat contraste avec l'utilisation d'un simple polymère (non réticulé) qui a tendance à ne pas demeurer autour du nanotube lors qu'il est en solution. Dans leur cas, le polymère utilisé est du poly(N-isopropylacrylamide). Pour obtenir un polymère réticulé autour d'un nanotube, il est nécessaire de faire la polymérisation directement autour du nanotube, en l'occurence dans des micelles. Cette polymérisation est radicalaire. D'après leur caractérisation, l'épaisseur de la coquille obtenue est de l'ordre du nanomètre. Leurs expériences de photoluminescence sur ensembles et d'autres caractérisations leur font conclure que leur coquille est très stable et meilleure que celles précédemment évoquées (fonctionnalisation covalente ou simple polymère non réticulé) et sans création de défauts.

Suite à cet article, avant mon arrivée, mon équipe s'est inspirée de ce papier pour réaliser une polymérisation radicalaire de polystyrène (PS) directement autour du nanotube de carbone. La figure 2.1 montre des spectres de microphotoluminescence à basse température pour des nanotubes nus et entourés de la simple coquille.

D'après leur travaux précédents, mes collaborateurs ont montré que les défauts présents dans les nanotubes de carbone augmentent la largeur du pied [43] de la bande de photoluminescence. Donc si des espèces radicalaires attaquent le nanotube (au lieu de polymériser) cette largeur sera plus grande après la synthèse. C'est bien ce qui est observé sur la figure 2.1. Ces résultats préliminaires ont mené mon équipe à la conclusion que des défauts étaient sans doute créés lors de cette polymérisation. Nous reparlerons plus en détails du lien entre largeur du pied de la bande et présence de défauts dans le chapitre suivant.

Les indices laissant penser à la création de défauts ont conduit l'équipe à changer de stratégie : synthétiser une double coquille au lieu d'une simple coquille.

La problématique de ma thèse est donc la suivante : parvenir à synthétiser des systèmes cœur-coquille avec une double coquille de polymère. La première coquille serait formée de polymère non réticulé : simple interaction π (ou π-stacking). La seconde serait formée d'un polymère réticulé, avec la technique de polymérisation radicalaire. Notre espoir est que la première coquille soit suffisante pour protéger le

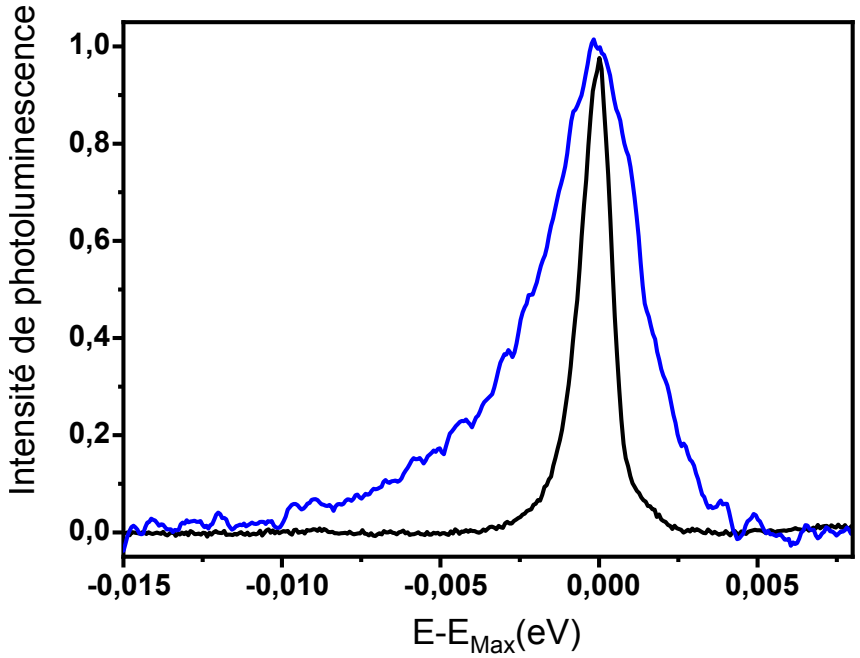

FIGURE 2.1 – Spectre de photoluminescence de nanotubes de carbone typiques de deux échantillons. En noir, spectre de nanotube de carbone de type ablation laser. En bleu, spectre de nanotube de carbone de type ablation laser avec une coquille de polystyrène polymérisé de façon radicalaire autour du nanotube.

nanotube des attaques de radicaux.

2.2.2 Choix du polymère

Dans le chapitre d'état de l'art, nous avons parlé des travaux de l'équipe de Stefan Strauf [32] qui montrait l'effet d'une matrice de PMMA sur la diffusion spectrale ainsi que le scintillement. Pourtant ce n'est pas ce polymère que nous avons choisi. Cette même équipe a en effet montré, dans un article de 2012 [34], que le polystyrène avait un effet passivant très important. En particulier, le phénomène de scintillement est moins important qu'avec le PMMA. Une grande différence entre les deux polymères est l'absence de polarité du polystyrène contrairement au PMMA. Dans les deux cas, ils ont travaillé avec des matrices. D'autres travaux, de collaborateurs du LPA, utilisent aussi le polystyrène en matrice [33]. Mais ils utilisent un autre polymère pour entourer les nanotubes avant de les mettre en matrice de polystyrène : le poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO). Le PFO est un polymère classique pour les nanotubes de carbone car il permet notamment de les disperser dans le totuène et donc de s'affranchir du surfactant (cause potentielle de scintillement et de diffusion spectrale). D'autre part, le PFO et ses dérivés ont été souvent utilisés pour sélectionner des chiralités données de nanotubes de carbone [44, 3].

Ces études bibliographiques et les expériences précédentes expliquent les choix que nous avons faits. Nous avons utilisé deux types de polymères pour la première coquille : le PFO et le polystyrène. Et nous avons procédé à une synthèse en deux principales étapes. La première est l'ajout d'un polymère qui s'enroule autour du nanotube de carbone, à l'intérieur de la micelle. Il s'agit d'une étape sans création de liaison covalente donc sans attaque possible sur le nanotube de carbone. La seule force mise en jeu est l'interaction π entre les noyaux aromatiques. La seconde étape est une étape de polymérisation radicalaire de styrène et de divinylbenzène autour du nanotube de carbone et de sa première coquille protectrice. Comme décrit précédemment, cette seconde coquille fait office de filet maintenant la première coquille autour du nanotube de carbone du fait de sa réticulation.

Nous avons donc utilisé deux polymères différents. Nous aurions pu en utiliser davantage, varier les associations première/deuxième coquille. Cependant ces expériences sont longues et coûteuses en nanotubes de carbone, c'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur ces deux types d'échantillons. Nous avons essayé d'exploiter un maximum ces échantillons pour en apprendre le plus possible mais un grand champ d'étude est ouvert par cette technique de synthèse.

2.2.3 Choix des nanotubes de carbone

Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, il existe différents types de nanotubes de carbone. Notre objectif, au cours de cette thèse, était de travailler sur des nanotubes de carbone de type ablation laser (L-SWNT), de diamètre assez

élevé (1,1-1,2 nm), présentant une photoluminescence dans les longueurs d'onde des télécommunications (1,55 µm). Mais ces nanotubes ne sont pas disponibles commercialement, nous les obtenons par des collaborations avec des équipes qui synthétisent les nanotubes. Ils sont donc peu abondants. L'étape d'optimisation de la synthèse impliquant un certain nombre d'essais, elle nécessite une matière première abondante. Nous avons donc décidé de travailler, dans un premier temps, sur des nanotubes de type HiPCO, disponibles commercialement.

Ces nanotubes de carbone de type HiPCO ont un diamètre plus faible (0,7 nm en moyenne [19]) que les nanotubes de type ablation laser et donc des domaines d'absorption et d'émission différents. L'intérêt des nanotubes de type HiPCO est qu'ils absorbent dans des longueurs d'onde plus courtes que la gamme d'absorption de l'eau (au dessus de 1400 nm). Cela permet de faire des études optiques sur des ensembles en solution aqueuse micellaire.

Lors de ce travail, nous avons donc mis au point la synthèse et la fabrication des échantillons avec des nanotubes de carbone de type HiPCO. Nous avons ensuite appliqué et adapté ces méthodes aux nanotubes de type ablation laser. Nous préciserons par la suite les différences de caractérisations entre les deux. En ce qui concerne la synthèse, quelques ajustements ont été faits selon le type de nanotubes, en particulier, le surfactant utilisé avec les nanotubes de type ablation laser est le cholate de sodium au lieu du SDS. Expérimentalement, la dispersion des nanotubes de carbone de type HiPCO dans le SDS et ceux de type ablation laser dans le SC semblent plus efficaces qu'une autre combinaison.

Lors des développements que nous présenterons dans la partie 4, nous parlerons du fait que le surfactant peut être un paramètre pour modifier la coquille et en particulier son épaisseur.

Nous avons décrit les raisons qui nous ont mené à cette stratégie de synthèse : les systèmes cœur-coquille avec une double coquille de polymère. Nous avons expliqué les choix des matières premières. Nous allons maintenant voir comment nous avons mis en place et optimisé la synthèse.

2.2.4 Description expérimentale de la synthèse

Je vais commencer par décrire le protocole expérimental de la synthèse des systèmes cœur-coquille. Dans un second temps, j'expliquerai ces étapes et à quoi elles servent.

Protocole expérimental

Dans un premier temps, les nanotubes de carbone sous forme solide sont dispersés dans une solution aqueuse avec 2% en masse de dodécylsulfate de sodium (SDS), par sonication par une sonde, dans un bain de glace. La durée typique de cette étape est de 1h30 à une puissance de 20W. Il suit une étape d'ultracentrifugation à 150 000 **g** pendant une heure, le surnageant est alors récupéré. Les nanotubes de carbone sont

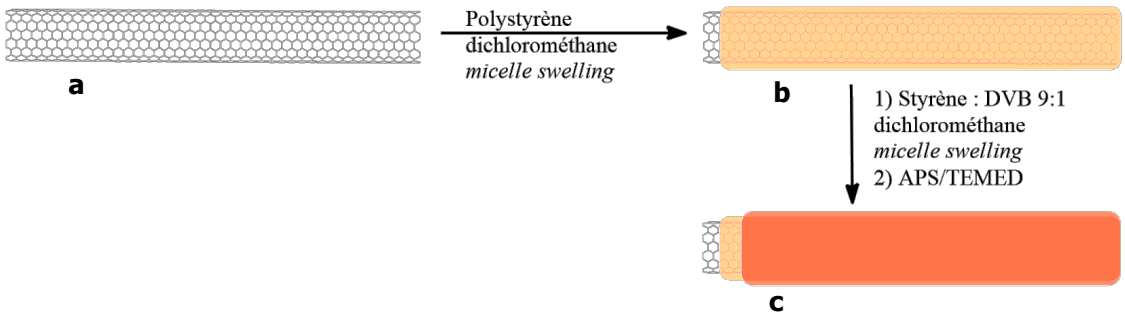

FIGURE 2.2 – Schéma de synthèse des systèmes cœur-coquille de type PS/PS. Nanotube de carbone nu (a), avec simple coquille de polystyrène (b), avec double coquille de polystyrène/polystyrène réticulé (c)

alors sous la forme (a) de la figure 2.2.

Nous préparons ensuite les solutions dont nous allons nous servir pour les coquilles. Nous commençons par purifier le divinylbenzène (DVB) en le filtrant sur une colonne de chromatographie d'alumine en éluant au dicholorométhane. Nous purifions du styrène par distillation sous atmosphère réduite, en éliminant le premier distillat (le plus volatil) et en récupérant le second. Nous préparons alors une solution styrène :divinylbenzène en proportions 9 :1 à 10% en masse dans le dichlorométhane. Nous préparons aussi une solution de polystyrène à 1mg/mL dans le dichlorométhane.

L'étape suivante est une étape de "micelle swelling". Nous ajoutons 100µL de la solution de polystyrène dans 4 mL de solution de nanotubes de carbone puis nous passons cette solution au bain à ultrasons dans un pilulier percé par une aiguille. L'étape de sonication dure le temps que la solution devienne limpide. Cette étape d'ajout de 100µL de polystyrène suivi de la sonication est faite trois fois de suite au cours de la synthèse. A la fin de cette étape, les nanotubes peuvent être représentés sous la forme (b) de la figure 2.2.

Deuxième étape de micelle swelling : nous ajoutons 100µL de la solution styrène :divinylbenzène à 10% dans la solution. Puis nous réitérons le passage au bain à ultrasons jusqu'à obtenir une solution claire. Nous ajoutons alors 30µL d'une solution fraîchement préparée de persulfate d'ammonium (APS) à 20% en masse dans l'eau et 4 gouttes de tétraméthyléthylènediamine (TEMED) pur dans la solution de nanotubes limpide.

Nous agitons ensuite cette solution à température ambiante durant 24 à 48h. Les nanotubes de carbone sont alors sous la forme (c) de la figure 2.2.

La solution ainsi obtenue est alors rincée sur un filtre en téflon (PTFE) avec de l'eau puis de l'éthanol, puis de l'acétone et enfin un peu de tétrahydrofurane (THF) fraîchement distillé.

Le papier filtre de PTFE recouvert de nanotubes fonctionnalisés est alors plongé dans du THF distillé et passé au bain à ultrasons. Les nanotubes se décrochent alors du filtre et sont dispersés en solution. Le filtre est enlevé. La solution obtenue sera celle étudiée par la suite.

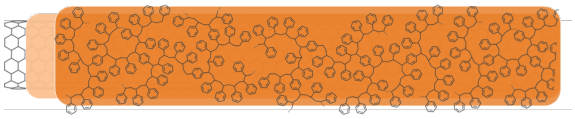

FIGURE 2.3 – Représentation schématique de la réticulation du polystyrène sur la deuxième coquille.

Explications des étapes de synthèse

Le SDS est un surfactant et il est mis en quantité suffisante pour dépasser la concentration micellaire critique. La solution aqueuse additionnée de SDS est donc une solution micellaire.

A la fin de la première étape, celle de la dispersion en solution micellaire des nanotubes de carbone puis centrifugation, nous considérons alors que les micelles en solution contiennent des nanotubes isolés, sont vides ou éventuellement contiennent de petits fagots.

Lors de l'ajout de polystyrène dans le dichlorométhane, cette solution organique entre dans les micelles puisqu'il s'agit d'un milieu hydrophobe. Ce polymère étant constitué de nombreux cycles aromatiques, il s'enroule spontanément autour du nanotube de carbone par interaction π, bien que cette interaction soit particulièrement faible dans le cas du polystyrène (par opposition au PFO par exemple). Il forme ainsi la première coquille (figure 2.2a). Le passage au bain à ultrasons lors des étapes de micelle swelling a pour objectif d'éliminer le solvant, en l'occurence le dichlorométhane. C'est la raison pour laquelle nous perçons le pilulier avec une aiguille : le gaz dégagé peut s'échapper et l'équilibre est déplacé vers l'élimination complète de dichlorométhane en solution. Le changement observé entre une solution trouble, blanchâtre et une solution limpide permet de suivre l'évaporation de ce solvant au cours de la sonication.

La deuxième étape de micelle-swelling est une étape où l'on fait rentrer des monomères dans les micelles, toujours avec le dichlorométhane comme solvant. Ces monomères sont le styrène et le divinylbenzène. L'APS et le TEMED ajoutés ensuite sont des initiateurs de radicaux : ils déclenchent la polymérisation. La particularité du polystyrène qui est ainsi synthétisé in situ, dans le nanoréacteur qu'est la micelle, c'est qu'il est réticulé. En effet, il n'y a pas seulement du styrène mais aussi du divinylbenzène qui possède deux sites fonctionnels. Le polystyrène ainsi formé ressemble donc un filet enroulé autour du nanotube et de la première coquille. Cette seconde coquille est plus résistante que la première aux étapes de rinçage grâce à cette réticulation. On peut voir une représentation de ce filet sur la figure 2.3.

Les différents solvants utilisés lors du rinçage ont des utilités différentes. L'eau permet d'éliminer le surfactant qui pourrait rester. L'éthanol permet d'enlever l'eau et les sous-produits : polymère non enroulé autour des nanotubes, reste des initateurs de radicaux (TEMED et APS). L'acétone et le THF permettent d'éliminer les restes

d'eau présents et de dissoudre le PS non enroulé ou pas fixé aux nanotubes de carbone afin de l'éliminer.

La dispersion dans le THF est possible pour ces systèmes cœur-coquille mais expérimentalement impossible pour les nanotubes nus ou les nanotubes avec une seule coquille de polymère. Ce simple fait est déjà un gros avantage des sysèmes cœur-coquille à base de nanotubes de carbone.

Par ailleurs, au cours de la synthèse décrite dans la première partie, 0,3 mg de polystyrène est ajouté lors de la première étape (qui va former la première coquille : voir figure 2.2b). Et environ 13 mg de monomères de polystyrène réticulé ont été ajoutés lors de la deuxième étape (pour former la seconde coquille : voir figure 2.2c). Autrement dit quarante fois moins de matière première a été ajoutée pour former la première coquille. L'encombrement de la première coquille peut rendre plus difficile la seconde étape de "micelle-swelling" (les monomères entreraient moins facilement dans les micelles) mais aussi l'étape de polymérisation, c'est pourquoi l'ajout de précurseurs à la deuxième coquille est si important.

Nous avons un second type de système cœur-coquille avec un autre polymère en guise de première coquille. Il s'agit du PFO. La synthèse est rigoureusement identique à l'exception d'une étape. Un seul ajout de 100µL de PFO dans le dichlorométhane est fait (au lieu de trois pour le polystyrène). Expérimentalement, nous avons constaté que les ajouts de PFO déstabilisaient les micelles, d'où cet ajout unique. Le reste de la synthèse est le même que pour le polystyrène.

La synthèse de nos principaux échantillons étant faite, il s'agit maintenant de voir comment nous les avons mis en forme pour les étudier.

2.2.5 Méthodes de dépôts

Les nanotubes de carbone ont tendance à s'agréger facilement. Cela peut être un obstacle à l'étude optique (inhibition de la luminescence), et aussi à d'autres caractérisations comme la microscopie à force atomique (AFM) : on ne peut alors plus estimer le diamètre des nanotubes de carbone. Pour préparer les échantillons, il est donc important de trouver une technique permettant une dispersion efficace pour les études en solution mais aussi lors des dépôts sur surface. Nous verrons dans la suite de cette thèse que la coquille isolant les nanotubes les uns des autres, même agrégés ils continuent d'émettre de la lumière. Mais il demeure crucial de parvenir à les disperser pour les études comparatives, la microscopie, etc.

La dispersion des nanotubes en solution s'avère assez simple. A la fin de la synthèse, on peut redisperser les systèmes cœur-coquille en solution aqueuse micellaire ou en solution organique (THF). La présence de la double coquille ne perturbe pas la redispersion en solution micellaire et permet la dispersion dans le THF (impossible sans coquille).

La première technique de dépôt sur surface que nous avons utilisée est appelée "méthode de la bulle". Elle a été développée par les chercheurs de mon équipe du



FIGURE 2.4 – Schéma d'un dispositif utilisé pour la méthode de la bulle. La bulle contient des nanotubes de carbone en micelles. Le substrat de silicium est collé sur le support que l'on fait descendre pour faire éclater la bulle.

CEA Saclay, le LICSEN (LEM au moment de ce travail). Cette technique consiste à utiliser la solution micellaire, susceptible de faire des bulles [45, 46]. On fait éclater une bulle sur la surface, le film se dépose alors avec les nanotubes en micelles dessus (voir figure 2.4). Le substrat est séché sur plaque chauffante à 50°C pendant 5mn puis rincé à l'eau et à nouveau séché à 50°C pendant 5mn. L'étape de rinçage à l'eau a pour objectif d'éliminer au maximum les surfactants déposés sur la surface avec les nanotubes de carbone et le chauffage sert à éliminer l'eau. J'ai essayé de nombreuses fois la méthode de la bulle avec mes échantillons. Malheureusement, je n'obtenais pas de bons résultats. En microscopie AFM, comme la figure 2.5 le montre, des traces claires sont visibles un peu partout. Il s'agit a priori de surfactant non lavé. Les nanotubes de carbone sont très agrégés. Ils se déposent principalement le long des traces de séchage que la bulle a laissé en éclatant. J'ai fait varier de nombreux paramètres de cette méthode : dépôt avec une pipette pasteur, ou avec le dispositif présenté en figure 2.4, en faisant varier le temps entre la formation de la bulle et le moment où elle éclate (épaisseur de film), en changeant la concentration en surfactant, sans succès. Les caractérisations de type microscopie AFM sont longues à faire et donc la multiplication des tentatives a du être limitée.

J'ai alors tenté une autre technique. L'un des intérêts de mes échantillons, c'est qu'ils peuvent être dispersés dans le THF. J'ai utilisé du THF fraîchement distillé sur place. Une goutte de systèmes cœur-coquille dans le THF est déposée sur le susbtrat et est ensuite soufflée avec de l'air comprimé. Le THF s'évapore à 66°C, il est donc beaucoup plus volatile que l'eau et facile à éliminer du substrat. Après le séchage au pistolet à air comprimé, le substrat est simplement placé sur une

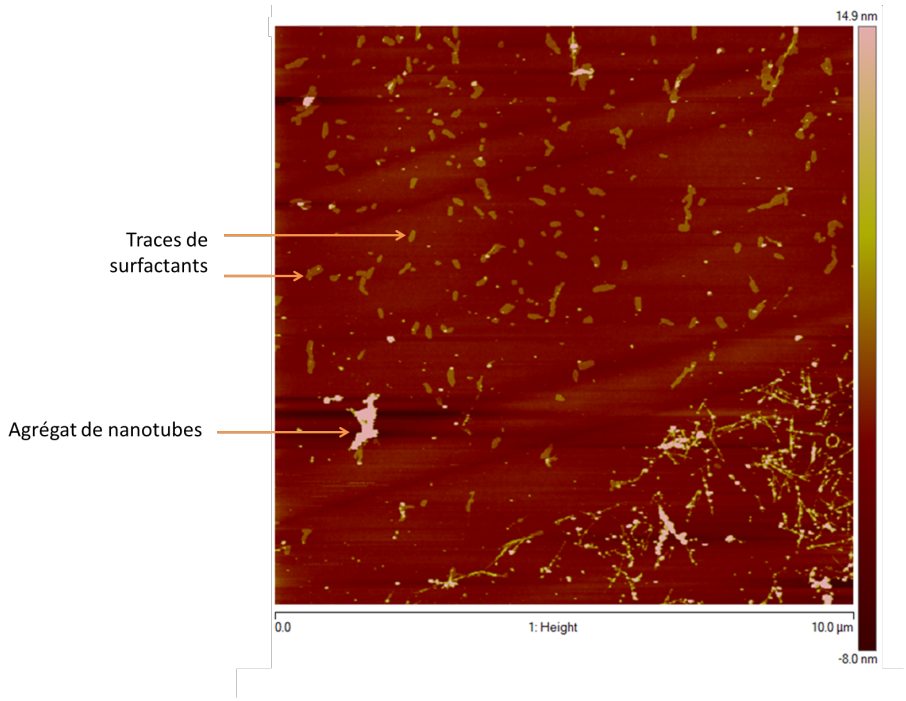

FIGURE 2.5 – Image obtenue par AFM de nanotubes de carbone de type HiPCO avec double coquille PS/PS. Dépôt effectué avec la méthode de la bulle.

plaque chauffante à 50°C pendant une dizaine de minutes. Dès les premiers essais, des résultats intéressants ont été obtenus, il était notamment possible d'observer facilement des nanotubes de carbone individuels donc une faible agrégation. La concentration et l'agrégation après dépôt dépend directement de celles dans la solution de départ. Il est donc possible de choisir la concentration et cela nous a été très utile pour les expériences en optique par la suite.

Outre son efficacité, cette technique de la goutte séchée présente de nombreux avantages. Elle est particulièrement facile à mettre en œuvre. Elle permet de s'affranchir de toute présence de surfactant et d'eau qui pourrait nuire aux études suivantes. Elle permet d'éviter l'agrégation y compris post-dépôt car tout le solvant a été éliminé par séchage et chauffage.

Nous avons utilisé différents substrats selon les utilisations que nous voulions en faire. Nous avons beaucoup utilisé de substrats de silicium, pour l'AFM et le MEB. Ils étaient nettoyé par traitement avec une solution piranha (H_2SO_4 98%/H_2O_2 30%, 3/1) rincés et séchés avant le dépôt. Ces substrats étaient découpés en carrés de 1cm^2 et très faciles à utiliser : une pince permet de faire le dépôt par goutte séchée sans difficulté. Nous avons aussi utilisé des lentilles à immersion solide (SIL). Ces demi-sphères à fort indice optique que l'on utilise pour les études de photoluminescence ont un diamètre de 4mm. Les dépôts sur celles-ci étaient un peu plus techniques que pour le silicium mais grâce à la technique de la goutte séchée, nous avons pu les mettre en œuvre.

Nous avons expérimenté deux techniques de dépôts différentes dont l'une beaucoup plus simple et efficace dans notre cas. Cette méthode est permise par la dispersion possible des systèmes cœur-coquille dans un solvant organique volatil tel que le THF.

2.2.6 Conclusion sur la partie synthèse

Dans cette partie, nous avons vu comment se déroulait la synthèse de systèmes cœur-coquille. Nous avons procédé en deux étapes principales afin de réaliser une double coquille. Cette double coquille nous permet d'éviter de créer des défauts dans la structure des nanotubes de carbone. Nous avons utilisé différents polymères pour ces synthèses afin de créer deux combinaisons de coquille : PFO/PS et PS/PS. Ces polymères ont été choisis pour leurs propriétés connues dans la littérature : ils isolent efficacement de l'environnement, réduisant le scintillement et la diffusion spectrale et sont adaptés aux nanotubes de carbone. Nous verrons au chapitre 3 si ces propriétés se confirment dans une configuration en coquille plutôt qu'en matrice.

Nous avons aussi utilisés deux types de nanotubes différents : type HiPCO et type ablation laser, l'un pour l'optimisation de la synthèse ainsi que les caractérisations associées et l'autre pour l'optique à l'échelle de l'objet individuel.

Enfin, nous avons vu que la coquille permettait de disperser les nanotubes dans le THF ce qui permet un dépôt facile sur subtsrat.

Mais comment être sûrs que nous avons bien obtenu, comme prévu, une double coquille ? Comment savoir s'il y a du polymère, s'il y a bien du polystyrène réticulé, etc. ? Nous allons présenter les techniques de caractérisations dans la partie suivante.

2.3 Caractérisations

2.3.1 Caractérisation structurelle

Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Lorsque le dépôt est fait sur un substrat de silicium, il est observable par microscopie électronique à balayage (MEB) puisque le silicium est dopé de façon à être conducteur. Sur la figure 2.7, nous voyons deux images présentant une zone de dépôt dense de nanotubes de carbone de type HiPCO sans (a) et avec (b) une double coquille PS/PS (représentation sur la figure2.6c).

Les images MEB permettent de vérifier la présence de nanotubes de carbone déposés. Cela nous a été très utile par exemple lors des essais de méthodes de dépôt. L'intérêt de cette technique de microscopie est qu'elle est assez rapide. En revanche, elle ne permet pas d'être formel sur la présence ou non de polymère. Et encore moins sur l'épaisseur de polymère autour des nanotubes ni de l'homogénéité de la coquille. Des yeux avisés verront que les nanotubes de carbone sont différents en

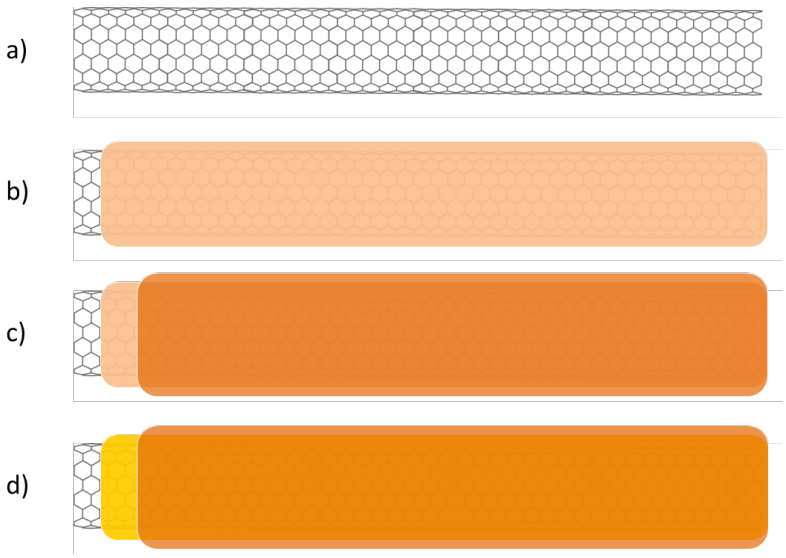

FIGURE 2.6 – Représentation schématique des différents échantillons : nanotubes de carbone nus (a), avec un coquille de polystyrène (b), avec double coquille PS/PS (c), avec double coquille PFO/PS (d).

cas de présence ou non de polymère mais rien de quantifiable n'est possible. C'est pourquoi la principale technique de microscopie que nous avons utilisées est l'AFM.

Microscopie à force atomique

Sur l'image AFM de la figure 2.8a), des nanotubes de carbone de type ablation laser avec double coquille PS/PS sont bien séparés. Ils sont déposés de manière homogène, ce qui permet d'en trouver sur toute la surface du substrat avec une densité comparable. Le fond, qui correspond au substrat, est propre : assez peu de boules de polymère seules. Comme le dépôt a été fait avec la technique de la goutte de THF séchée, il n'y a pas de traces de surfactant au contraire de l'image AFM 2.5 obtenue avec la méthode de la bulle éclatée. En ce qui concerne, l'image AFM de la figure 2.8b), la densité de nanotubes de type ablation laser avec double coquille PFO/PS est plus faible. Là encore les nanotubes sont bien séparés. A la différence de l'échantillon PS/PS, celui-ci présente des nanotubes de carbone qui semblent moins homogènes et des boules de polymère un peu partout sur la surface de l'échantillon. Personnellement, je pense qu'il s'agit du PFO. En effet, le PFO a une couleur jaune très vive et il colore les solutions. Celle dans le THF était très colorée, malgré les lavages, je pense donc que du PFO se trouvait encore en solution. Les tâches visibles sur toute l'image peuvent donc être de petits amas de PFO.

Il est possible de faire deux types d'étude différents : étude statistique du diamètre des nanotubes de carbone et étude de la densité des dépôts pour étude en microphotoluminescence. En effet, lorsque d'un travail sur la photoluminescence d'objets uniques, étant donné que la tâche laser est du même ordre de taille qu'un

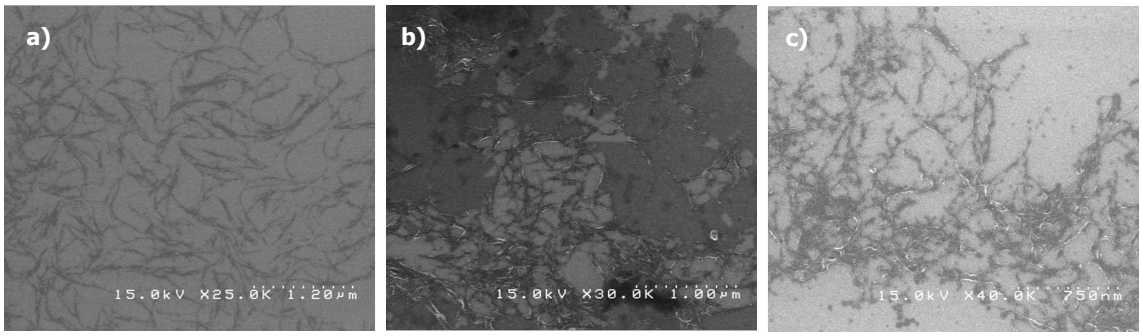

FIGURE 2.7 – Image au MEB de nanotubes de carbone de type HiPCO nus (a) (figure 2.6a), avec simple coquille PS (b) (figure 2.6b), et avec double coquille PS/PS (c) (figure 2.6c), déposés sur silicium.

nanotube de carbone, il est nécessaire d'avoir une grande densité de nanotubes de carbone pour en trouver : le dépôt de l'image 2.8a) a une densité un peu faible pour l'optique. En revanche, pour l'étude statistique il est nécessaire que les nanotubes de carbone soient bien séparés les uns des autres et donc le dépôt de l'image 2.8b) est tout à fait adapté.

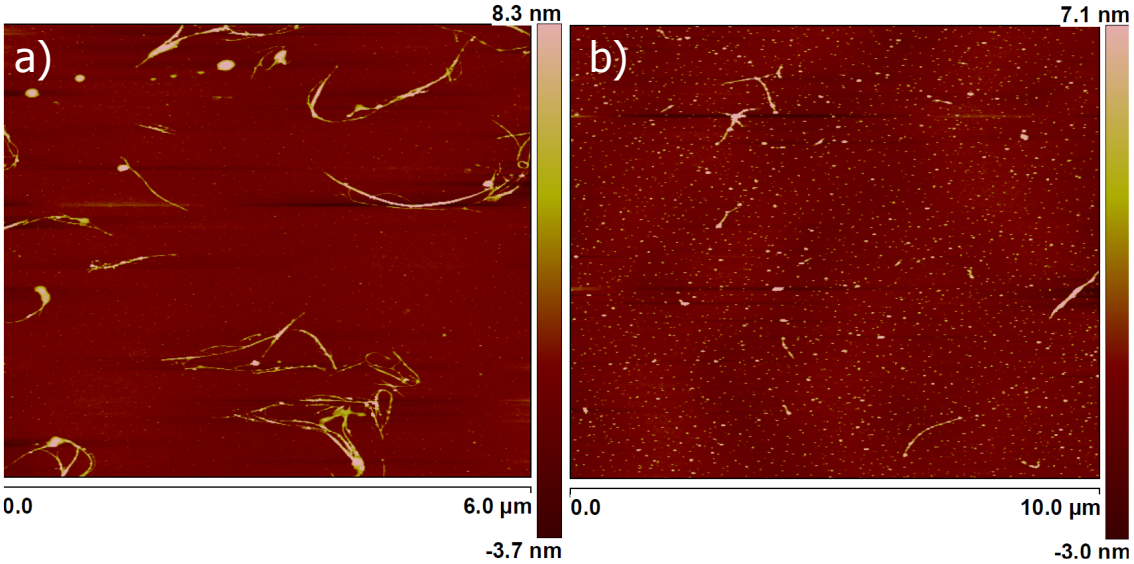

FIGURE 2.8 – Image obtenue par AFM de nanotubes de carbone de type ablation laser déposés sur silicium avec a) double coquille PS/PS (figure 2.6c) et b) double coquille PFO/PS (figure 2.6d).

En ce qui concerne la statistique, il s'agit d'étudier la hauteur, qui correspond au diamètre, tout le long du nanotube afin de connaître le diamètre moyen et l'homogénéité de la coquille. J'ai fait cette étude statistique sur les différents échantillons. Un résumé de cette étude statistique se trouve sous forme d'histogrammes sur la figure 2.10. Pour obtenir ces histogrammes, j'ai étudié un grand nombre d'images AFM.

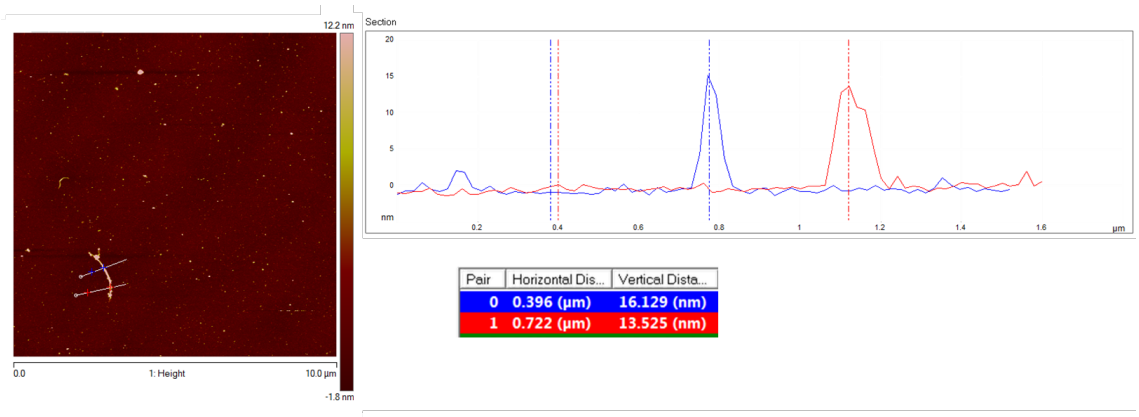

FIGURE 2.9 – Image à obtenue par AFM d'un nanotube de carbone de type ablation laser avec une double coquille PS/PS. Découpe à deux endroits du nanotube de carbone. Evaluation du diamètre au niveau de ces coupes.

Dans un premier temps, j'ai appliqué une fonction "flatten" qui enlève à chaque ligne un polynôme moyen d'ordre 3, afin d'obtenir des images présentées : le substrat étant plat, il faut retrouver cette planéité avant de faire des mesures. J'ai ensuite, pour chaque nanotube bien isolé, procédé à des coupes perpendiculaires au nanotube. Cette procédure est montrée sur la figure 2.9. Deux coupes sont faites sur cette figure 2.9, à deux endroits du nanotube de carbone. D'après les mesures, l'épaisseur est de 16 nm au niveau de la coupe bleu et de 13,5 nm au niveau de la coupe rouge. Lors de mon étude statistique, j'ai fait entre dix et trente coupes par nanotube de carbone, en fonction de leur longueur. Le plus grand nombre de nanotubes de carbone a été étudié par cette méthode pour chaque échantillon. Cette procédure étant très longue et limitée par la qualité des échantillons, la statistique n'est pas très grande mais suffisante pour voir se dessiner des tendances.

Etude statistique AFM au cours de la synthèse

Dans un premier temps, comme précisé précédemment, nous avons étudié les nanotubes de type HiPCO (haut de la figure 2.10). Une fois que la synthèse et la méthode de dépôt nous ont paru convaincantes, nous avons comparé trois échantillons dans les mêmes conditions. Il s'agit de trois stades représentés sur la figure 2.6 : des nanotubes de carbone nus 2.6a), des nanotubes de carbone avec la première couche de polystyrène 2.6b) et des nanotubes avec double coquille PS/PS 2.6c). Dans les trois cas, les nanotubes initialement dispersés en solution aqueuse micellaire sont rincés sur un filtre en PTFE puis lavés à l'eau, à l'éthanol, à l'acétone puis au THF fraîchement distillé au laboratoire. Ils sont ensuite redispersés dans le THF distillé. Les dépôts sont faits très rapidement après un passage de la solution au bain à ultrasons afin que les solutions soient le mieux dispersées possibles.

Les histogrammes de la figure 2.10 montrent que les nanotubes de carbone dépourvus de coquille, présentent une distribution en diamètres très large : de 2 à 10

nm. Nous observons le même type d'histogramme pour les nanotubes de carbone avec une seule coquille avec une distribution en diamètre allant de 3 à 18 nm. En revanche, en ce qui concerne les nanotubes de carbone avec une double coquille, nous observons une distribution plus gaussienne centrée autour de 3 ou 4 nm.

Les nanotubes de carbone de type HiPCO ont un diamètre moyen de l'ordre de 0,7 nm. Dans le cas nanotubes nus, nous pouvons en déduire qu'il s'agit en fait de fagots de nanotubes de carbone que nous n'avons pas réussi à disperser correctement dans le THF. De même, dans le cas des nanotubes de carbone avec une simple coquille de polystyrène, nous pouvons penser qu'une bonne partie des nanotubes de carbone sont en fagots. Ces observations sont cohérentes avec celles à l'oeil nu qui montrent la floculation de la solution. Les nanotubes de carbone sans coquille ne se dispersent pas ou très mal dans le THF, ceux avec une simple coquille se dispersent mais se réagrègent en quelques secondes (solution claire puis flocons noirs, observations à l'oeil nu) et ceux avec une double coquille présentent une solution bien dispersée qui ne se réagrège pas. Expérimentalement, les nanotubes de carbone avec double coquille PS/PS se réagrègent en quelques heures ou quelques jours selon les échantillons. Mais ils se redispersent au bout de quelques secondes au bain à ultrasons alors que les autres échantillons ne se redispersent pas. Cela rend les échantillons double coquille PS/PS utilisables sur quelques mois.

En ce qui concerne les nanotubes de carbone avec double coquille de PS/PS, l'histogramme nous fait plutôt penser à une coquille qu'à une agrégation des nanotubes. Et cela est confirmé par les observations détaillées ci-avant. Avec une gaussienne centrée à 3-4 nm, en retranchant 0,7 nm puis en divisant par deux (deux épaisseurs de coquille sur une coupe diamétrale de nanotube), cela correspondrait à une épaisseur de coquille de l'ordre de 1 à 2 nm.

Notre analyse de ces résultats est la suivante : les nanotubes de carbone nus ont tendance à s'agréger par interaction π car ils ont peu d'affinité avec le solvant. Ils forment donc des fagots, dans la solution ou lors du dépôts. Ces fagots comptent plus ou moins de nanotubes, ce qui expliquent la largeur de la dispersion en taille. Lors du lavage des nanotubes de carbone sur filtre en PTFE, la première coquille de polystyrène, elle aussi en simple interaction π avec les nanotubes de carbone a tendance à être enlevée et éliminée dans le filtrat. Les nanotubes dispersés alors dans le THF sont alors principalement nus, même s'il n'est pas possible d'estimer la quantité de polymère qui reste ou non sur les nanotubes. Ils ont donc un comportement similaire avec ceux qui n'ont jamais vu de polymère. Cela explique cette distribution très large sur l'histogramme. En revanche, la seconde coquille de polystyrène réticulé permet un maintien de la première autour des nanotubes de carbone, cela rend la double coquille plus résistante au lavage et à la dispersion dans le THF et évite l'agrégation. D'autre part, une agrégation par interaction π serait possible entre nanotubes de carbone avec coquille puisque le polystyrène présente de nombreux noyaux aromatiques. Mais il semble que l'affinité avec le THF soit plus forte et permette la dispersion des nanotubes avec double coquille en solution organique. Il

est donc possible d'assimiler la taille des objets trouvés à des nanotubes de carbone isolés, dans une coquille PS/PS.

Il y a donc plusieurs points importants qui émanent de l'étude statistique des différents stade de la synthèse sur des nanotubes de carbone de type HiPCO. Les deux étapes de synthèse sont importantes puisque si nous nous arrêtons à la première, cela ne fonctionne pas : pas de dispersion possible dans le THF et AFM comparable aux nanotubes de carbone nus. Lorsque le polymère réticulé n'est pas ajouté, la première coquille n'est pas stable et est éliminée. Cette double coquille permet la dispersion des nanotubes de carbone en solution organique, dans un solvant usuel : le THF. Au delà des aspects optiques qui font partie des enjeux de cette thèse et que nous étudierons par la suite, cette dispersion peut avoir une grande importance en physicochimie des nanotubes de carbone : la dispersion de nanotubes en solvant organique en permet une manipulation plus facile.

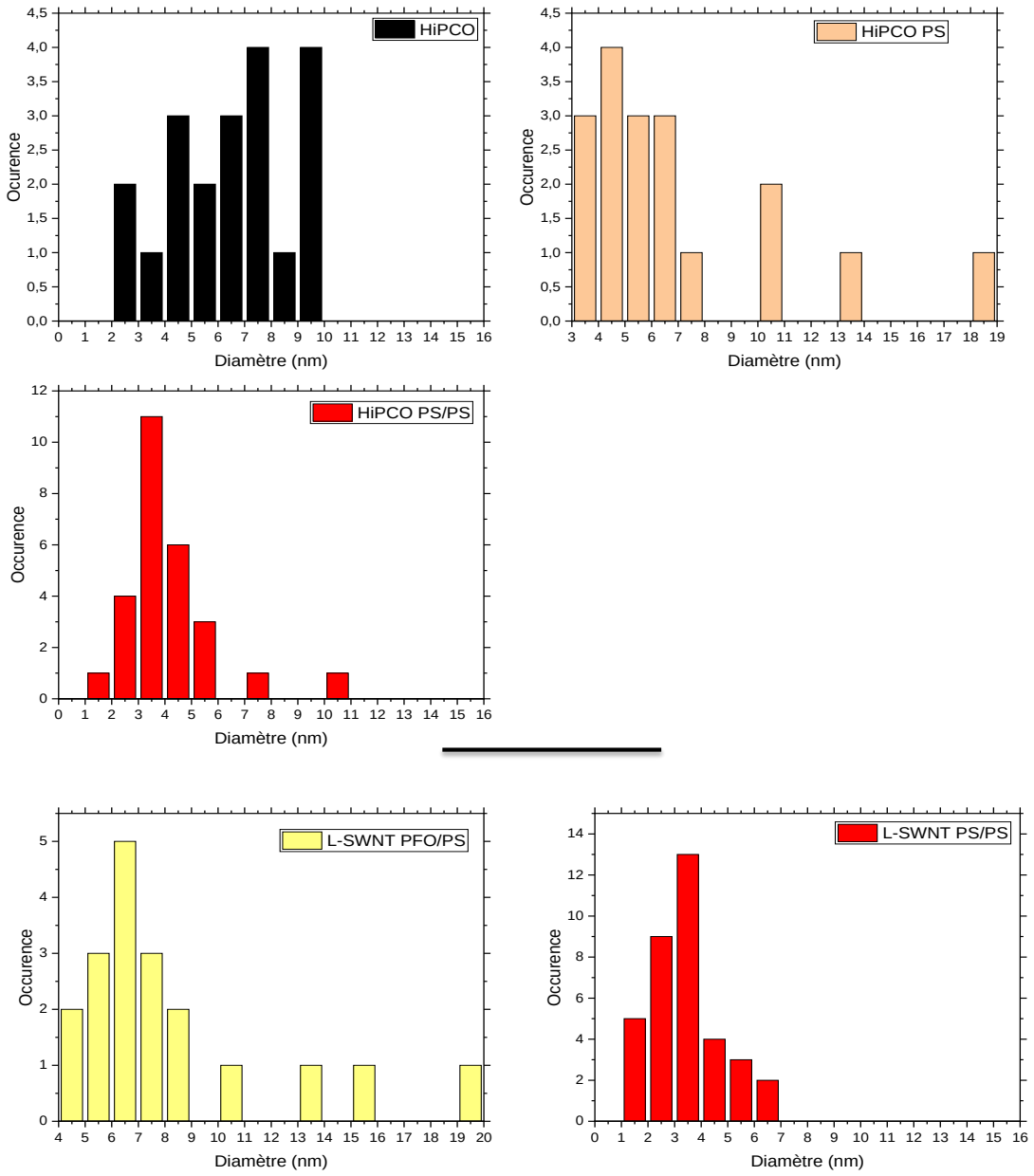

FIGURE 2.10 – Histogrammes représentant le diamètre médian des nanotubes de carbone des différents échantillons, déposés sur silicium et estimés par AFM.

Etude statistique AFM sur deux types de coquille

Abordons maintenant la deuxième partie de cette étude statistique : celle menée sur les nanotubes de carbone de type ablation laser. Ici, la comparaison a été faite entre les deux polymères utilisés pour la première coquille : le PFO et le polystyrène. Dans les deux cas, une deuxième coquille de polystyrène réticulé a été ajoutée (figures 2.6c et2.6d). Sur les images AFM de la figure 2.8, typiques de celles rencontrées, une première différence importante entre les deux échantillons est remarquable. L'homogénéité de la coquille est plutôt bonne pour la double coquille PS/PS alors qu'elle l'est beaucoup moins pour la PFO/PS. Globalement, les deux échantillons se ressemblent : même ordre de grandeur de diamètre le long des nanotubes mais avec, en plus, des boules de polymère parfois très grosses réparties le long des nanotubes PFO/PS. Cela peut se voir sur les histogrammes de la figure 2.10. Il y a un décalage vers les plus grands diamètres pour l'échantillon PFO/PS (gaussienne centrée vers 6 ou 7 nm) par rapport à celui PS/PS (gaussienne centrée vers 3 ou 4 nm) et quelques nanotubes avec un diamètre médian beaucoup plus grands dûs à de gros amas de polymère sur ces nanotubes.

Dans les deux cas, la dispersion dans le THF est possible. En utilisant le même calcul que dans la partie précédente, l'épaisseur de la coquille pour l'échantillon PS/PS est de l'ordre de 1 nm et de l'ordre de 2 ou 3 nm pour l'échantillon PFO/PS.

Quel que soit le type de nanotube de carbone, dans tous les échantillons avec une double coquille, nous n'avons pas trouvé d'objets nus ni partiellement nus, lors de l'étude par AFM. Même lorsque la coquille n'est pas homogène, la couverture n'est jamais nulle. Cette observation est rassurante pour la suite, notamment pour les études optiques à l'échelle de l'objet unique.

Conclusion

Grâce à ces études structurelles par microscopie, nous avons donc pu vérifier la présence de nanotubes de carbone sur nos dépôts ainsi que la présence de polymère sur ces nanotubes. Nous avons aussi pu estimer l'épaisseur et l'homogénéité de la coquille qui varient selon les échantillons.

Nous avons, en outre, montré la possibilité de disperser des nanotubes de carbone avec double coquille dans un solvant organique.

La présence d'une coquille de polymère étant assurée, il nous faut maintenant vérifier qu'il y a bien une double coquille autour des nanotubes de carbone.

2.3.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une autre technique de caractérisation que nous avons utilisée. Il s'agit de peser une certaine quantité d'échantillon de l'ordre du milligramme puis de chauffer l'échantillon sous atmosphère inerte (diazote). La masse est mesurée tout au long du chauffage pour donner une courbe telle que sur la

figure 2.11. Sur ces courbes, on peut déterminer les températures de dégradation des différents composés étudiés.

De manière à réaliser cette analyse, il a fallu refaire une synthèse dans des quantités dix fois supérieures à celles habituelles. En effet, lors des caractérisations par miscroscopie comme dans la partie précédente ou pour les expériences de microphotoluminescence, l'étude se fait sur des nanotubes de carbone uniques et il suffit de quelques gouttes peu concentrées de chaque échantillon. En revanche, pour une analyse thermogravimétrique, une masse de près d'un milligramme est nécessaire. Nous avons donc mené cette expérience uniquement sur les nanotubes de carbone de type HiPCO, plus disponibles que les nanotubes de type ablation laser pour lesquels la matière première manquait.

Sur la figure 2.11, on peut voir que la masse des nanotubes de carbone de départ varie très peu au court du chauffage. La masse perdue (4%) est sans doute celle de molécules adsorbées sur les nanotubes de carbone, notamment de l'eau. Les nanotubes de carbone ne sont pas brûlés dans cette gamme de température : leur dégradation se fait à beaucoup plus haute température (au delà de 900°C).

La courbe bleue de la figure 2.11 représente la perte de masse de polystyrène au cours du chauffage. Cette dernière est réduite à zéro avec une température de dégradation autour de 400°C. Nous observons un seul palier lors de cette dégradation, le polystyrène utilisé lors des synthèse apparaît donc relativement pur.

La masse de l'échantillon de nanotubes de carbone avec une seule coquille de polystyrène (figure 2.6b) repérésentée en orange sur la figure 2.11 présente aussi un palier autour de 400°C mais seulement jusqu'à 80% de la masse initiale. Du polystyrène est donc bien présent autour des nanotubes de carbone. Sur l'image par AFM de la figure 2.12, des boules blanches de grande taille (19,5 nm pour celle coupée sur la figure 2.12) sont réparties, sur et autour des nanotubes de carbone. D'autre part, les nanotubes de carbone ne semblent pas toujours couverts ou pas totalement par le polystyrène (diamètre proche de celui de nanotube nu : 1,1 nm). Le polystyrène n'a donc pas été totalement filtré par les différents solvants et il demeure libre, sans entourer les nanotubes. Cela expliquerait ce palier dans l'analyse thermogravimétrique. Personnellement, je pense que les lavages ont été bien réalisés. Mais lorsque les nanotubes avec le reste de polystyrène autour sont dispersés dans le THF, le polystyrène se défait peu à peu. Cela explique les boules constatées et l'agrégation qui suit l'apparition de nanotubes nus.

La courbe rouge sur la figure 2.11, représentant la perte de masse de l'échantillon de nanotubes de carbone avec double coquille de polystyrène, présente, quant à lui, deux paliers successifs : l'un de 100 à 70% vers 400°C, comme les précédents, et le second de 70 à 60% vers 550°C. Lorsque le polystyrène est réticulé, il se dégrade en deux temps. Principalement comme le polystyrène linéaire puisqu'il s'agit des mêmes liaisons à briser mais aussi à plus haute température. Des mécanismes de ces dégradations sont proposés dans la littérature [47]. Une hypothèse est que le

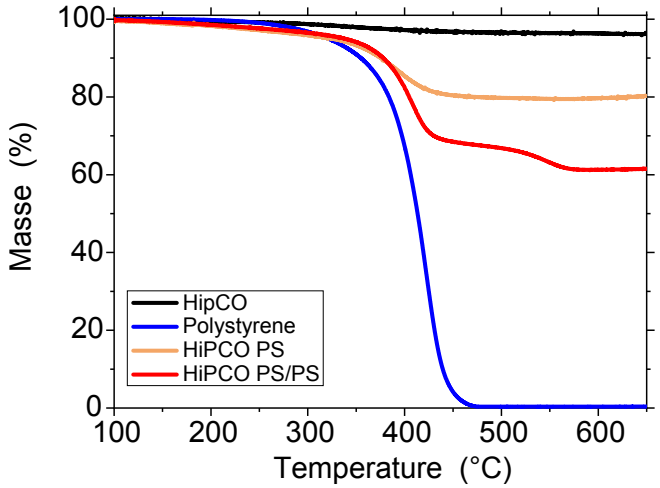

FIGURE 2.11 – Analyse thermogravimétrique de : nanotubes de carbone nus (noir), polystyrène (bleu), nanotube avec une seule coquille de polystyrène (blond), nanotubes de carbone avec une double coquille PS/PS (rouge).

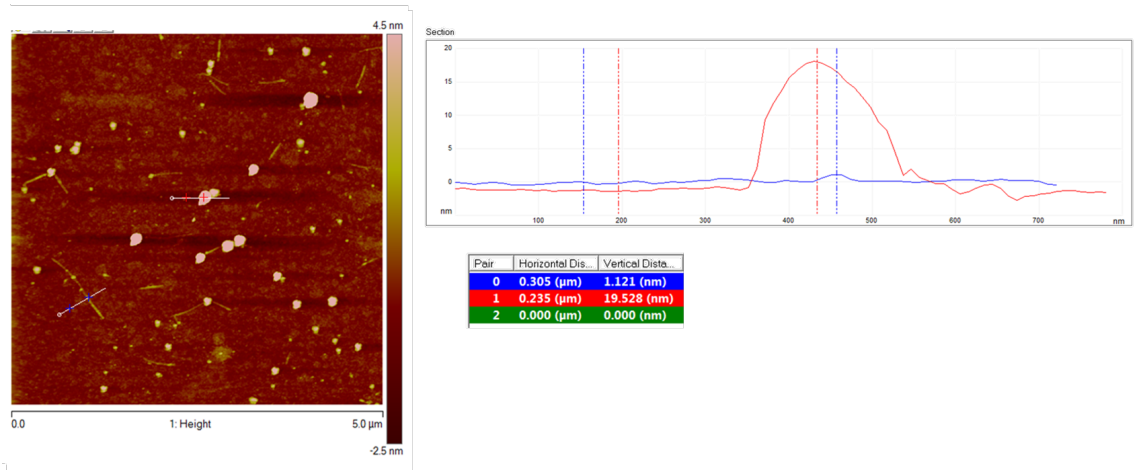

FIGURE 2.12 – Image obtenue par AFM de nanotube de carbone de type ablation laser avec une simple coquille de PS. Découpe d'un nanotube de carbone et découpe d'une boule de polymère.

fait d'être réticulé, donc avec davantage de liaisons avec les noyaux aromatiques, permet la formation de sous-produits de dégradation plus stables car conjugués. Cette stabilité explique le fait qu'une deuxième température de dégradation soit observée. Une autre hypothèse proposée est que des réseaux de liaisons forment des cages avec plusieurs liaisons à briser en même temps pour libérer des monomères : un phénomène qui nécessite lui aussi davantage d'énergie que pour le polystyrène linéaire. Cette courbe rouge sur la figure 2.11 nous permet donc de conclure que la seconde coquille attendue, réticulée, est bien présente. Il n'est pas possible de distinguer les deux coquilles à l'aide de cette technique.

Il est donc possible de poursuivre notre étude avec l'hypothèse de deux coquilles successives : l'une en polystyrène linéaire et la seconde avec du polystyrène réticulé.

2.3.3 Absorption et photoluminescence

Maintenant que nous sommes convaincus que notre synthèse de systèmes cœur-coquille a fonctionné, nous voulons vérifier que l'émission de nos objets n'a pas été inhibée par la coquille ou par une des étapes de la synthèse. Pour cela, nous avons utilisé à nouveau les échantillons de nanotubes de carbone de type HiPCO car leur domaine d'absorption et d'émission permet des expériences d'optique sur des ensembles d'objets en solution et à température ambiante.

Etude de l'absorption

Dans un premier temps, nous avons voulu comparer l'absorption avant et après la synthèse. La figure 2.13 montre des spectres acquis à l'aide d'un spectrophotomètre commercial. Dans les cuves de quartz utilisées, il y a une solution micellaire aqueuse de nanotubes de carbone au début et à la fin de la synthèse. Autrement dit, il s'agit précisément de la même concentration en nanotubes de carbone mais la solution finale (avec la double coquille) a subi toutes les étapes et donc contient des sous-produits et des réactifs. Dans la zone au delà de 1100 nm qui correspond aux transitions S_{11}, les bandes avec ou sans polystyrène sont séparées de 10 à 25 nm. Pour le reste du spectre, moins de 5 nm séparent les bandes des deux échantillons. A part ces légères modifications, les spectres sont très sembables. Il est possible d'attribuer ces décalages à un changement d'environnement diélectrique ou aux contraintes mécaniques dues à la coquille.

Nous pouvons également vérifier que le polystyrène, sous cette forme n'aborbe pas dans cette gamme de longueur d'onde.

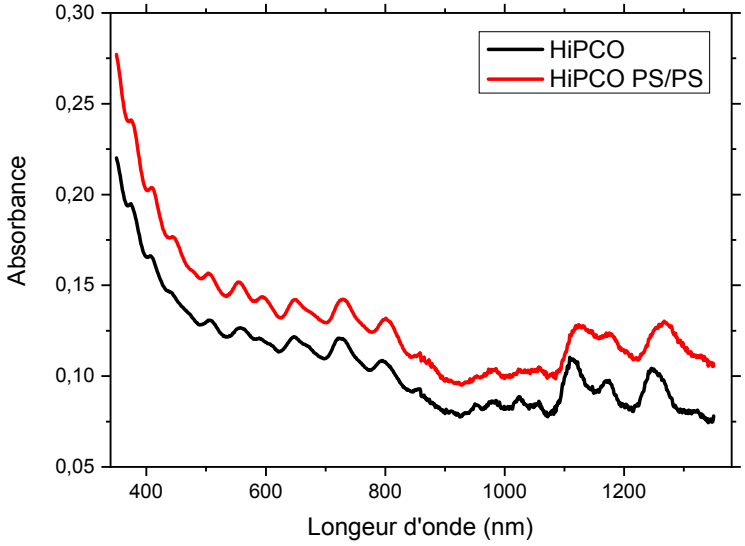

FIGURE 2.13 – Spectre d'absorption en solution micellaire (SDS) de nanotubes de carbone nus (noir) et avec une double coquille (rouge)

Etude de la photoluminescence

Ensuite, nous avons étudié la photoluminescence de ces échantillons en traçant des cartes d'excitation de photoluminescence (PLE), en figure 2.14. Pour tracer ce type de cartes, la longueur d'onde d'excitation varie (ici de 400 à 750 nm) avec un pas de 10 nm. Pour chacune de ces longueurs d'onde d'excitation, un spectre d'émission est acquis. Sur ces cartes, la longueur d'émission est en abscisse, celle d'excitation est en ordonnée. La couleur donne l'intensité d'émission. Chaque résonance visible sur les cartes est associée à une chiralité donnée : un couple longueur d'onde d'émission (S_{11}), longueur d'onde d'excitation (S_{22}) est relié à une chiralité (tables [10, 1]).

Les deux cartes ont quelques points communs : les résonances visibles pour les nanotubes de départ se retrouvent bien sur la carte des nanotubes avec double coquille. Mais de nombreuses résonances apparaissent après synthèse notamment dans les longueurs d'onde d'émission au delà de 1100 nm. En ce qui concerne la position des résonances, des décalages sont observés. La résolution est de plus de 10 nm en excitation et d'environ 5 nm en émission. Les décalages en excitation sont en dessous de la résolution, les décalages en émission sont entre 2 et 7 nm comme relevé dans le tableau 2.1.

Lors de l'étude de la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, les décalages de raies sont fréquents et flagrants. La présence de porphyrine, par exemple, décale la longueur d'onde d'émission d'environ 20 nm vers les grandes longueurs d'onde. [6]. Dans le cas des nanotubes avec double coquille, les décalages sont plus faibles mais néanmoins présents et peuvent peut-être s'expliquer par le changement d'environnement diélectrique et les contraintes mécaniques.

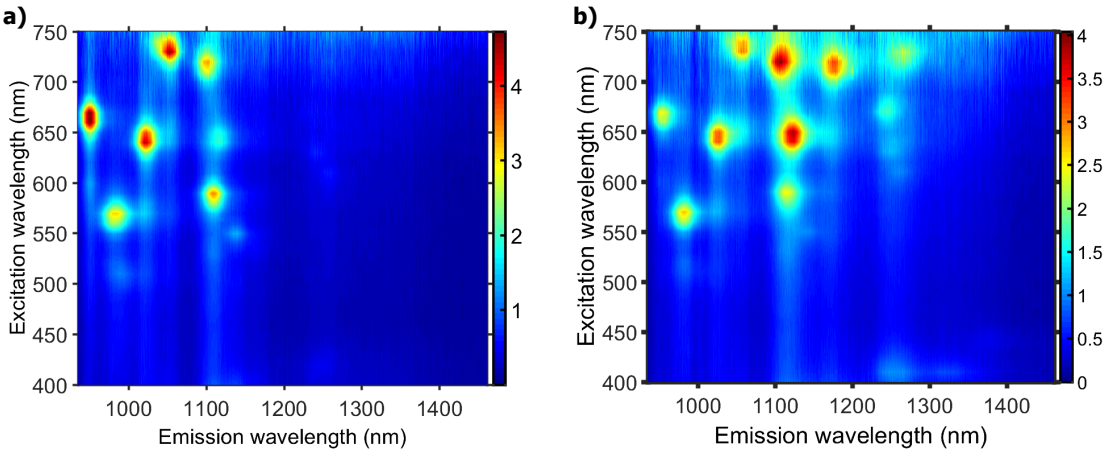

FIGURE 2.14 – Carte d'excitation de photoluminescence (PLE) de nanotubes de type HiPCO : en solution micellaire (a), avec double coquille PS/PS en solution micellaire, à la fin de la synthèse (b).

Il est étonnant de voir que la double coquille de polystyrène augmenterait la luminescence de certains types de nanotubes, ceux qui émettent vers 1100 nm et ferait même apparaître (ou sortir du bruit) ceux qui émettent au delà de 1100 nm.

Nous avons cherché la cause et nous avons déterminé que le pH des deux solutions étaient différents. La solution de départ présentait un pH autour de 5,5 alors que la solution finale un pH de 10.

Lors de la synthèse, pour permettre la polymérisation, l'ajout d'un initiateur de radical est nécessaire : le TEMED. Celui-ci est une diamine et il est donc basique : il fait augmenter le pH de la solution. Les nanotubes de carbone sont particulièrement sensibles à leur environnement, c'est d'ailleurs la problématique de cette thèse. Ils sont notamment sensibles aux protons présents dans le milieu qui, si le pH est assez faible, inhibent la luminescence [48]. Mais cet effet est réversible, si le pH devient supérieur à 7 [48, 49]. Dans notre cas, pour que les environnements soient aussi semblables que possible, nous avons ajouté un peu de TEMED dans la solution de départ jusqu'à neutralisation : quelques gouttes comme dans la synthèse. La photoluminescence est alors devenue plus intense et mieux définie.

Longueur d'onde d'émission (nm) / Chiralité	(7,5)	(7,6)	(8,3)	(10,2)
Nanotubes HiPCO de départ	1021	1115	949	1053
Nanotubes HiPCO avec double coquille	1027	1122	951	1058
Nanotubes HiPCO neutralisés au TEMED	1023	1118	951	1054

TABLE 2.1 – Estimation de la position des résonances

Les cartes 2.15a) et 2.15b), montrent la luminescence des échantillons dont nous venons de parler : nanotubes de type HiPCO en solution micellaire neutralisée par

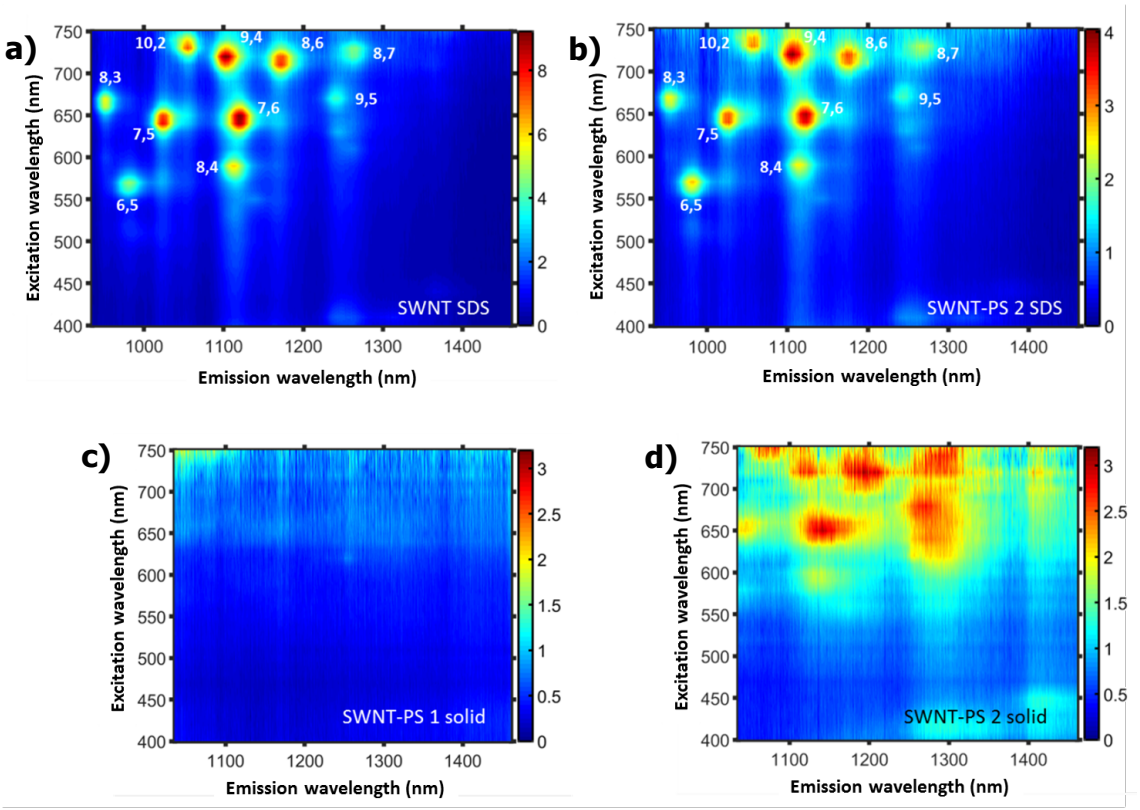

FIGURE 2.15 – Carte d'excitation de photoluminescence (PLE) de nanotubes de type HiPCO : en solution micellaire, après neutralisation (a), avec double coquille PS/PS en solution micellaire (b), avec simple coquille de PS en dépôt solide (c), avec double coquille PS/PS en dépôt solide (d). Les chiralités ont été notées à côté des résonance pour les solutions (a) et (b).

du TEMED et ces mêmes nanotubes de carbone à la fin de la synthèse, avec double coquille PS/PS. Les deux cartes sont très semblables : la position des résonances est sensiblement la même et les rapports d'intensité entre ces résonances aussi. Dans le tableau 2.1, j'ai relevé quelques positions de résonances afin de les comparer. La résolution théorique de notre montage est de l'ordre de 5 nm. Il n'est donc pas possible de parler véritablement de décalage entre les nanotubes sans et avec coquille ou alors très léger vers le rouge.

Une différence observée est l'intensité relative des deux cartes : l'intensité de photoluminescence est environ deux fois plus faible pour l'échantillon de nanotubes avec double coquille par rapport à la suspension de départ neutralisée. Néanmoins, la barre d'erreur sur le contrôle du pH ne permet pas d'être complètement quantitatif. Il est toutefois possible d'affirmer plusieurs choses. La double coquille ne dégrade pas l'émission des nanotubes de carbone de manière draconienne. De plus, des variations d'intensité ainsi que des décalages des résonances sont majoritairement dus aux variations de pH au cours de la synthèse.

Afin de s'affranchir de ces problèmes, nous aurions pu étudier les échantillons dans le THF. Malheureusement, le THF absorbe dans les longueurs d'onde supérieures à 1100nm ce qui empêche d'observer la photoluminescence.

Cette première expérience en optique est donc une très bonne nouvelle pour la suite : d'après les caractérisations, nous avons bien une double coquille autour des nanotubes de carbone et celle-ci n'inhibe pas la luminescence.

Nous avons déjà évoqué le fait que les nanotubes de carbone n'émettaient pas de photoluminescence lorsqu'ils étaient en fagots et en particulier sous forme solide. La figure 2.15c) représente la carte de PLE d'un dépôt sous forme solide d'un échantillon de nanotubes de carbone avec une seule coquille et 2.15d) la carte de PLE d'un dépôt solide d'un échantillon de nanotubes de carbone avec les deux coquilles. Il s'agit des mêmes échantillons que ceux utilisés pour faire l'analyse thermogravimétrique. Nous pouvons deviner sur la figure 2.15c) de très faibles résonances mais elles ne sortent pas vraiment du bruit. En revanche, sur la figure 2.15d), les résonances des nanotubes de carbone sont bien visibles. Ces résonances sont très élargies, sans doute par les contraintes mécaniques dûes au dépôt solide mais elles sont séparées et bien visibles. Cela signifie que les nanotubes de carbone, une fois qu'ils ont cette double coquille bien stable, émettent encore, même agrégés et déposés sur une surface. C'est un bon indice de la protection efficace de cette coquille contre les effets de l'environnement sur la photoluminescence. En ce qui concerne les nanotubes de carbone avec la simple coquille, ces nouvelles observations confirment les analyses précédentes ; ils présentent de moins bonnes propriétés que les échantillons avec double coquille, leurs propriétés sont proches des nanotubes de carbone nus.

2.3.4 Conclusion sur les caractérisations.

Nous avons vu que de nombreuses caractérisations ont été menées pour vérifier la qualité de ces échantillons. Grâce à différentes techniques de microscopie, nous avons pu vérifier la présence de polymère autour des nanotubes de carbone. L'épaisseur de cette couche de polymère est de l'ordre du nanomètre. Nous avons aussi pu, grâce à l'analyse thermogravimétrique, s'assurer de la double coquille présente autour des nanotubes. En utilisant un montage de PLE, nous avons aussi pu vérifier que les nanotubes de carbone étaient toujours capables d'émettre de la lumière et qu'ils émettaient même en dépôt solide, ce qui n'est pas possible pour des nanotubes nus.

Nos observations nous ont, en outre, permis de constater la dispersion possible des nanotubes de carbone avec double coquille dans un solvant organique tel que le THF, ce qui n'est pas possible non plus pour les nanotubes nus.

Les propriétés des échantillons synthétisés sont donc très intéressantes d'un point de vue physicochimique et optique.

2.4 Développement et perspectives

Dans le cadre de cette thèse, ce sont les échantillons présentés et étudiés précédemment que nous avons étudiés à l'échelle de l'objet unique (chapitre suivant). Néanmoins, pour la suite, nous avons commencé à réfléchir à comment faire varier les structures. Nous allons discuter ici des travaux préliminaires pour contrôler l'épaisseur et changer le type de coquille.

2.4.1 Contrôle de l'épaisseur

Afin de s'assurer d'une bonne isolation par rapport à l'environnement, nous avons naturellement pensé à augmenter l'épaisseur de la coquille. Les échantillons se rapprocheraient ainsi du modèle de la matrice. Nous avons donc mis en œuvre des synthèses en modifiant certaines étapes.

Voici un exemple de deux protocoles de synthèses que nous avons menées pour augmenter l'épaisseur de polystyrène ou de PFO.

Au lieu de faire trois ajouts successifs de 100 µL de polystyrène à 1 mg/mL dans le dichlorométhane, nous faisons ces trois ajouts à 1,5 mg/mL. Cela permet de ne pas ajouter trop de dichlorométhane dans l'objectif de ne pas déstabiliser les micelles. Nous avons, parallèlement, dans une autre solution, fait trois ajouts successifs de 50 µL de PFO à 1,5 mg/mL (au lieu d'un ajout de 100 µL à 1 mg/mL). A chaque fois, les ajouts sont faits lorsque la solution est claire : après avoir passé celle-ci au bain à ultrasons et laisser reposer le temps nécessaire. Nous avons fait des ajouts de plus faibles volumes de PFO car nous avions observé précédemment une plus grande difficulté à stabiliser la solution après l'ajout de PFO.

Nous avons observé, après les trois ajouts de PFO, une solution qui restait trouble malgré les ultrasons et le repos pour éliminer le dichlorométhane. Après une nuit

de repos, le passage au bain à ultrasons a déclenché la floculation des nanotubes de carbone qui se sont déposés au fond du récipient. Impossible alors d'ajouter la deuxième coquille : les nanotubes n'étant plus dispersés en micelles, la polymérisation à l'intérieur des micelles est inutile.

En ce qui concerne la solution avec les ajouts de polystyrène, la solution était encore claire. Nous avons donc fait un ajout de 100 µL de styrène :DVB (9 :1) à 30% (au lieu de 10%) dans le dichlorométhane. Mais il a alors été impossible de retrouver une solution claire. Après une journée de repos, la solution s'est, elle aussi, mise à floculer.

En ce qui concerne la tentative avec la double coquille PS/PS, nous avons augmenté les quantités pour la première et la deuxième coquille. Au vu des mesures et des calculs présentés dans la partie sur la thermogravimétrie, peut-être aurions-nous du nous concentrer sur la première coquille.

Ces deux synthèses sont des exemples de tentatives menées pour augmenter la taille de la coquille autour des nanotubes de type ablation laser. Malheureusement, comme nous l'avons vu, cette augmentation n'est pas si simple. En effet, les micelles sont sensibles à de très nombreux paramètres : l'environnement chimique (par exemple le dichlorométhane ajouté), la température, la taille des objets à l'intérieur. Une fois l'équilibre micellaire brisé, aucun retour en arrière possible : la solution flocule. Un paramètre très important aussi est donc la micelle en elle-même : le surfactant utilisé. Selon l'encombrement stérique et la polarité du surfactant, la taille des objets accueillis dans les micelles varient.

Afin de parvenir à une augmentation significative de cette coquille, nous pourrions jouer sur de nombreux paramètres à notre disposition : la température, le nombre et le volume des ajouts, la concentration en polymère ou monomère dans ces ajouts, la concentration en nanotubes de carbone au départ, la concentration en surfactant, la nature du surfactant (SDS, SC, un mélange), etc.

Comme précisé précédemment, je pense que l'augmentation de la première coquille serait plus simple (mettre une masse 40 fois plus grande de précurseurs pour la deuxième coquille donne lieu à une masse finale 3 fois moins grande de cette coquille). Il s'agirait donc de commencer par augmenter la concentration de polystyrène dans le dichlorométhane lors de la première étape. En cas d'échec, j'essayerais de jouer sur les surfactants, éventuellement en faisant des mélanges de surfactants pour stabiliser les micelles et éviter la floculation.

2.4.2 Perspectives

Nous avons expliqué au début de ce chapitre comment nous avions choisi les polymères utilisés : le PFO et le polystyrène. La fonctionnalisation des nanotubes de carbone est beaucoup plus riche que ces deux seuls polymères, évidemment. Il existe donc sans doute d'autres molécules dont les propriétés pourraient être intéressantes pour réduire le scintillement et la diffusion spectrale des nanotubes. D'autres polymères sont connus pour être adaptés aux nanotubes de carbone. L'ADN,

par exemple, s'enroule facilement. Le PMMA, utilisé comme matrice dans l'article de l'équipe de Stefan Strauf [32] est aussi une possibilité.

Des études sur la fonctionnalisation des nanotubes de carbone avec des porphyrines ont été menées dans mon équipe avant mon arrivée. Une fois adsorbées sur un nanotube, les porphyrines peuvent être polymérisées par une méthode non radicalaire [39] : les ponts disulfures. Cette encapsulation évite la réagrégation des nanotubes de carbone et conserve aussi les propriétés d'émission de lumière, en solution ainsi qu'à l'état solide. Les porphyrines ne sont pas aussi neutres optiquement que les polymères que nous avons utilisés. La photoluminescence est décalée et de nouvelles bandes apparaissent car il y a un tranfert d'énergie entre les porphyrines et le nanotube de carbone.

De nombreux travaux sont réalisés sur des dérivés de flavines [50, 51] autour des nanotubes de carbone. Il pourrait s'agir de pistes pour la poursuite de cette étude sur les coquilles autour des nanotubes de carbone. Dans cet article d'une équipe du Connecticut [51], ils utilisent des dérivés de flavines dont le substituant n'est pas oxygéné afin, selon eux, d'éviter l'inhibition de photoluminescence des nanotubes de carbone. Comme pour les autres molécules et polymères évoqués, les flavines s'adsorbent sur les nanotubes de carbone par interaction π. Ensuite, pas de polymérisation nécessaire, les flavines forment un réseau à la surface du nanotube grâce à des liaisons hydrogène entre elles (liaisons non covalentes). Le substituant non oxygéné permet la dispersion et la non réagrégation des nanotubes et la partie flavine permet la fonctionnalisation du nanotube. D'après cet article [51], en plus d'éviter la réagrégation, cette couche de flavine permet d'augmenter le rendement quantique des nanotubes de carbone jusqu'à 20%.

Ces études peuvent être des pistes pour la suite. Si les coquilles peuvent être pensées pour isoler de l'environnement en diminuant la diffusion spectrale et le scintillement et, en plus, augmenter le rendement quantique, permettre la dispersion en solvant organique et d'autres propriétés, cela peut être très intéressant. Cette ingénierie de la coquille est donc à ses débuts et la suite semble prometteuse.

2.5 Conclusion

Au cours de chapitre, nous avons étudié d'un point de vue physicochimique les systèmes cœur-coquille à base de nanotubes de carbone. Nous avons d'abord mis en place la synthèse en deux principales étapes de la coquille comme résumé sur la figure 2.2 avec comme technique le "micelle swelling". Cette mise en place s'est faite sur des nanotubes de carbone de type HiPCO, commerciaux, car ils sont plus abondants que les nanotubes de type ablation laser qui nous intéresseront dans le chapitre suivant. Une fois l'optimisation de la synthèse réalisée, nous l'avons adaptée aux nanotubes de carbone de type ablation laser et nous avons étudié les différents échantillons avec de nombreuses techniques de caractérisation. Nous avons utilisé deux associations de coquille : PS/PS et PFO/PS.

D'un strict point de vue physicochimique, ces échantillons sont déjà intéressants par leur possible dispersion dans le THF, ce qui n'est pas possible avec des nanotubes de carbone nus. Expérimentalement, cette propriété peut être cruciale. Elle l'a été par exemple, pour nous, pour mettre au point une technique de dépôt simple et efficace.

Des études de microscopie nous ont mené à la conclusion que l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la double coquille était de 1nm. Nous n'avons, au cours de nos tentatives pas réussi à augmenter cette épaisseur pour s'assurer de son efficacité mais nous avons évoqué des pistes pour y parvenir. D'autre part, l'analyse thermogravimétrique des échantillons montre que la coquille est bien composée de polystyrène réticulé autour des nanotubes de carbone.

L'étude de l'absorbance et de la photoluminescence sur des ensembles de nanotubes de carbone nous font conclure que la coquille ne perturbe pas ou peu ces propriétés. Notamment, nous n'observons pas d'inhibition de photoluminescence. Mieux encore, la luminescence de dépôts solides est possible, ce qui n'est pas le cas pour les nanotubes de carbone sans coquille.

Tout cela nous permet donc de dire que la synthèse de ces systèmes cœur-coquille à base de nanotubes de carbone est maîtrisée. De plus, les propriétés de nos échantillons sont très intéressantes : il est notamment possible de les disperser en solution organique, et leur luminescence en dépôt solide est très prometteur sur la qualité de la coquille.

Dans le prochain chapitre, nous nous intéresserons donc plus particulièrement aux nanotubes de carbone uniques et à leurs propriétés optiques. L'objectif est de savoir si cette coquille est efficace pour lutter contre les phénomènes de scintillement et de diffusion spectrale.

3 ETUDE OPTIQUE DES SYSTÈMES CŒUR-COQUILLE

Sommaire

3.1 Introduction 57
3.2 Techniques 58
3.2.1 Echantillons 58
3.2.2 Montage optique 60
3.2.3 Conclusion sur la partie expérimentale 65
3.3 Spectroscopie 65
3.3.1 Cartographie de PL 65
3.3.2 Spectres et défauts 67
3.3.3 Traces temporelles 71
3.4 Etude du scintillement 73
3.4.1 Outil : paramètre de Mandel 73
3.4.2 Résultats 74
3.4.3 Conclusion 75
3.5 Diffusion spectrale 76
3.5.1 Introduction 76
3.5.2 Ecart-type 77
3.5.3 Déviation d'Allan 78
3.5.4 Résultats et comparaisons 79
3.6 Conclusion 82

3.1 Introduction

Les nanotubes de carbone présentent une photoluminescence très intéressante pour un matériau à une dimension, du fait d'une très forte énergie de liaison des excitons [52]. Cette photoluminescence est fortement dépendante de l'environnement diélectrique dans lequel se trouvent les nanotubes de carbone. Le mouvement de charges à la surface du substrat entraîne notamment une importante diffusion

spectrale, comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif. Dans l'objectif d'utiliser les nanotubes de carbone comme source de photons, il est nécessaire de contrôler cette diffusion spectrale ainsi que le scintillement. Ce contrôle implique le contrôle de l'environnement ainsi que la compréhension de l'impact de cet environnement. C'est la raison pour laquelle, nous avons plusieurs types d'échantillons avec des environnements différents que nous allons étudier optiquement.

Au cours de ce chapitre, nous allons parler de l'étude de la photoluminescence des nanotubes de carbone avec une double coquille à l'échelle de l'objet individuel. L'enjeu de cette thèse est d'obtenir, grâce à cette coquille, une émission par les nanotubes de carbone plus stable qu'en l'absence de coquille. Le but des expériences de spectroscopie que nous allons présenter seront donc les suivants. Nous voulons savoir si la synthèse mise en œuvre dans le chapitre précédent a créé ou non des défauts dans la structure des nanotubes de carbone. Et nous voulons étudier le scintillement et la diffusion spectrale, dans les systèmes cœur-coquille.

Les expériences ont été menées à l'échelle individuelle afin d'extraire les informations désirées. Dans le cas des nanotubes de carbone, le rendement quantique de photoluminescence est de l'ordre de 1% [25]. Le montage expérimental a donc été optimisé afin de collecter le plus de photons possibles.

Les applications potentielles étant dans le domaine des télécommunications, nous avons travaillé sur des nanotubes de carbone de type ablation laser, dont l'émission autour de 1,55 µm se trouve dans la zone de transparence des fibres optiques. Les études menées précédemment dans la littérature l'ont été sur d'autre types de nanotubes de carbone. Nous avons donc cherché une référence à laquelle comparer les systèmes cœur-coquille. Comme nous l'avons vu dans le chapitre introductif, une des autres solutions envisagées dans la littérature pour lutter contre le scintillement et la diffusion spectrale est la mise en matrice de polymère [32]. Nous avons donc mis les nanotubes de carbone de type ablation laser en matrice afin de constituer notre propre référence. Nous étudierons au cours de ce chapitre la pertinence de cette référence.

Dans ce chapitre, nous verrons comment les échantillons synthétisés dans le chapitre précédent ont été utilisés dans un montage de photoluminescence à basse température et les différents résultats que nous avons pu tirer des mesures d'émission.

3.2 Techniques

3.2.1 Echantillons

Lentille à immersion solide

A la fin de la synthèse des échantillons de systèmes cœur-coquille, nous obtenons des solutions organiques. Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment il était possible de les déposer sur un substrat pour les étudier, notamment par AFM. Pour l'étude la photoluminescence des nanotubes individuels, nous avons besoin d'autres

types de subtrats.



FIGURE 3.1 – Photo de lentilles à immersion solide. (Source : site du fournisseur www.edmundoptics.eu)

Les nanotubes de carbone ont un très faible rendement quantique de photoluminescence, de l'ordre de 1% [25]. Afin de maximiser la collection de la luminescence, nous utilisons des lentilles à immersion solide (SIL) comme sur la photo de la figure 3.1. Il s'agit de demi-billes de 4 mm de diamètre dont le subtrat est S-LAH79, c'est-à-dire du lanthane haut indice. L'indice optique est de 2. Elles permettent, avec un échantillon déposé du côté plan, d'améliorer la collection de lumière en augmentant l'ouverture numérique effective du système. L'avantage des SIL par rapport à des immersions avec huile est qu'il est possible de descendre à des températures cryogéniques. D'autre part, le fort indice de la demi-boule augmente l'émission des nano-objets dans cette direction plutôt que vers l'espace libre [53].

Nous verrons par la suite comment cette lentille demi-bille est insérée dans le montage optique. Voyons d'abord comment l'échantillon est placé sur la SIL.

Echantillons : référence et systèmes cœur-coquille

Comme précisé dans l'introduction, nous avons besoin d'un échantillon de référence, en plus des données qu'il est possible de trouver dans la littérature. Nous avons choisi de mettre les nanotubes de carbone en matrice de polystyrène en utilisant les techniques utilisées dans la littérature [4].

Protocole expérimental

2mg de nanotubes de carbone (solide) et 5 mg de PFO sont dispersés dans 10 ml de toluène au bain à ultrason pendant 30 mn. La suspension est centrifugée à 150 000 g pendant 20 mn et le surnageant est récupéré. Après cette extraction, 10 µL de polystyrène dans le toluène, à 400 mg/mL sont ajoutés. Cette solution est redispersée au bain à ultrasons quelques minutes.

Une goutte de cette solution est placée sur la SIL, elle-même collée sur une tournette. La vitesse est de 3000 tours par minute et la durée de rotation est d'une minute. Une fois ce dépôt effectué, la SIL est placée sur une plaque chauffante à 100°C pendant 5 mn.

L'échantillon de nanotubes de carbone en matrice de polystyrène est représenté schématiquement sur la figure 3.2b.

Dans le cas des autres échantillons, ceux avec double coquille PFO/PS et PS/PS, le dépôt sur SIL a été décrit dans le chapitre précédent (2.6 Méthodes de dépôts). Il s'agit de déposer une goutte de la solution dans le THF puis de souffler la goutte avec de l'air comprimé. Un recuit est aussi effectué à 100°C pendant 5 mn. Ces échantillons sont représentés schématiquement sur la figure 3.2c et d.

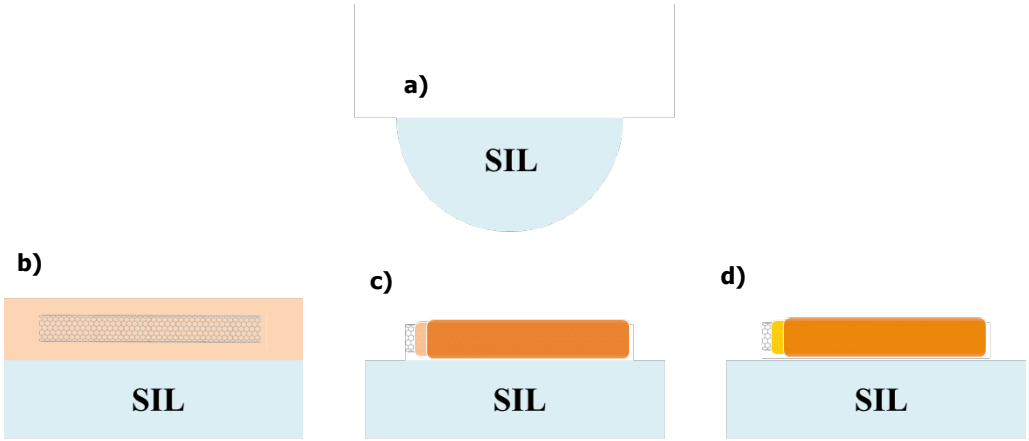

FIGURE 3.2 – Représentation schématique des échantillons déposés sur lentille à immersion solide. SIL en entier (a), détail de la surface d'une SIL avec un nanotube de carbone en matrice de polystyrène (b), déposé après synthèse de double coquille PS/PS (c), déposé après synthèse de double coquille PFO/PS (d).

Ce sont ces échantillons sur lentille à immersion solide que nous allons étudier par la suite. Pour cela, la SIL est placée dans un montage optique décrit dans la partie suivante.

3.2.2 Montage optique

Cryostat

Afin d'étudier l'influence de l'environnement sur l'émission des nanotubes de carbone, il est nécessaire de travailler à basse température. D'une part, l'élargissement du à la température donnerait un rapport signal sur bruit trop mauvais et d'autre part les processus intrinsèques et dus à l'environnement seraient brouillés par cet élargissement. Le montage a donc été mis en place autour d'un cryostat où a été placé l'échantillon.

Sur la figure 3.3a est représentée la chambre du cryostat en coupe avec le doigt froid au centre. Le cryostat fonctionne en circuit fermé avec de l'hélium gazeux comprimé qui permet d'atteindre 5K au niveau du doigt froid. Afin de refroidir la SIL sans contaminer la surface où les nanotubes ont été déposés, une plaque de

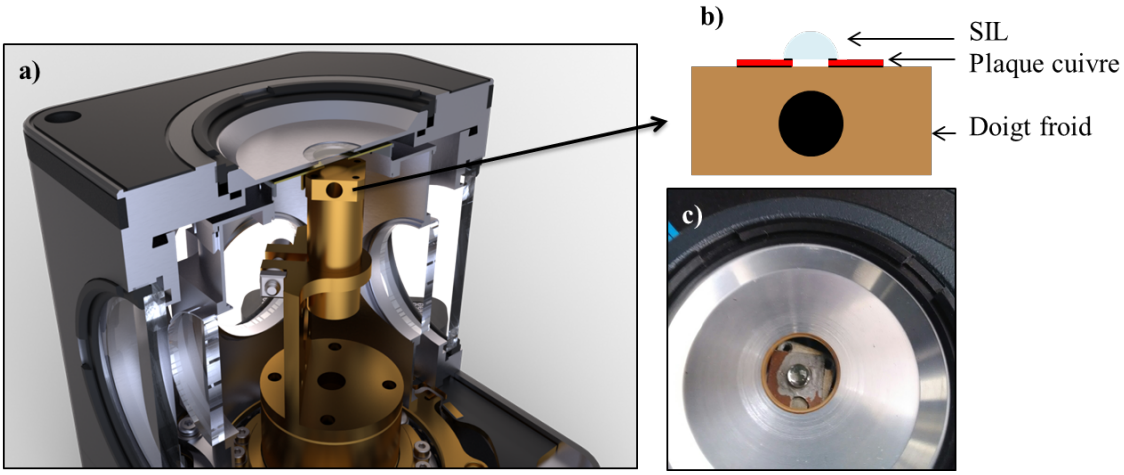

FIGURE 3.3 – Représentation 3D en coupe de la chambre du cryostat avec le doigt froid au centre et la fenêtre au dessus (a) (Source : site du fournisseur www.montanainstruments.com). Détail du haut du doigt froid avec une plaque de cuivre collée à la laque d'argent (en noir) dessus et la SIL collée à la plaque à la laque d'argent (en noir) (b). Photographie de la fenêtre de la chambre à travers laquelle la SIL et la plaque de cuivre sont visibles (c).

cuivre est utilisée pour faire l'intermédiaire. Cette plaque est percée d'un trou dont le diamètre est légèrement inférieur à celui de la SIL. Un peu de laque d'argent est disposée sur le tour du trou, puis la SIL est déposée dessus et séchée à l'air libre pendant une heure. Puis l'autre côté de la plaque est couvert de laque d'argent et collé au doigt froid. Sur la figure 3.3b, les différents éléments décrits sont représentés schématiquement. Les traits noirs représentent la laque d'argent qui permet de faire le contact thermique entre le doigt froid, la plaque et la SIL. Sur la figure 3.3c, la SIL est vue de dessus, à travers la fenêtre de la chambre du cryostat. La plaque de cuivre est visible aussi.

Afin de pouvoir scanner la surface de la SIL, il est important que celle-ci soit perpendiculaire à l'axe optique et dans notre cas, elle doit être parallèle à la fenêtre de la chambre. Cela signifie que la quantité de laque ne doit pas être trop importante pour ne pas induire un angle entre la plaque et le doigt froid.

Nous avons vu comment l'échantillon était déposé sur la SIL et comment la SIL était refroidie. Voyons maintenant comment cela s'inscrit dans le montage optique.

Montage de spectroscopie

Le dispositif de microphotoluminescence à basse température que j'ai utilisé a été monté au début de ma thèse. C'est une technique très utilisée pour les nanotubes de carbone et d'autres nanoobjets et notamment dans des équipes de collaborateurs. Une représentation de ce montage est donnée sur la figure 3.4.

La partie spectroscopie sera décrite dans cette partie et la partie imagerie le sera

dans la partie suivante.

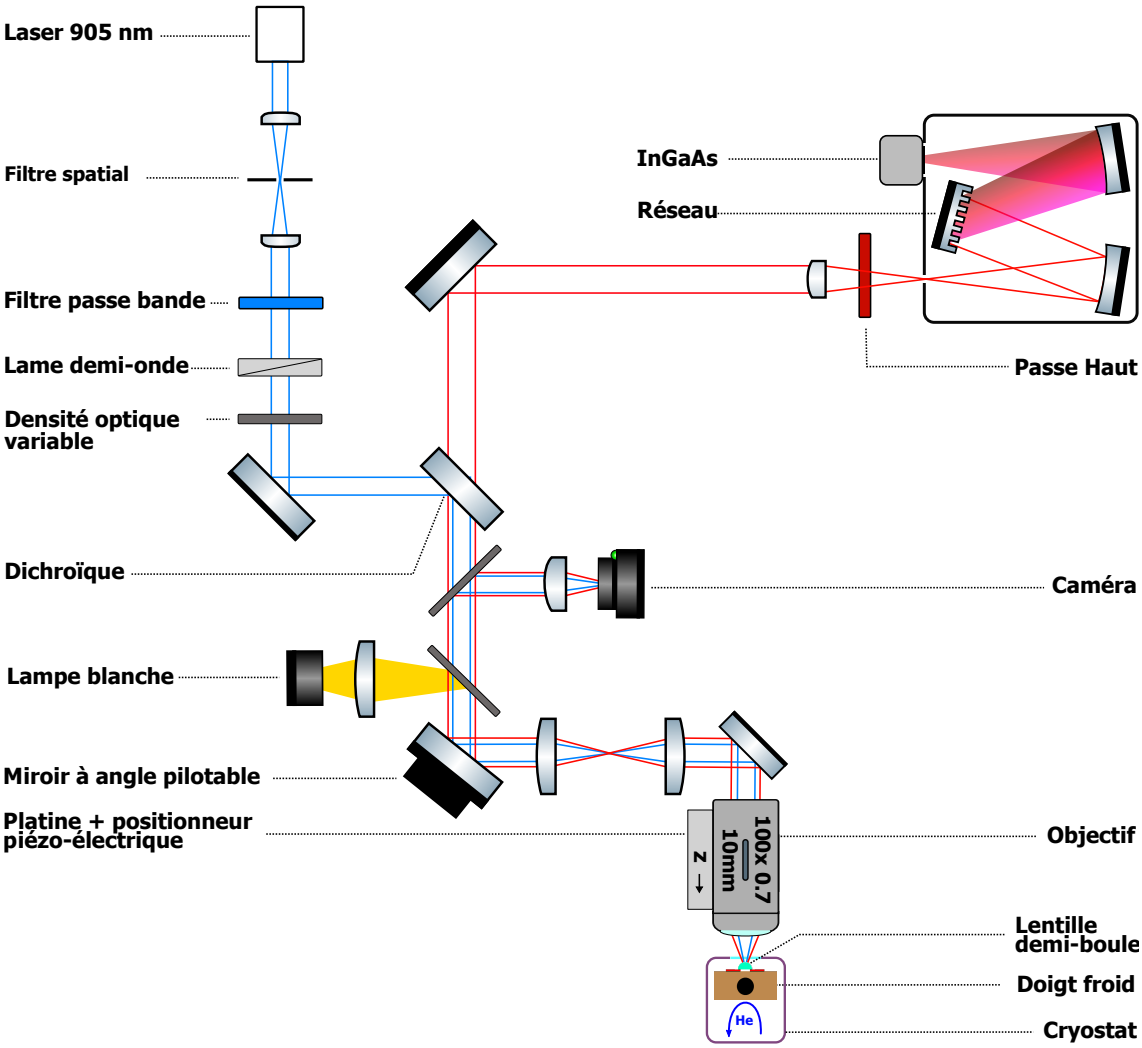

FIGURE 3.4 – Représentation schématique du montage de spectrophotoluminescence à basse température.

Comme expliqué précédemment, nous travaillons avec des nanotubes de carbone de type ablation laser dont les longueurs d'onde d'émission sont situées dans celles des télécommunications : à environ 1,55 µm. Pour l'excitation, un laser infrarouge est donc utilisé, il émet à 905 nm, ce qui correspond à la gamme des transitions S_{22} de ce type de nanotubes de carbone. L'étape suivante est la filtration spatiale du faisceau laser à l'aide d'un trou de filtrage (pinhole) de 50 µm et de deux lentilles. Une filtration spectrale a ensuite lieu avec un filtre passe-bande permettant d'obtenir un spectre du laser constitué de la seule bande à 905 nm. Une lame demi-onde permet de faire varier la direction de la polarisation du faisceau excitateur afin de l'adapter à l'orientation du nanotube étudié. Une densité optique variable permet de choisir la puissance

incidente sur l'échantillon. La puissance mésurée avant l'objectif est typiquement de 100 µW. Un miroir dichroïque réfléchit le laser vers un montage 4f. Il s'agit d'abord d'un miroir dont l'angle est piloté par ordinateur situé à une distance focale d'une lentille. Une lentille identique est placée à deux fois la distance de la première. A une distance focale se trouve un objectif de microscope. L'objectif de microscope focalise la lumière excitatrice sur l'échantillon, en passant à travers la fenêtre du cryostat et la SIL. Le montage 4f permet de balayer la surface de l'échantillon en faisant varier l'angle du miroir, sans défocalisation. Il s'agit d'une alternative à l'utilisation de platine de translation pour la chambre ou pour l'échantillon. Une représentation schématique de ce dispositif est donnée en figure 3.5.

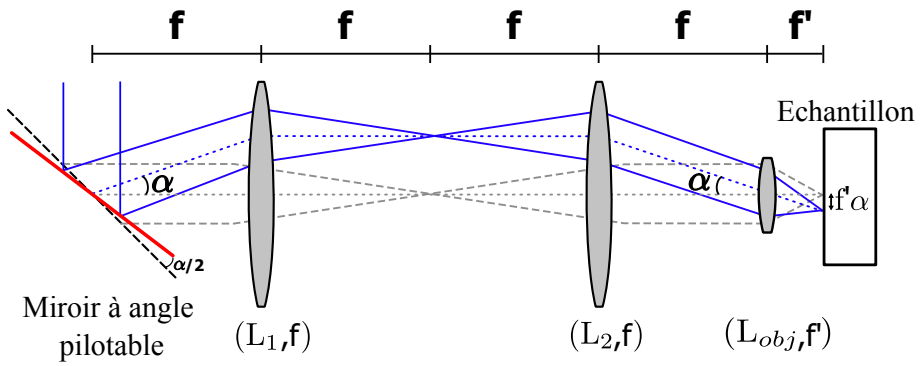

FIGURE 3.5 – Représentation schématique d'un montage 4f avec un miroir à angle pilotable, deux lentilles successives de même focale, un objectif puis l'échantillon. La variation d'un angle $\alpha/2$ de la position du miroir dévie le faisceau d'un angle α, modifie le point de focalisation sur l'échantillon en le déplaçant d'une disance $f'.\alpha$ (avec f'la focale de l'objectif), en revanche le faisceau entre toujours dans la pupille d'entrée de l'objectif et le point de focalisation est toujours dans le même plan de focalisation.

En ce qui concerne la collection, les photons émis par l'échantillon traversent la SIL. Le fort indice optique permet d'augmenter le nombre de photons atteignant l'objectif. Les photons traversent ensuite le montage 4f puis sont transmis par le miroir dichroïque. Une lentille les fait converger vers l'entrée d'un spectromètre à réseau, en passant par un filtre passe-haut qui élimine les résidus de laser. Le spectromètre est équipé d'une barette de diodes InGaAs, refroidie à l'azote liquide, adaptée pour l'infrarouge qui est la gamme spectrale qui nous intéresse.

Imagerie

Quelques éléments présents sur le schéma optique de la figure 3.4 n'ont pas été décrits dans le cadre de la partie spectroscopie. Ces éléments servent à une imagerie de l'échantillon. La position de l'objectif est ajustable manuellement afin de se trouver à la bonne distance de la SIL pour que le faisceau se focalise sur la face plane là où se trouve le dépôt de nanotubes de carbone. Il nous fallait donc un moyen de contrôler

la position du point de focalisation. J'ai alors mis au point un système d'imagerie. Pour cela, comme représenté sur la figure 3.4, une lampe blanche peut-être allumée et mise sur le chemin d'excitation à l'aide d'une lame de verre. Cette lampe est évidemment éteinte pour toute expérience de spectroscopie. Le faisceau blanc n'est pas parallèle comme le laser car le but n'est pas d'exciter un point précis mais au contraire d'éclairer la surface pour en faire l'image ensuite. Les photons réfléchis par la surface sont récupérés en partie par une lame de verre et focalisés par une lentille dans une caméra. Le montage 4f traversé a le même rôle que décrit précédemment. En l'abscence de lumière blanche, on peut utiliser la caméra en regardant les photons du laser qui se réfléchissent aussi sur la surface. Selon l'allure de la tache laser : circulaire ou déformée notamment, et de comment cette tache se déforme en oscillant autour d'une position, il est possible de savoir si la focalisation se fait bien sur la surface plane de la SIL. Sur la figure 3.6d, la tache de laser est visible. Elle est bien circulaire mais dédoublée. Cela est du à la lame de verre juste avant la caméra. Le faisceau se réfléchit sur les deux faces de la lame de verre provoquant ce dédoublement.

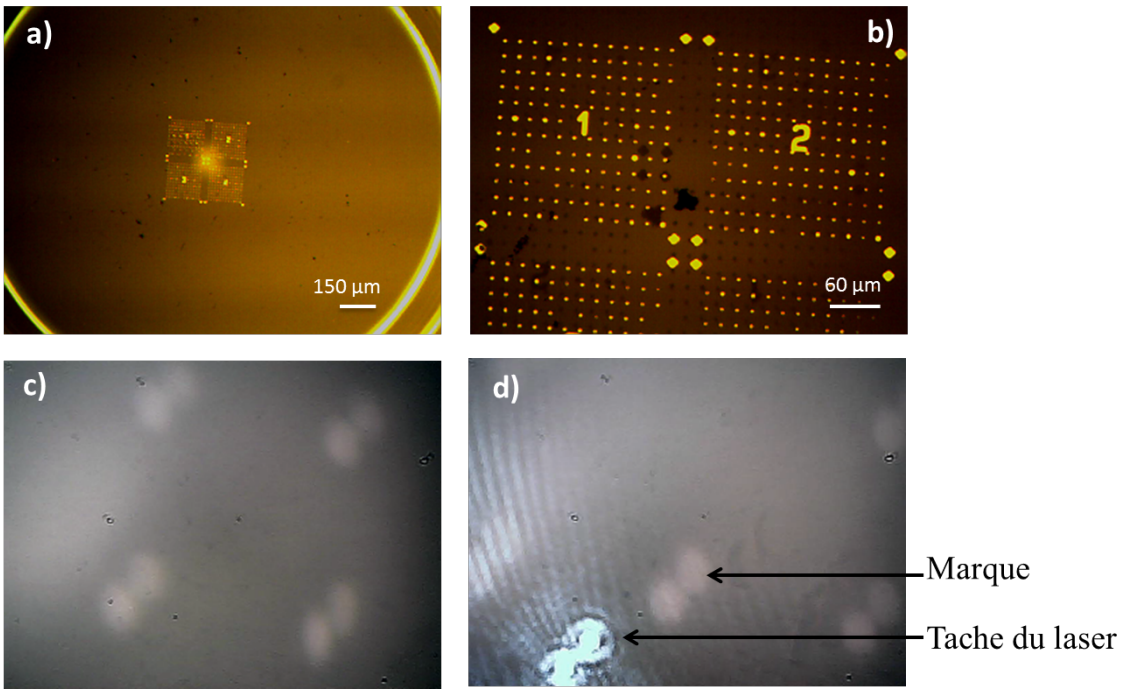

FIGURE 3.6 – Images au microscope optique d'une lentille à immersion solide marquée (a et b). Images obtenues avec le système d'imagerie dans le montage optique sans laser (c) et avec (d).

Au début des expériences, nous pensions que les épaisseurs de coquilles seraient très différentes d'un nanotube à l'autre et nous pensions faire une corrélation entre l'épaisseur de la coquille, le scintillement et la diffusion spectrale. Dans l'objectif de faire cette corrélation ainsi que pour étalonner notre dispositif d'imagerie, nous avons effectué un marquage des lentilles demi-boules.

Les images au microscope sur la figure 3.6a et b, montrent le marquage au centre d'une SIL, sur la surface plane. Ce marquage a été fait par lithographie électronique et dépôt d'argent. Les points sont séparés de 12 µm. Lorsque l'imagerie avec notre dispositif a été faite de ces échantillons, les images obtenues (en 3.6c et d) montrent bien les points, dédoublés comme attendus. La mesure de la distance entre deux points successifs nous a également permis de calibrer le logiciel du miroir à angle pilotable.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les coquilles sont homogènes et bien définies. D'autre part, la densité de nanotubes de carbone nécessaire pour effectuer la spectroscopie est beaucoup trop grande pour que cette corrélation, entre la coquille et les phénomènes d'instabilité, soit possible.

3.2.3 Conclusion sur la partie expérimentale

Dans cette partie, nous avons vu les différents éléments techniques du montage. Chacun contribue de différentes manières à collecter le plus de photons émis par les nanotubes de carbone. La lentille demi-boule présente un haut indice optique afin d'augmenter le nombre de photons collectés par l'objectif donc augmenter d'une certaine façon son ouverture numérique. Le travail à basse température nous permettra d'étudier le comportement des nanotubes de carbone en s'affranchissant de l'élargissement du à la température.

Le montage 4f permet de balayer la surface de l'échantillon. Cela nous servira à avoir une statistique sur les nanotubes de carbone. Cela nous permet aussi d'aligner la partie excitation, grâce à l'image de la tache du laser, en imagerie.

Par la suite, nous allons étudier les spectres obtenus à l'aide de ce dispositif.

3.3 Spectroscopie

3.3.1 Cartographie de PL

Avant de s'intéresser aux spectres en détails, nous allons voir les cartes spatiales de photoluminescence que nous pouvons tracer grâce au montage décrit dans la partie précédente.

Une fois que le montage optique a été préaligné à chaud sur un ensemble d'émetteurs (en l'occurrence un dépôt dense de boîtes quantiques de PbS), l'échantillon sur SIL est placé dans le cryostat. A l'aide de la caméra, en regardant la forme de la tache laser, il est possible de savoir si l'objectif est placé à la bonne distance de la SIL et donc de l'échantillon. Le but est alors de chercher des nanotubes de carbone sur la surface afin de pouvoir les étudier. Pour cela, en utilisant le montage 4f, une cartographie d'une zone de l'échantillon est réalisée. Un exemple est donné sur la figure 3.7a, il s'agit d'un échantillon de référence (matrice de polystyrène autour des nanotubes de carbone). La zone balayée ici est de 10 µm x 10 µm. L'image est constituée de 30x30 pixels. Pour chaque pixel, il y a l'acquisition d'un spectre. En

général, le temps d'acquisition d'un spectre est fixé à 5 s afin d'avoir un rapport signal sur bruit suffisant. Il faut donc environ 1h15 pour obtenir une carte telle que celle représentée sur la figure 3.7a. L'intensité maximale de ce spectre donne la couleur du pixel.

Sur cette carte, des zones de quelques pixels ressortent. Ce sont des nanotubes de carbone. Dans ce cas, le miroir à angle pilotable a été placé en (0 ;2,5) afin d'acquérir un spectre et d'optimiser l'alignement et la polarisation du faisceau excitateur. Une fois que l'alignement est fait et si le nanotube émet suffisamment pour que les spectres soient exploitables, une trace temporelle est enregistrée. Il s'agit d'une succession de spectres dont le temps d'intégration est d'une seconde chacun.

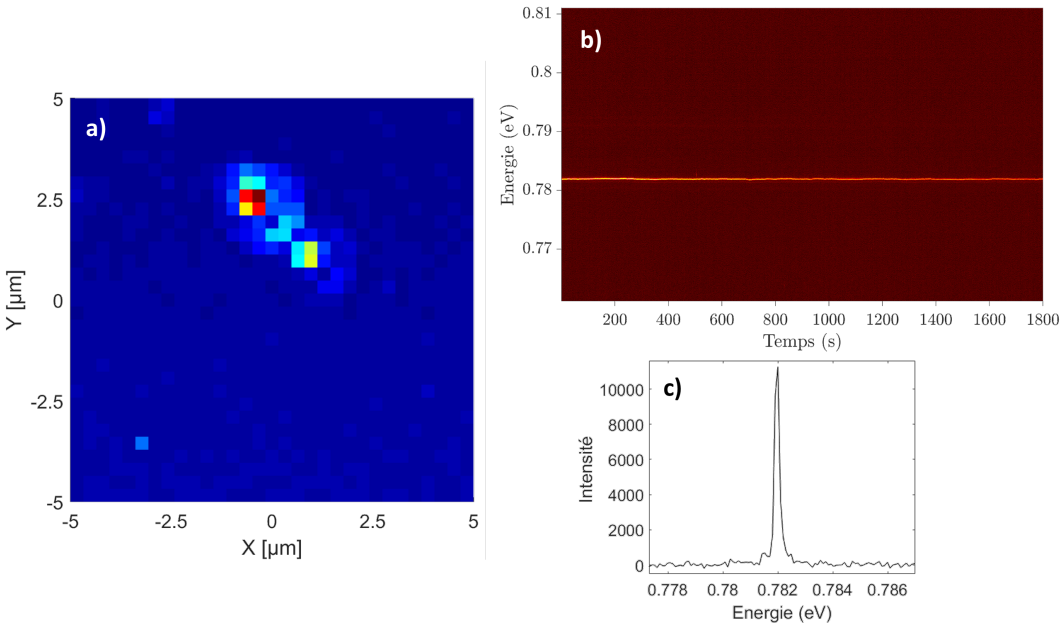

FIGURE 3.7 – Cartographie de photoluminescence (a), avec la position en abscisse et en ordonnée et l'intensité du pic de photoluminescence en couleur. Trace temporelle (b), avec l'intensité en couleur, l'énergie en ordonnée et le temps en abscisse correspondant à la position (0 ;2,5) sur la carte en (a), spectre de photoluminescence correspondant à cette position en 30s.

Sur la figure 3.7b, la trace temporelle correspondant la position (0 ;2,5) sur la carte 3.7a est tracée. Le temps est en abscisse et l'énergie des spectres en ordonnée. La couleur donne l'intensité de photoluminescence collectée. Ici la raie d'émission se situe vers 0,783 eV (1584 nm).

D'autres cartes sont tracées à la recherche d'autres nanotubes de carbone et une étude systématique à l'aide des traces temporelles a été réalisée. Nous allons détailler ces résultats par la suite.

3.3.2 Spectres et défauts

Dans cette partie, nous allons étudier les spectres typiques des différents échantillons. Afin de mieux les décrire, un modèle sera présenté en premier lieu.

L'enjeu de cette partie est aussi de savoir si la chimie radicalaire a créé des défauts lors de l'étape de polymérisation en micelles. Les radicaux étant très réactifs, il s'agit de savoir si la première couche est assez efficace pour protéger le nanotube des attaques radicalaires.

Partie théorique

Afin de pouvoir étudier les spectres que nous allons tracer par la suite, nous allons utiliser quelques outils théoriques. La forme et la largeur des bandes observées peuvent être très variables d'un nanotube à l'autre. Nous avons besoin d'un critère pour les comparer. C'est l'objectif de cette partie.

La forme des raies est le résultat du couplage entre l'exciton et les phonons du nanotube de carbone. Dans un cas idéal, sans interaction entre l'exciton complètement délocalisé et les phonons du nanotube, la raie serait une lorentzienne. Dans les cas étudiés dans la littérature et dans le nôtre, à basse température, l'exciton est localisé, notamment du fait de défauts. Des puits de potentiel causés par ces défauts piègent les excitons. Cela rend les nanotubes de carbone comparables à des émetteurs 0D tels que les boîtes quantiques. Cette localisation a notamment été décrite par C.Galland *et al.* [14]. Il est alors possible d'assimiler l'exciton à un système à deux niveaux comme représenté sur la figure 3.8. Ce système est couplé aux phonons acoustiques du nanotubes de carbone.

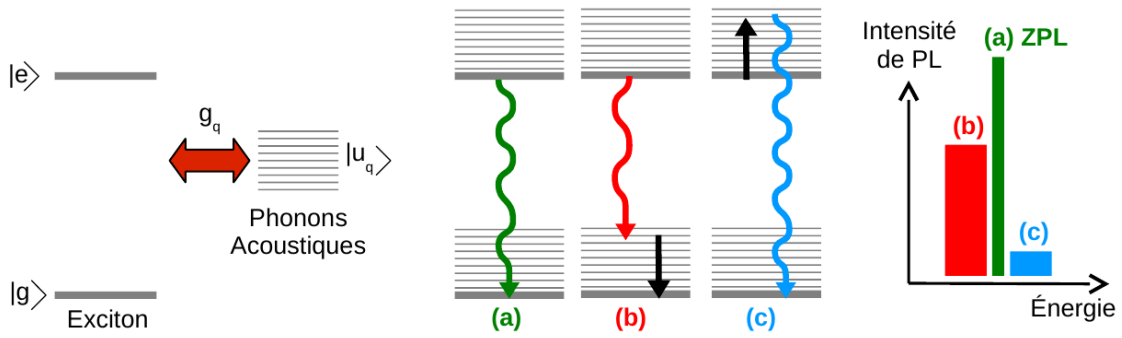

FIGURE 3.8 – Figure tirée de la thèse de Fabien Vialla [7]. Représentation schématique du couplage entre le système excitonique (|e>, |g>) et les phonons acoustiques ($|u_q>$). Les trois mécanismes d'émission radiative impliquent respectivement (a) aucun, (b) la création, (c) l'annihilation d'un phonon sont responsables des composantes centrale, rouge et bleue du spectre de photoluminescence.

Trois mécanismes de désexcitation sont représentés sur la figure 3.8. Le premier est le plus simple : il s'agit de la désexcitation radiative sans émission ni annihilation de

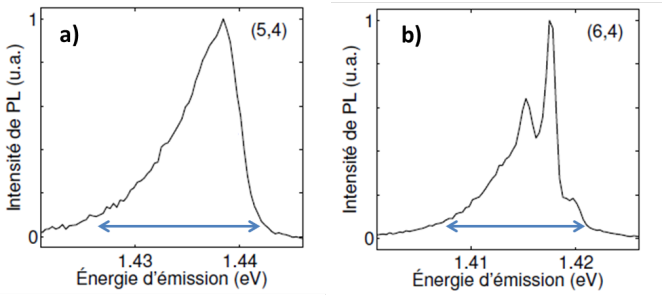

FIGURE 3.9 – Figure adaptée de la thèse de Fabien Vialla [7]. Spectres de photoluminescence de deux nanotubes de carbone différents.

phonons. Cette transition correspond à une raie centrale (ZPL pour zero-phonon line). Le second mécanisme représenté sur la figure 3.8b correspond à l'émission successive d'un photon et d'un ou plusieurs phonons. Une partie de l'énergie est donc dissipée par vibration. La règle de conservation de l'énergie indique que le photon émis a donc une énergie plus faible que ceux de la ZPL. Le troisième mécanisme représenté sur la figure 3.8c correspond à l'absorption d'un phonon suivi par l'émission d'un photon. Le photon émis a donc une énergie plus grande que ceux de la ZPL. A basse température, l'émission d'un phonon étant plus probable que son absorption, la bande sera asymétrique. Un exemple de bande de ce type est donné sur la figure 3.9a. D'autres profils sont observés expérimentalement comme celui donné sur la figure 3.9b : une bande fine (ZPL) ainsi qu'une réplique de phonon de chaque côté, avec toujours la même asymétrie. D'après un modèle développé par Fabien Vialla dans l'article [54] et dans sa thèse [7], cette forme particulière de bande est due à la présence de barrière acoustique. L'origine de ces barrières n'est pas très bien déterminée : il s'agit peut-être de contraintes dues au subtrat, à la matrice ou au polymère autour. Ces barrières interdisent certains modes de phonons ce qui causent ces chutes de photoluminescence en deux endroits.

Cette théorie permet d'expliquer les différentes formes des spectres de nanotubes de carbone. A l'aide du modèle de la thèse de Fabien Vialla, voyons qualitativement quelle est la signature de la localisation des excitons. Comme précisé au début de cette partie et sur le schéma de la figure 3.8, la forme et la largeur des raies résultent du couplage exciton-phonons. La forme de l'élément de matrice associé à ce couplage, pour un phonon donné, est le suivant :

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

avec ω_q le mode du phonon de vecteur d'onde $\vec{q}$, ρ la masse linéique du nanotube, L sa longueur, v la vitesse telle que $\omega_q = |\vec{q}|v$ et F le facteur de forme.

Dans le cadre d'un cas simple avec des phonons acoustiques sous forme d'onde plane et un exciton dont l'enveloppe est une gaussienne, il est possible d'écrire le facteur de forme de la manière suivante :

$$F_0(\omega_q) = D\exp(-\frac{\omega_q\sigma}{2v})^2$$

avec D le potentiel de déformation effectif et σ l'étendue spatiale de l'exciton.

Ce facteur de forme est donc une exponentielle décroissante dont il est possible d'extraire l'énergie de coupure suivante : $\frac{2\hbar v}{\sigma}$. Il s'agit de l'énergie au dessus de laquelle l'exciton ne se couple plus aux phonons. Cette énergie est directement reliée à la largeur de la base des spectres, indépendamment de leur forme (figure 3.9). Cela donc implique que la largeur de la base est inversement proportionnelle à l'étendue spatiale de l'exciton σ, et ce, quelle que soit la forme de la raie (triangulaire ou ZPL et répliques de phonons).

En résumé, plus l'exciton est localisé, plus la base du spectre est large. Cette localisation est associée, dans ce modèle, à la présence de défauts.

Afin de comparer les spectres dont les profils peuvent être très différents, le critère retenu et que nous utiliserons par la suite est de prendre la largeur à 5% de la hauteur maximale de la bande.

Mesures

Les différents profils de bandes observés et étudiés dans la partie précédente se retrouvent dans nos propres études. Une grande variabilité de profil est observée. Une sélection de ces spectres est donnée en figure 3.10.

L'allure des spectres confirme l'idée que prendre la largeur à mi-hauteur n'est pas pertinent. Bien que différents profils soient possible dans chacun des échantillons, une généralité se dégage. Les nanotubes de carbone en matrice de polystyrène présentent des bandes avec épaulements ou ZPL avec les répliques de phonons. Ceux en systèmes cœur-coquille de PFO/PS sont plutôt triangulaires. Et ce ceux en systèmes cœur-coquille PS/PS présentent tous les types de profils possibles.

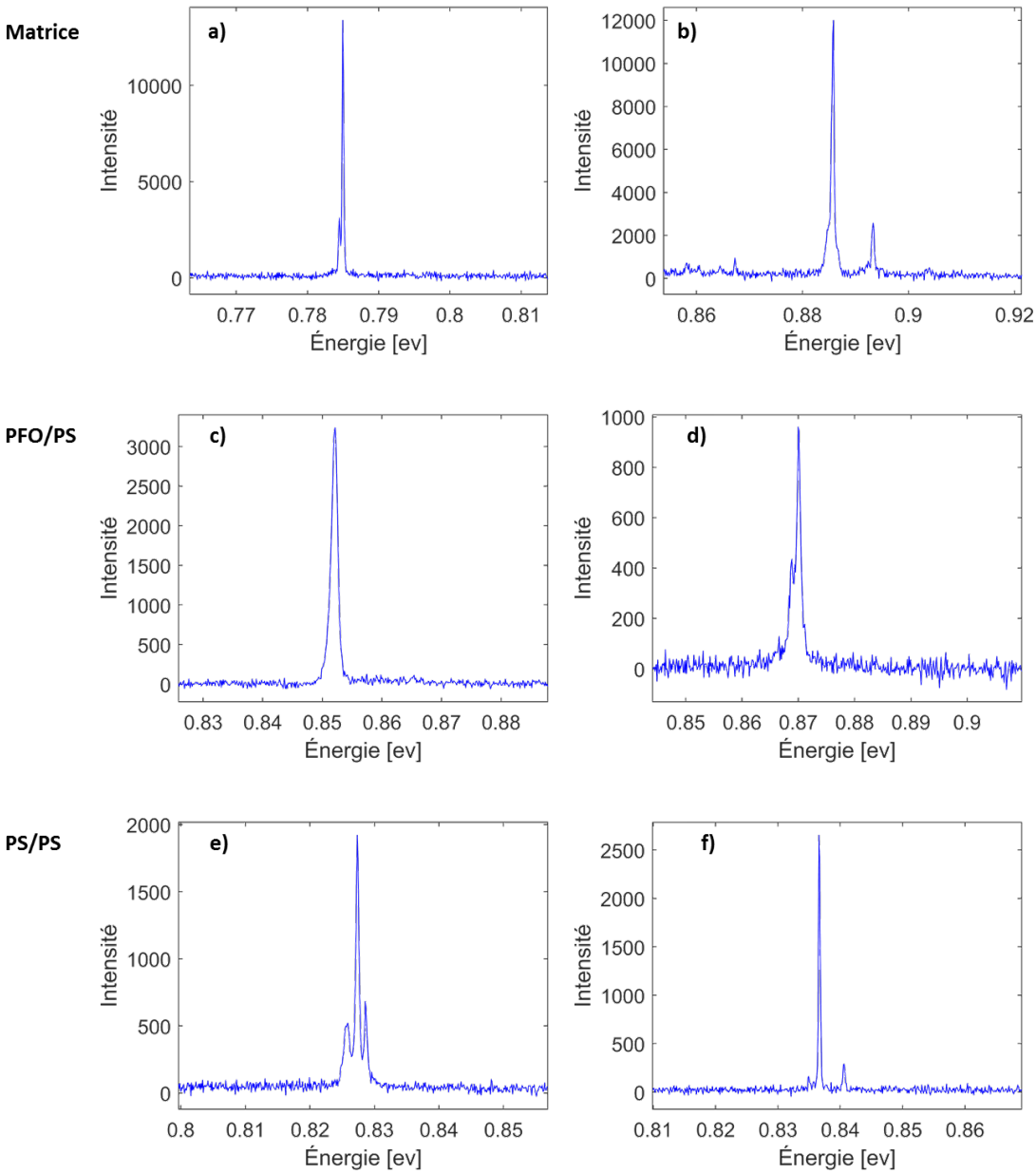

FIGURE 3.10 – Exemples de spectres de photoluminescence de nanotubes de carbone de type ablation laser : en matrice de polystyrène (a et b), en système cœur-coquille PFO/PS (c et d) et en système cœur-coquille PS/PS (e et f). Temps d'intégration des spectres : 30s.

Des études statistisques nous donnent le résultat suivant. Les nanotubes de carbone en matrice de polystyrène présentent une largeur à 5% médiane de 1,9 meV, les nanotubes de carbone en cœur-coquille PFO/PS une largeur à 5% médiane de 5,2 meV et les nanotubes de carbone en cœur-coquille PS/PS une largeur à 5% médiane de 3,8 meV, respectivement, les nanotubes les plus fins de chaque échantillon ont

une largeur à 5% de 0,9 meV, 3,7 meV et 1 meV. Autrement dit, les spectres les plus fins sont presque identiques pour les nanotubes en matrice et en coquille PS/PS.

L'élargissement des bandes peut être du à différents facteurs. Cela peut-être du à la localisation de l'exciton, comme présenté dans la partie précédente. Cela peut aussi être du à la présence de plusieurs nanotubes émettant à des longueurs d'onde très proches. Ce genre de phénomènes a été observé au cours de cette thèse. Le changement de polarisation de l'excitation permet de voir si la forme de la bande change (plusieurs nanotubes *a priori*) ou si la bande change seulement d'intensité mais pas de forme (l'élargissement, l'épaulement ou les multiples pics sont bien dus au même nanotube). Une autre hypothèse dont nous reparlerons est le phénomène de diffusion spectrale : si la longueur d'onde d'émission varie au cours du temps, cela explique l'élargissement mais aussi les multipics.

L'échantillon que nous utilisons comme référence, celui en matrice, présente des spectres plus fins que ceux en cœur-coquille. Il présente aussi des intensité des photoluminescence plus importantes que les autres échantillons. Cela n'est pas évident sur les spectres présentés mais les intensités sont plus importantes ce qui conduit à une plus grande statistique. En effet, si l'intensité de luminescence est plus grande, le nanotube sera plus facilement repéré sur les cartes comme celle présentée dans la partie 3.1. Dans la suite, la statistique sur les nanotubes de carbone en matrice sera également plus importante.

La largeur des nanotubes de carbone en système cœur-coquille PFO/PS est sensiblement plus grande que les autres.

Si nous faisons l'hypothèse que cette diffusion spectrale n'est pas la cause principale de cet élargissement, les nanotubes de carbone de l'échantillon en matrice présentent très peu de défauts, ceux avec une double coquille PS/PS en ont davantage (mais les plus fins sont équivalents) et les nanotubes de carbone avec double coquille PFO/PS encore plus. Cependant ces défauts sont assez peu nombreux pour permettre l'émission de photoluminescence. L'étape de polymérisation radicalaire n'inhibe donc pas la luminescence en créant des défauts.

Pour étudier cette évolution avec le temps, nous utilisons les traces temporelles que nous avons déjà évoquées précédemment.

3.3.3 Traces temporelles

Au cours de la partie sur la cartographie de photoluminescence, une trace de photoluminescence était associée à une carte de photoluminescence. Ici, nous allons voir les différentes traces typiques des échantillons étudiés.

Echantillon de référence

L'échantillon de référence, dont la préparation a été décrite dans la partie sur les échantillons, est un échantillon classique et utilisé couramment dans d'autres

équipes notamment au LPA [33] pour des expériences d'électrodynamique quantique en cavité. La différence est l'origine des nanotubes de carbone, dans notre cas, il s'agit de nanotubes de carbone de type ablation laser. L'échantillon est donc déposé sur SIL et placé dans la chambre du cryostat. A basse température, la trace temporelle en figure 3.11a est tracée grâce à la cartographie de photoluminescence. La luminescence observée n'est pas stable dans le temps : elle diminue jusqu'à disparaître.

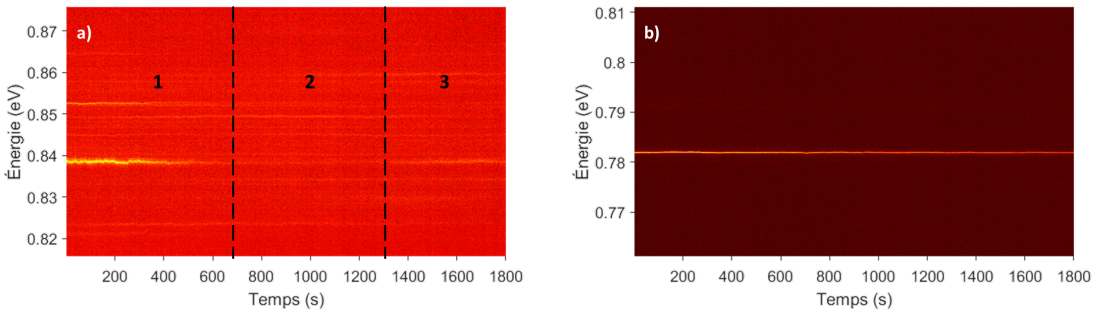

FIGURE 3.11 – Traces temporelles avec l'intensité de photoluminescence en couleur, l'énergie en ordonnée et le temps en abscisse. Echantillon de nanotubes de carbone en matrice de polystyrène comme décrit dans le protocole 2.1.2 (en a) et avec un recuit supplémentaire sous basse pression (en b). Temps d'intégration de chaque spectre : 1s.

La première hypothèse est celle d'une dérive du système optique mais après vérification, cela n'est pas le cas. D'autres nanotubes de carbone sont trouvés avec le même comportement. La luminescence disparaît lentement (voir zone 1 de la figure 3.11a) et parfois, revient au bout de quelques minutes (zone 3 de la figure 3.11a). Ce n'est pas le comportement habituel. La photoluminescence d'un nanotube de carbone peut disparaître après une trop longue exposition au laser. Mais comme il s'agit d'un nanotube unique, la luminescence disparaît alors d'un coup et non pas progressivement comme ici. Cette instabilité inattendue nous amène à remonter la chambre à température ambiante. En faisant l'hypothèse que cette évolution de la photoluminescence est due à une modification lente de l'environnement du nanotube de carbone, j'ai décidé de faire un nouveau recuit sous atmosphère inerte. La SIL est à nouveau placée sur une plaque chauffante à 375 K pendant 10 mn, cette fois-ci dans une boîte à gants sous atmosphère inerte. L'échantillon est à nouveau placé dans la chambre du cryostat. Il est important de noter qu'il s'agit du même échantillon que celui de la figure 3.11a et non un nouveau dépôt. Une fois dans la chambre du cryostat, l'échantillon est mis sous pression réduite et chauffé à 345 K pendant trois heures. Le doigt froid est ensuite redescendu à basse température, 5 K. Une trace temporelle obtenue après ce deuxième traitement est donnée sur la figure 3.11b. Les autres traces obtenues sont comparables. Le comportement observé dans un premier temps, la diminution progressive de la luminescence, n'est plus observé : la photoluminescence est désormais stable.

Sur les nouvelles traces telles que celle de la figure 3.11b, très peu de diffusion spectrale et de scintillement sont observés. Cela nous confirme qu'il s'agit d'un bon échantillon de référence, d'après ces premières observations qualitatives. Les observations que nous avons faites montrent aussi que, même dans le cas d'un échantillon en matrice, l'environnement local joue. Une étude systématique du rôle des paramètres de dépôts sur le comportement de photoluminescence des nanotubes de carbone serait donc très intéressante.

Echantillons avec coquille.

En ce qui concerne les échantillons avec double coquille, deux traces sont présentées sur la figure 3.12a et b, respectivement pour un nanotube avec double coquille PFO/PS et PS/PS. La trace temporelle 3.12a est parmi les plus stables obtenues pour la double coquille PFO/PS. En effet, les nanotubes de cet échantillon présentent beaucoup de scintillement et de diffusion spectrale. En revanche, l'échantillon PS/PS a permis de voir des nanotubes très stables comme celui présenté sur la figure 3.12b.

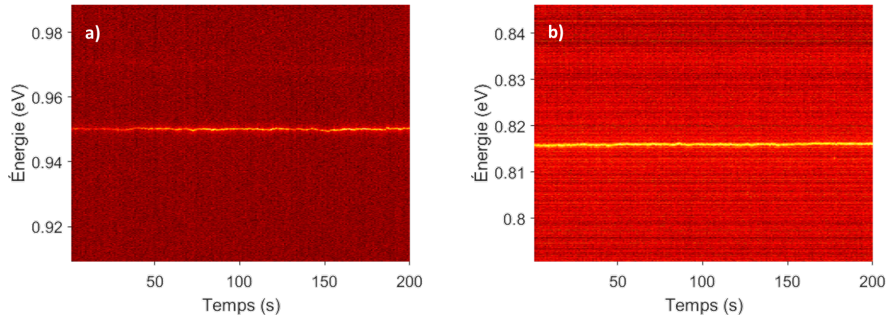

FIGURE 3.12 – Traces temporelles avec l'intensité de photoluminescence en couleur, l'énergie en ordonnée et le temps en abscisse. Echantillon de nanotubes de carbone en systèmes cœur-coquille PFO/PS (en a) et PS/PS (en b). Temps d'intégration de chaque spectre : 1s.

De manière qualitative, les nanotubes en systèmes cœur-coquille PFO/PS paraissent moins stables que ceux en coquille de PS/PS. Ces derniers ont l'air comparable aux nanotubes en matrice de polystyrène.

Nous allons maintenant voir comment ces traces peuvent être étudiées de façon quantitative.

3.4 Etude du scintillement

3.4.1 Outil : paramètre de Mandel

Le scintillement est la variation de l'intensité de photoluminescence au cours du temps. Il est observé dans la plupart des nanoémetteurs : le nombre de photons émis

varie au cours du temps. Pour caractériser cette variation, nous avons besoin d'un outil statistique qui nous permettra de comparer les différents échantillons que nous avons étudiés. Le paramètre de Mandel est un outil utilisé pour différentes sources de photons uniques : les boîtes quantiques de semiconducteurs [55] et les molécules uniques [56] par exemple.

Le paramètre de Mandel peut être défini comme ceci :

$$Q = \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2}{\langle n \rangle}$$

avec n le nombre de photons acquis durant une durée t définie, $\langle\rangle$ la moyenne sur un grand nombre d'acquisition.

Par exemple, pour une trace temporelle de 200s, si on définit $t = 1s$ alors

$$\langle n \rangle = \frac{1}{200} \sum_{i=1}^{200} n_i$$

Le paramètre de Mandel permet de mesurer l'écart à la distribution poissonienne qui est le cas où Q=1. Dans le cas de nos échantillons et à l'échelle de la seconde, le comportement est superpoissonien. Plus le paramètre de Mandel est éloigné du cas Q=1 et plus le scintillement est important. La normalisation par la moyenne du nombre de photons acquis permet de s'affranchir de la brillance de l'objet. Il est alors possible de comparer des objets de brillance différentes.

Les boîtes quantiques de semiconducteurs à température ambiante peuvent présenter une importante intensité de photoluminescence mais aussi un très grand scintillement. Dans l'article de Margolin *et al.* [55], le paramètre de Mandel pour un temps $t = 1s$ est de l'ordre de 5000 pour des boîtes quantiques de CdSe-ZnS.

3.4.2 Résultats

Le calcul de paramètre de Mandel a été fait sur les trois échantillons : l'échantillon de référence en matrice de polystyrène et sur les deux échantillons de systèmes cœur-coquille PS/PS et PFO/PS. Ce calcul est celui présenté dans la partie précédente : dans tous les cas, la trace temporelle contient 200 spectres dont le temps d'intégration est de 1s.

Les deux traces temporelles présentant les paramètres de Mandel extrêmes sont données en figure 3.13.

Sur la trace correspondant à un nanotube de carbone avec double coquille PFO/PS, le scintillement est bien visible, avec des variations sur des échelles de temps d'une cinquantaine de secondes. La diffusion spectrale est également visible, ce sera l'objet d'une prochaine partie. En ce qui concerne la trace correspondant à un nanotube de carbone en matrice de polystyrène, le scintillement n'est pas visible avec une simple observation. La diffusion spectrale n'est pas non plus observable. Plusieurs maxima, formant des lignes horizontales, sont visibles sur cette trace. Il s'agit de plusieurs

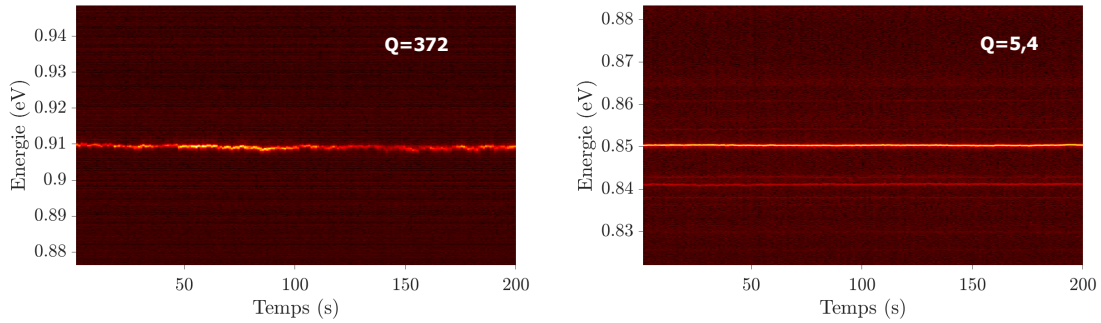

FIGURE 3.13 – Traces temporelles avec l'intensité de photoluminescence en couleur, l'énergie en ordonnée, le temps en abscisse et le paramètre de Mandel associé. Q=372 pour cette trace d'un nanotube de carbone avec double coquille PFO/PS. Q=5,4 pour cette trace d'un nanotube de carbone en matrice de polystyrène.

spectres correspondant à plusieurs nanotubes de carbone. Ces autres nanotubes ont aussi été étudiés et font partie des statistiques présentées dans ce chapitre.

Les résultats obtenus par le calcul systématique du paramètre de Mandel sur les différentes traces temporelles sont présentés sous forme d'histogramme sur la figure 3.14.

Les paramètres de Mandel des traces temporelles des nanotubes de carbone en matrice sont en rouge sur l'histogramme. Ces paramètres de Mandel proches de 1 et s'en écartent très peu : ils sont entre 5 et 33. La première conclusion est qu'il s'agit *a priori* d'un bon échantillon de référence en terme de scintillement.

En ce qui concerne les nanotubes de carbone en coquille de PFO/PS, en vert sur l'histogramme, le paramètre de Mandel se situe entre 19 et 372. Le scintillement est donc beaucoup plus important. D'autre part, une grande variabilité du scintillement sur cet échantillon. C'est ce qui était visible, qualitativement, sur les traces temporelles.

Les nanotubes de carbone en coquille de PS/PS, quant à eux, en bleu sur l'histogramme, présentent un paramètre de Mandel entre 5 et 28. La statistique est moins importante que pour l'échantillon en matrice mais le scintillement de cet échantillon paraît très comparable.

3.4.3 Conclusion

Le paramètre de Mandel est un outil statistique qui nous permet de comparer le scintillement de différents échantillons.

Comme évoqué précédemment, les matrices de polystyrène sont utilisées couramment dans la littérature pour stabiliser l'émission des nanotubes de carbone. Ce calcul du paramètre de Mandel permet de quantifier cette stabilité. Cela confirme que cela fonctionne bien, même s'il faut prendre des précautions quant au recuit lors de la préparation de l'échantillon.

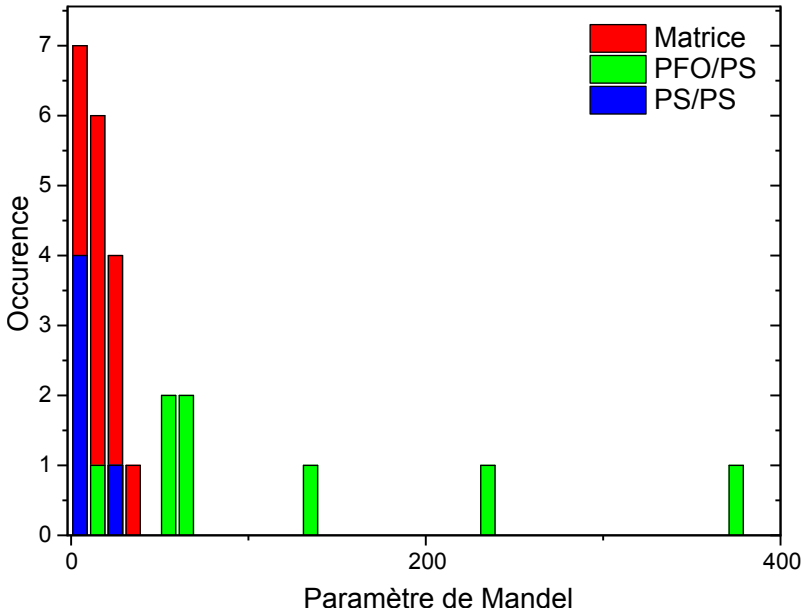

FIGURE 3.14 – Histogramme représentant le paramètre de Mandel calculé pour chaque trace temporelle de 200 s tracée, pour les trois échantillons : matrice de polystyrène en rouge, systèmes cœur-coquille PFO/PS en vert et système cœur-coquille PS/PS en bleu.

Le PFO est un polymère très utilisé dans le domaine des nanotubes de carbone. L'échantillon en cœur-coquille PFO/PS semble néanmoins beaucoup moins intéressant pour nous en terme de scintillement : dans ce cas précis, cet échantillon n'est pas satisfaisant. De façon à pouvoir conclure définitivement sur l'efficacité de cette combinaison de polymères, des expériences sur des échantillons issus de différentes synthèses sont nécessaires.

L'objectif était de retrouver les mêmes propriétés de scintillement et de diffusion spectrale que l'échantillon de référence. En ce qui concerne l'échantillon à double coquille PS/PS, l'objectif de réduction du scintillement est atteint.

3.5 Diffusion spectrale

3.5.1 Introduction

Le deuxième phénomène que nous voulons limiter dans ce travail est la diffusion spectrale. Il s'agit de la variation au cours du temps de l'énergie des photons émis. Ce bruit peut être étudié de différentes manières, comme nous allons le voir au cours de ce chapitre. Ce phénomène étant très courant pour les nanoémetteurs en général et dans le cas des nanotubes de carbone en particulier, d'autres équipes ont fait ce type d'études ce qui va nous donner des points de référence supplémentaires.

Tout d'abord, nous avons utilisé l'outil le plus simple en statistique : l'écart-type.

3.5.2 Ecart-type

Il s'agit, ici, de comparer les nanotubes de carbone que nous avons étudiés, entre eux et avec d'autres, de la littérature. Pour cela, comme dans le cas du scintillement, nous avons calculé l'écart-type de la position en énergie pour chacune des traces temporelles de photoluminescence. Un histogramme des résultats obtenus est donné sur la figure 3.15.

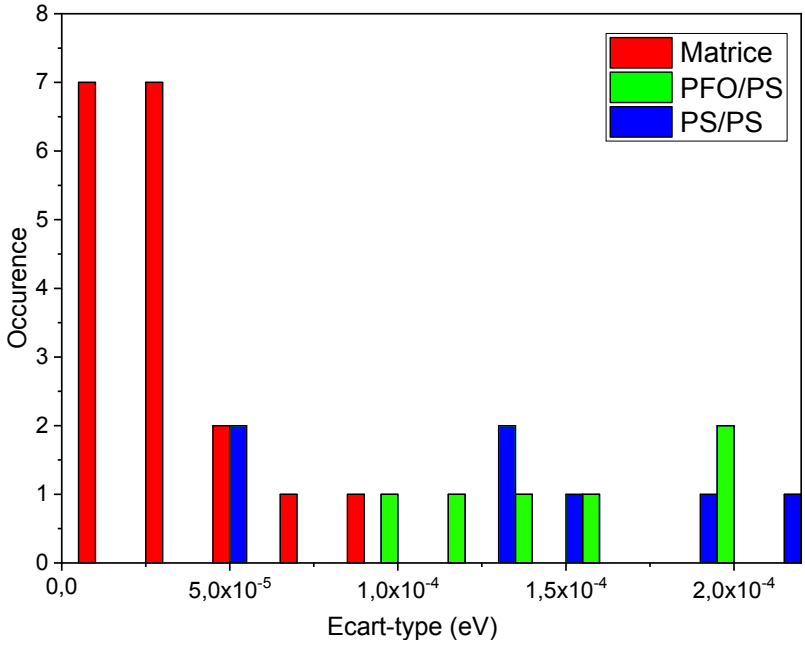

FIGURE 3.15 – Histogramme représentant l'écart-type calculé pour les différentes traces des trois échantillons : matrice de polystyrène en rouge, systèmes cœur-coquille PFO/PS en vert et système cœur-coquille PS/PS en bleu. Temps d'intégration d'un spectre : 1 s. Toutes les traces sont constituées de 200 spectres pour cette étude.

L'écart-type des nanotubes de carbone en matrice, représenté en rouge sur l'histogramme, se situe entre 7.10^{-6}et 1.10^{-4} eV. Comme l'étude qualitative des traces temporelles l'avait prévu, les nanotubes de carbone en matrice de polystyrène présentent une très grande stabilité en énergie. La majorité des nanotubes en matrice étudiés ont une énergie dont l'écart-type est inférieur à 50 µeV, ce qui correpond à moins de 1% de la largeur à 5%. Il est donc possible de les considérer comme stables. Les deux autres échantillons : ceux en cœur-coquille présentent davantage de diffusion spectrale. Les nanotubes de carbone avec double coquille de PFO/PS, en vert sur l'histogramme, ont un écart-type en énergie situé entre 8.10^{-5}et $2{,}1.10^{-4}$ eV. Ceux avec une double coquille PS/PS, en bleu sur l'histogramme, sont dans une gramme très proche : entre 4.10^{-5}et 2.10^{-4} eV. Ces deux échantillons en coquille présentent donc des écart-types d'énergie assez dispersés par rapport à l'échantillon en matrice. Cependant les plus stables d'entre eux sont du même ordre de grandeur que ceux en matrice. Cela conforte l'idée selon laquelle l'échantillon de référence est

effectivement une bonne référence.

Comparons maintenant ces chiffres avec ceux de la littérature. Dans l'article de Noé, *et al.* [29] dont il sera à nouveau question par la suite, un nanotube de carbone est présenté comme particulièrement stable grâce à son dépôt sur le nitrure de bore hexagonal. Il s'agit là d'une autre piste pour protéger le nanotubes de carbone de son environnement, en l'occurrence du substrat. Le *h*BN est en effet un matériau très étudié depuis quelques années et il présente très peu de pièges à charges [57], il est notamment utilisé pour réduire les instabilités électroniques dans les boîtes quantiques de graphène. L'écart-type donné pour l'un de ces nanotubes particulièrement stables est de 9.10^{-5}eV : autrement dit dans la gamme de ceux que nous avons présentés sur la figure 3.15. Dans l'article [29], les auteurs comparent ce nanotube très stable à un autre déposé directement sur un substrat en silice. Celui-ci présente un écart-type de l'ordre de 1.10^{-3}eV, c'est-à-dire un à deux ordres de grandeur au dessus de ce que l'on observe sur nos structures cœur-coquille. Les trois types d'échantillons que nous avons présentés dans la figure 3.15 sont donc tous plus stables que ce nanotube de carbone nus sur substrat. L'effet de la coquille est donc bénéfique, du point de vue de la diffusion spectrale.

L'écart-type nous permet de situer nos échantillons entre eux et par rapport à la littérature, en terme de diffusion spectrale. A l'échelle de temps étudiée, temps d'intégration de 1s, notre échantillon de référence est très stable et les échantillons de systèmes cœur-coquille sont un peu moins stables mais comparables aux meilleures références de la littérature.

3.5.3 Déviation d'Allan

La déviation d'Allan est un outil statistique qui permet d'aller un peu plus loin dans l'analyse du bruit que le simple écart-type. Il permet d'étudier la stabilité de systèmes et ainsi que les origines possibles des bruits détectés. Pour cette partie, je me suis principalement appuyée sur la thèse d'Olga Kozlova [58] sur la caractérisation d'une horloge à piégeage cohérent de population dans une vapeur thermique de césium. Cet outil est en effet utilisé pour étudier la stabilité des horloges, mais aussi pour étudier la diffusion spectrale des nanotubes de carbone [29].

Tout d'abord, définissons la déviation d'Allan.

Ici, la grandeur étudiée est l'énergie correspondant au maximum d'intensité de photoluminescence. On définit $\overline{e_k}$ la valeur moyenne de l'énergie sur l'intervalle τ défini par : $\tau = t_{k+1} - t_k$.

$$\overline{e_k} = \frac{1}{\tau} \int_{t_k}^{t_{k+1}} e(t)dt$$

Les grandeurs introduites ici sont représentées sur la figure 3.16.

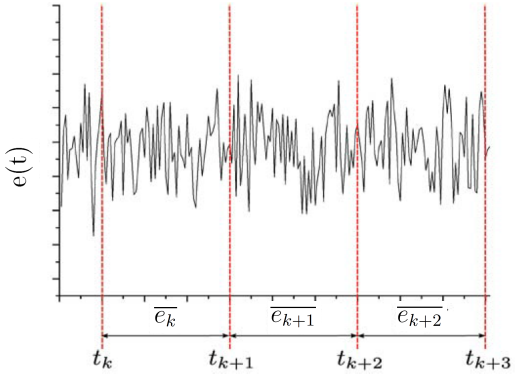

FIGURE 3.16 – Figure adaptée de la thèse d'Olga Kozlova [58]. Représentation pour un signal e(t) des grandeurs $\overline{e_k}$ et t_k

La déviation d'Allan σ_e de l'énergie s'écrit alors :

$$\sigma_e^2(\tau) = \frac{1}{2}\left\langle(\overline{e_{k+1}} - \overline{e_k})^2\right\rangle = \frac{1}{2}\lim_{n\to\infty}\left[\frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n}(\overline{e_{k+1}} - \overline{e_k})^2\right]$$

Dans les cas calculés par la suite, les traces temporelles utilisées sont longues de 1800 secondes et la gamme de τ utilisée sera considérée comme compatible avec le cadre de la limite (n supérieur à 3, c'est-à-dire τ inférieur ou égal à 512 s) ou 200 secondes dans le cas d'un nanotube de carbone en coquille PS/PS (n supérieur à 3, c'est-à-dire τ inférieur ou égal à 64 s).

L'écart-type que nous avons calculé dans la partie précédente est la variation d'Allan de l'énergie pour $\tau = 1s$. Il s'agit maintenant de faire varier la valeur de τ pour voir la variation de la déviation d'Allan.

3.5.4 Résultats et comparaisons

Pour cette étude de la déviation d'Allan, nous allons comparer trois traces correspondant à trois nanotubes de carbone différents : avec double coquille PFO/PS, avec double coquille PS/PS et en matrice de PS. Ces traces sont représentées sur la figure 3.17 (respectivement a,b et c). La stabilité de l'émission du nanotube en matrice est beaucoup plus grande que celle du nanotube en coquille PFO/PS, qualitativement.

Toutes les études en fonction du temps sur les nanotubes de carbone avec double coquille PS/PS ont été faites sur une durée de 200 s. Il s'agissait du premier échantillon synthétisé et étudié dans le cadre de cette thèse. C'est la raison pour laquelle la trace présentée est plus courte que les deux autres et donc que le calcul de déviation d'Allan se fait sur une gamme de τ plus petite.

La déviation d'Allan est calculée pour des valeurs de τ allant de 1 s à 512 s pour les traces de 1800 s et de 1 à 64 s. Et les trois courbes obtenues sont tracées en figure 3.17.

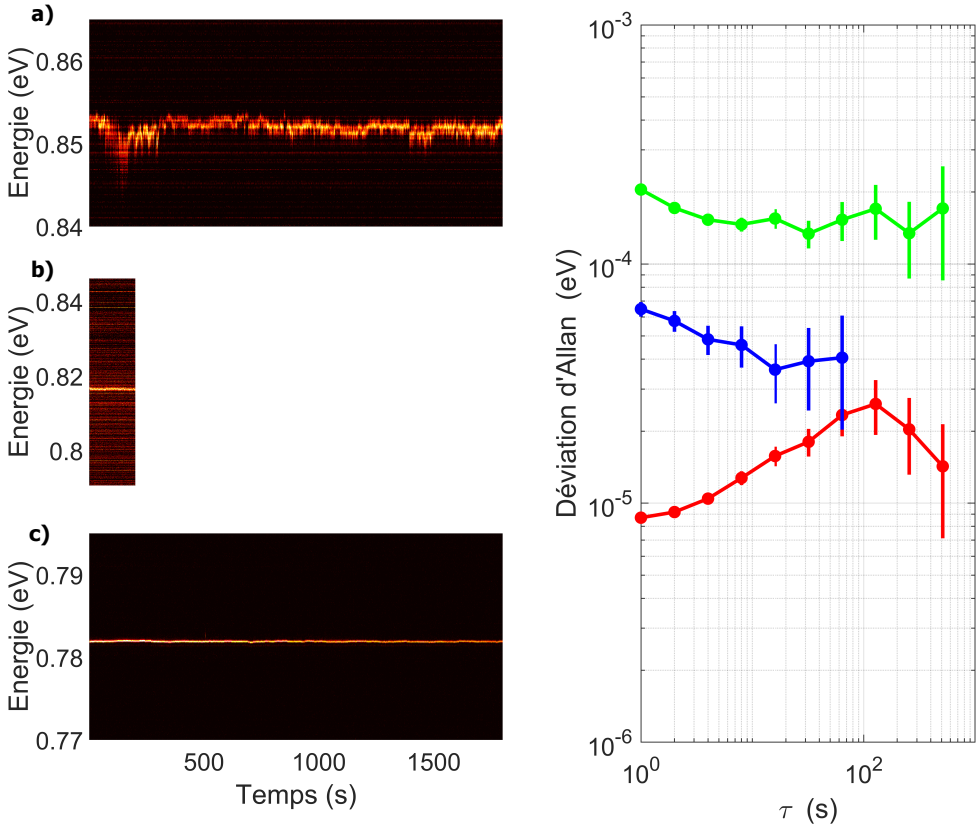

FIGURE 3.17 – Traces temporelles avec l'intensité de photoluminescence en couleur, l'énergie en ordonnée et le temps en abscisse. Echantillon de nanotubes de carbone en systèmes cœur-coquille PFO/PS (en a), en système cœur-coquille PS/PS (en b) et matrice de polystyrène (en c). Temps d'intégration de chaque spectre : 1 s. Déviations d'Allan associées à ces trois traces : nanotube avec double coquille PFO/PS en vert, nanotube avec double coquille PS/PS en bleu et nanotube en matrice de polystyrène en rouge.

A titre de comparaison, dans l'article de Noé, *et al.* [29], les auteurs tracent la même figure avec leurs échantillons. Cette figure est reproduite sur la figure 3.18. Les deux nanotubes présentés sont respectivement déposés sur de la silice et du *h*BN. Celui déposé sur de la silice présente une très forte diffusion spectrale alors que celui sur *h*BN paraît très stable.

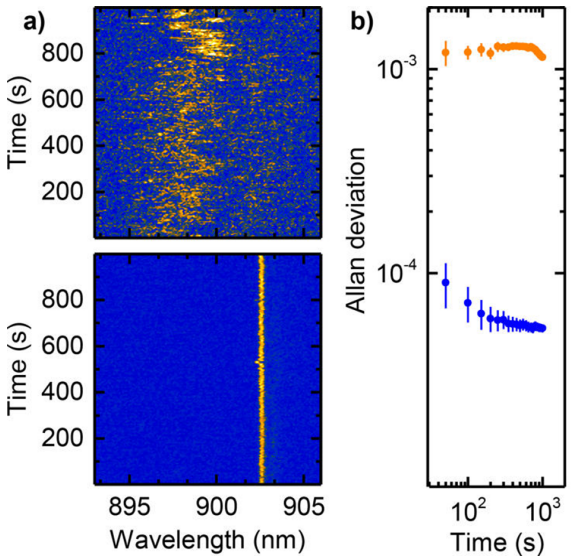

FIGURE 3.18 – Source : article de Noé, *et al* [29]. Traces temporelles d'un nanotube de carbone déposé sur SiO_2 (en (a) haut) et *h*BN (en (a) bas). Déviation d'Allan correspondantes (en b) du nanotube sur SiO_2 (en orange) et de celui sur *h*BN (en bleu).

La déviation d'Allan du nanotube en double coquille PFO/PS (en vert) reste stable lorsque τ augmente. La déviation d'Allan du nanotube de carbone avec double coquille PS/PS (en bleu) semble diminuer un peu.

Celle du nanotube de carbone en matrice (en rouge) augmente jusqu'à $\tau = 100$s puis diminue. Cette augmentation est due à une oscillation de l'énergie d'émission avec une période d'environ 100 s. Cette oscillation est visible sur la trace en regardant attentivement. Une fois cette période dépassée, la déviation d'Allan diminue puisque l'oscillation ne se voit plus dans l'intégrale.

Le premier point de chaque courbe correspond aux écarts-types que nous avons comparés dans la partie 5.3. D'après les tracés de déviations d'Allan, les échantillons en coquille, quelque soit l'échelle de temps utilisée, plus stable que celui sur silice. Et celui en matrice est plus stable que celui sur *h*BN.

Selon la théorie de la déviation d'Allan sur les oscillateurs, la pente de la déviation d'Allan donne le type de bruit mis en jeu. Les deux nanotubes en double coquille semblent avoir le même type de pente de la déviation d'Allan mais à des valeurs différentes. Une hypothèse possible est qu'il s'agit du même type de bruit avec une plus forte amplitude dans le cas PFO/PS que dans le cas PS/PS. Le bruit et donc son origine paraissent très différents dans le cas du nanotube en matrice.

Une étude plus approfondie sur des temps plus courts et davantage de traces permettraient de déterminer les causes de cette diffusion spectrale.

3.6 Conclusion

La qualité des échantillons préparés lors du chapitre précédent, en terme de diffusion spectrale et de scintillement, est visible à l'échelle de l'objet unique. Nous avons donc mis en place un dispositif permettant des études de microphotoluminescence à basse température adapté au faible rendement quantique des nanotubes de carbone. Nous avons notamment utilisé des lentilles à immersion solide permettant d'optimiser la collection de la photoluminescence ainsi qu'un système d'imagerie permettant d'ajuster l'alignement.

Les spectres que nous avons obtenus présentent une grande variété de profils que nous avons rationnalisés grâce à un critère : la largeur à 5% de la hauteur maximale. Ce premier critère nous a permis de mettre en avant la finesse des raies d'émission des nanotubes en matrice. Comme les autres résultats observés au cours de ce chapitre, cela tend à montrer que la référence choisie est une bonne référence. Cela montre aussi le fait qu'il y ait pas ou peu de défauts créés lors de la polymérisation radicalaire pour les nanotubes de carbone en coquille de PS/PS. L'étude qualitative des traces temporelles de photoluminescence permet de mettre en évidence la stabilité des nanotubes avec une double coquille PS/PS. Cela nous est confimé par les études statistiques que nous avons menées ensuite sur le scintillement, à l'aide du paramètre de Mandel, et sur la diffusion spectrale avec l'écart-type de l'énergie d'émission.

Nous nous sommes aussi servi d'un outil très utilisé pour les études de bruits dans les oscillateurs : la déviation d'Allan. Cette étude nous permet de comparer nos échantillons avec ceux d'une autre équipe et de conclure que la stabilité des échantillons est très grande du point de vue de la diffusion spectrale. Comme évoqué dans le chapitre 2, une autre piste pour encore améliorer la stabilité de l'émission est d'augmenter l'épaisseur de la coquille. De prochaines études avec davantage de statistiques permettraient notamment de mettre en évidence les différentes sources de bruits au sein des échantillons étudiés. Les différences notées entre les différents échantillons ainsi que la comparaison avec la littérature met en lumière l'importance de l'environnement sur l'émission des nanotubes de carbone. Afin de pouvoir rendre plus systématique ces études, il serait possible d'utiliser des nanotubes de carbone de type CoMoCat qui émettent dans la gamme de détection des détecteurs silicium. Ces détecteurs sont plus sensibles donc la statistique serait plus facile à faire que dans le cas des nanotubes de carbone de type ablation laser. Une fois ces statistiques systématiques effecturées sur différentes combinaisons de polymère, il sera possible de vérifier que les conclusions sont transposables aux nanotubes de carbone de type ablation laser.

Conclusions et perspectives

Dans l'objectif d'intégrer les nanotubes de carbone dans des dispositifs de nanophotonique, nous avons vu qu'il était important de les protéger. Les nanotubes de carbone individuels sont fragiles, notamment vis à vis de la lithographie. Par ailleurs, la maîtrise de la photoluminescence nécessite une protection contre l'environnement qui pertube la stabilité de l'émission. L'instabilité de l'énergie de photoluminescence, autrement dit la diffusion spectrale, et l'instabilité l'intensité de photoluminescence, autrement dit le scintillement, sont deux problèmes qui se posent pour des applications en photonique. Et ces instabilités sont directement liées à l'environnement diélectrique du nanotube de carbone : notamment le mouvement des charges à proximité.

Afin de protéger les nanotubes de carbone tout en conservant leur caractère manipulable, notre stratégie a été de former une coquille protectrice autour des nanotubes. La technique pour former cette coquille a été choisie avec soin, en s'inspirant de la littérature et en s'appuyant sur de précédentes expériences de l'équipe. Nous avons utilisé la fonctionnalisation en micelles. Les surfactants permettent en effet de séparer les nanotubes de carbone qui ont tendance à s'agréger et les micelles forment des nano-réacteurs pour les réactions de fonctionnalisation. Cette technique permet un bon rendement de fonctionnalisation.

Nous avons fait le choix de polymères pour le matériau constituant la coquille. En effet, les matrices de polymères présentaient de bons résultats dans la littérature. Les polymères les plus classiques pour les nanotubes de carbone sont le PFO et le polystyrène. Ils sont neutres, transparents et accessibles. Notre choix s'est donc porté sur ces polymères. La stratégie de synthèse a été de faire deux étapes successives. La première consiste à ajouter un polymère en solution (PFO ou polystyrène) dans une solution micellaire de nanotubes de carbone. Le polymère entre dans la micelle et s'enroule spontanément autour du nanotube, formant une coquille par interaction π. Cette étape évite de former des défauts le long des nanotubes de carbone puisqu'il n'y a pas de réaction chimique, pas de formation de liaisons covalentes. Une seconde étape est alors menée. Il s'agit d'ajouter du styrène et du divinylbenzène, les monomères associés à du polystyrène réticulé, dans la solution micellaire précédente. Ces monomères entrent eux aussi dans les micelles, autour du nanotube et de sa première coquille. Une polymérisation radicalaire est alors amorcée à l'aide d'un initiateur de radicaux. Cela permet de former une seconde coquille de polystyrène réticulé autour de la première coquille. Cette deuxième coquille est très stable du fait de sa réticulation et se comporte comme un filet qui maintient la première couche autour du nanotube de carbone. La première couche protège le nanotube des radicaux présents lors de la deuxième étape, d'où la nécessité de procéder à ces deux étapes successivement.

De nombreuses caractérisations ont été menées pour vérifier la structure de ces systèmes cœur-coquille. La dispersion des nanotubes de carbone avec coquille est possible dans un solvant usuel tel que le THF (alors que ce n'est pas le cas pour les

nanotubes nus). Cette propriété physicochimique est, en soi, importante pour les études et applications des nanotubes. La microscopie électronique à balayage nous permet de confirmer la présence de polymère. La microscopie par force atomique permet d'évaluer l'homogénéité de la coquille : l'épaisseur de la coquille est homogène le long d'un tube et est approximativement la même sur l'ensemble des nanotubes d'un échantillon. L'épaisseur de la coquille est de l'ordre du nanomètre. Les études de thermogravimétrie tendent à confirmer la présence de la double coquille attendue. Les spectres d'absorbance et les cartes de PLE tracés confirment que les propriétés optiques ne sont pas inhibées par la synthèse de la coquille. Autrement dit, pas ou peu de défauts sont introduits lors de la synthèse. Le premier indice sur l'efficacité de la protection de la coquille est donné par l'observation de luminescence d'un dépôt solide. Les nanotubes métalliques mêlés aux nanotubes semiconducteurs empêchent l'émission des nanotubes agrégés. Le fait que ceux en coquille puissent émettre, même agrégés, est une preuve que la coquille permet de les séparer efficacement. Les excitons ne peuvent pas passer d'un nanotube à un autre dans ces conditions. Cette synthèse ainsi que les caractérisations sur des ensembles de nanotubes de carbone en coquille ont fait l'objet d'un article [59].

Une fois cette synthèse réalisée et caractérisée, il s'agit de vérifier l'efficacité de la coquille pour lutter contre les phénomènes de scintillement et de diffusion spectrale. Pour cela, il est nécessaire de travailler avec des nanotubes de carbone individuels et à basse température. Un montage de microphotoluminescence à température cryogénique a été mis en place au début de cette thèse pour étudier les échantillons de systèmes cœur-coquille. Dans le cadre de l'étude du scintillement et de la diffusion spectrale, nous avons comparé nos résultats avec la littérature ainsi qu'à une référence : les nanotubes de carbone en matrice de polystyrène. Ces matrices largement utilisées dans la littérature n'avaient toutefois jamais fait l'objet d'une étude poussée sur l'influence des paramètres de préparation ni de statistique sur les nanotubes au sein de la matrice. Nous nous sommes attachés à cette étude pour mettre en exergue l'importance des conditions de recuit, les très bonnes propriétés en terme de scintillement et de diffusion spectrale mais aussi une certaine variabilité des résultats. A l'aide d'outils tels que le paramètre de Mandel et la déviation d'Allan, il a été possible de comparer les différents échantillons préparés, les comparer à la référence en matrice et à la littérature. Les résultats sont très encourageants : les deux types d'échantillons en coquille présentent de bons résultats. L'échantillon PS/PS présente une très grande stabilité avec des propriétés très proches de celles de la matrice référence. L'échantillon PFO/PS présente des résultats plus disparates en terme de stabilité mais des propriétés globalement meilleures qu'en l'absence de coquille.

Cette piste des systèmes cœur-coquille est donc extrêment prometteuse dans la protection des nanotubes et en particulier la diminution du scintillement et de la diffusion spectrale. Cette étude fait l'objet d'un article en cours de rédaction.

Afin de poursuivre cette étude, il serait nécessaire de faire davantage de statistiques. Dans cette thèse, un échantillon de chaque type a été étudié en microphotolumines-

cence à basse température : un en matrice, un avec double coquille PS/PS et un avec double coquille PFO/PS. Pour chacun de ces échantillons, une statistique a été menée sur quelques nanotubes de carbone. Mais il serait important de refaire ces statistiques sur de nouveaux échantillons. Par exemple, l'échantillon PFO/PS que nous avons étudié présente de moins bonnes propriétés que celui PS/PS. Il faudrait pouvoir étudier la reproductibilité de ce résultat et voir s'il existe une véritable différence de comportement entre le PFO et le polystyrène ou s'il s'agit simplement d'un paramètre de la synthèse qui a été moins bien ajusté.

Une étude systématique reste aussi à mener sur les paramètres de synthèse des échantillons en coquille. Il est possible de faire varier les surfactants, le pH de la solution, etc. notamment pour faire varier la taille des micelles et voir s'il y a une influence sur l'épaisseur de la coquille. Comme précisé dans le chapitre 2, nous avons en effet essayé d'augmenter la taille de la coquille mais l'équilibre micellaire était rompu lors de l'ajout de davantage de polymère et la précipitation de la solution mettait fin à la synthèse. La taille et la forme des micelles peuvent être modifiées en jouant sur la concentration en surfactant, en faisant des mélanges de surfactants, en modifiant le pH, cela pourrait donc permettre de modifier l'épaisseur des coquilles. Il s'agirait ensuite de faire une étude des propriétés optiques en fonction de l'épaisseur. D'autres changements pourraient aussi être faits sur les coquilles, en particulier faire varier les polymères utilisés.

Toutes ces études systématiques demandent beaucoup de temps. Le temps d'une synthèse d'un échantillon de cœur-coquille avec purification et redispersion dans un solvant usuel est d'environ une semaine. En ce qui concerne l'étude par microphotoluminescence à basse température, le temps d'alignement, de placement de l'échantillon dans la chambre du cryostat et d'obtention des premiers spectres peut être très long. En effet, dans l'objectif de mettre les nanotubes de carbone en coquille dans des dispositifs photoniques, nous avons travaillé dans les longueurs d'onde des télécommunications. En comparaison avec les nanotubes de carbone principalement utilisés dans la littérature (CoMoCat ou HipCO), les nanotubes de type ablation laser sont moins disponibles. En effet, ils ne sont pas commercialisés contrairement aux autres et des collaborations avec des laboratoires qui synthétisent des nanotubes sont donc nécessaires. D'autre part, la détection dans cette gamme de longueurs d'onde est plus difficile : les détecteurs sont plus onéreux ou moins performants. Les détecteurs silicium qui permettent de détecter la luminescence des nanotubes HipCO et CoMoCat sont très sensibles. Par exemple, après avoir déposé les nanotubes avec coquille sur une lentille à immersion solide, celle-ci est placée dans le cryostat. Il faut ensuite trouver les nanotubes de carbone pour pouvoir les étudier. Un système d'imagerie permet de faire des cartes de photoluminescence : un spectre de quelques secondes (cinq dans mon cas) est pris en chaque point d'une carte. Avec une photodiode à avalanche, quelques secondes suffiraient à avoir une carte de photoluminescence au lieu d'une heure et demie dans le cadre de ma thèse.

Une option pour les prochaines études est de faire les études systématiques décrites précédemment sur ces types de nanotubes commerciaux. Une fois les connaissances

avancées dans ces domaines, il sera possible d'adapter les synthèses sur des nanotubes de plus large diamètre : les nanotubes de carbone de type ablation laser.

Cette thèse a permis de mettre au point une nouvelle technique de protection des nanotubes de carbone contre les effets des mouvements de charges dans leur environnement local. Cette technique est efficace et ouvre la voie à un large champ d'exploration dans le domaine des systèmes cœur-coquille à base de nanotubes de carbone.

BIBLIOGRAPHIE

[1] S M Bachilo, M S Strano, C Kittrell, R H Hauge, R E Smalley, and R B Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602) :2361–2366, 2002. 1, 12, 49

[2] Etienne Gaufrès, Nicolas Izard, Xavier Le Roux, Saïd Kazaoui, Delphine Marris-Morini, Eric Cassan, and Laurent Vivien. Optical microcavity with semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Optics Express*, 18(6) :5740, 2010. 2

[3] Hiroaki Ozawa, Natsuko Ide, Tsuyohiko Fujigaya, Yasuro Niidome, and Naotoshi Nakashima. One-pot Separation of Highly Enriched (6,5)-Single-walled Carbon Nanotubes Using a Fluorene-based Copolymer. *Chemistry Letters*, 40(3) :239–241, 2011. 2, 31

[4] Adrien Jeantet. *Cavity Quantum Electrodynamics with Carbon Nanotubes*. PhD thesis, Université Sorbonne Paris Cité, Paris, March 2017. 7, 9, 10, 59

[5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1) :109–162, January 2009. 6, 8

[6] Cyrielle Roquelet. *Transfert d'énergie dans des composés nanotube de carbone/porphyrine*. PhD thesis, Université Paris Sud, Paris, 2012. 9, 12, 15, 24, 49

[7] Fabien Vialla. *Interaction entre les nanotubes de carbone et leur environnement physico-chimique : vers un contrôle des propriétés optiques*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Paris, 2014. 10, 67, 68

[8] Sébastien Berger. *Etude optique de la dynamique des interactions électroniques dans des nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, Paris, 2007. 11

[9] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103(1-3) :2555–2558, June 1999. 11

[10] R.B. Weisman, S.M. Bachilo, and D. Tsyboulski. Fluorescence spectroscopy of single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension. *Applied Physics A*, 78(8) :1111–1116, May 2004. 12, 49

[11] Gordana Dukovic, Feng Wang, Daohua Song, Matthew Y. Sfeir, Tony F. Heinz, and Louis E. Brus. Structural Dependence of Excitonic Optical Transitions and Band-Gap Energies in Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 5(11) :2314–2318, November 2005. 13

[12] Claus F Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer Science & Business Media, 2012. 13

[13] Alexander Högele, Stefan Seidl, Martin Kroner, Khaled Karrai, Christian Schulhauser, Omar Sqalli, Jan Scrimgeour, and Richard J. Warburton. Fiber-based confocal microscope for cryogenic spectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 79(2) :023709, 2008. 13

[14] Christophe Galland, Alexander Högele, Hakan E. Türeci, and Ataç Imamoğlu. Non-Markovian Decoherence of Localized Nanotube Excitons by Acoustic Phonons. *Physical Review Letters*, 101(6) :067402, 2008. 13, 67

[15] Xuedan Ma, Oleksiy Roslyak, Feng Wang, Juan G. Duque, Andrei Piryatinski, Stephen K. Doorn, and Han Htoon. Influence of exciton dimensionality on spectral diffusion of single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 8(10) :10613–10620, 2014. 13, 19

[16] Xuedan Ma, Nicolai F Hartmann, Jon K S Baldwin, Stephen K Doorn, and Han Htoon. Room-temperature single-photon generation from solitary dopants of carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 10(8) :671–675, 2015. 13

[17] Christophe Raynaud. *Spectroscopie d'absorption et d'émission des excitons dans les nanotubes de carbone*. PhD thesis, Université Paris Diderot - Paris VII, Paris, November 2018. 14

[18] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56, November 1991. 14

[19] Pavel Nikolaev, Michael J Bronikowski, R.Kelley Bradley, Frank Rohmund, Daniel T Colbert, K.A Smith, and Richard E Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical Physics Letters*, 313(1-2) :91–97, November 1999. 15, 32

[20] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, and Richard E. Smalley. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*, 273(5274) :483–487, July 1996. 15

[21] O. Jost, A. A. Gorbunov, W. Pompe, T. Pichler, R. Friedlein, M. Knupfer, M. Reibold, H.-D. Bauer, L. Dunsch, M. S. Golden, and J. Fink. Diameter grouping in bulk samples of single-walled carbon nanotubes from optical absorption spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 75(15) :2217–2219, October 1999. 15

[22] Alexander Högele, Christophe Galland, Martin Winger, and Atac Imamolu. Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 100(21) :217401, 2008. 16

[23] Xiaowei He, Brendan J. Gifford, Nicolai F. Hartmann, Rachelle Ihly, Xuedan Ma, Svetlana V. Kilina, Yue Luo, Kamran Shayan, Stefan Strauf, Jeffrey L. Blackburn, Sergei Tretiak, Stephen K. Doorn, and Han Htoon. Low-Temperature

Single Carbon Nanotube Spectroscopy of sp3 Quantum Defects. *ACS Nano*, 11(11) :10785–10796, 2017. 16

[24] Xuedan Ma, Anthony R. James, Nicolai F. Hartmann, Jon K. Baldwin, Jason Dominguez, Michael B. Sinclair, Ting S. Luk, Omri Wolf, Sheng Liu, Stephen K. Doorn, Han Htoon, and Igal Brener. Solitary Oxygen Dopant Emission from Carbon Nanotubes Modified by Dielectric Metasurfaces. *ACS Nano*, 11(6) :6431–6439, 2017. 16

[25] Adrien Jeantet, Yannick Chassagneux, Christophe Raynaud, Philippe Roussignol, Jean-Sébastien Lauret, Benjamin Besga, Jérôme Estève, Jakob Reichel, and Christophe Voisin. Widely tunable single-photon source from a carbon nanotube in the Purcell regime. *Physical Review Letters*, 116(24) :247402, 2016. 16, 58, 59

[26] X. He, H. Htoon, S. K. Doorn, W. H. P. Pernice, F. Pyatkov, R. Krupke, A. Jeantet, Y. Chassagneux, and C. Voisin. Carbon nanotubes as emerging quantum-light sources. *Nature Materials*, page 1, 2018. 17

[27] Svetlana Khasminskaya, Felix Pyatkov, Karolina Słowik, Simone Ferrari, Oliver Kahl, Vadim Kovalyuk, Patrik Rath, Andreas Vetter, Frank Hennrich, Manfred M. Kappes, G. Gol'tsman, A. Korneev, Carsten Rockstuhl, Ralph Krupke, and Wolfram H. P. Pernice. Fully integrated quantum photonic circuit with an electrically driven light source. *Nature Photonics*, 10(11) :727–732, November 2016. 17

[28] Irina V. Zaporotskova, Natalia P. Boroznina, Yuri N. Parkhomenko, and Lev V. Kozhitov. Carbon nanotubes: Sensor properties. A review. *Modern Electronic Materials*, 2(4) :95–105, December 2016. 19

[29] Jonathan C. Noé, Manuel Nutz, Jonathan Reschauer, Nicolas Morell, Ioannis Tsioutsios, Antoine Reserbat-Plantey, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Adrian Bachtold, and Alexander Högele. Environmental Electrometry with Luminescent Carbon Nanotubes. *Nano Lett.*, 18(7) :4136–4140, July 2018. 19, 21, 78, 81

[30] Ibrahim Sarpkaya, Zhengyi Zhang, William Walden-Newman, Xuesi Wang, James Hone, Chee W Wong, and Stefan Strauf. Prolonged spontaneous emission and dephasing of localized excitons in air-bridged carbon nanotubes. *Nature communications*, 4 :2152, 2013. 19

[31] Matthias S Hofmann, Jan T Glückert, Jonathan Noé, Christian Bourjau, Raphael Dehmel, and Alexander Högele. Bright, long-lived and coherent excitons in carbon nanotube quantum dots. *Nature nanotechnology*, 8(7) :502–5, 2013. 20

[32] Nan Ai, William Walden-Newman, Qiang Song, Sokratis Kalliakos, and Stefan Strauf. Suppression of blinking and enhanced exciton emission from individual carbon nanotubes. *ACS Nano*, 5(4) :2664–2670, 2011. 21, 22, 31, 55, 58

[33] A Jeantet, Y Chassagneux, T Claude, P Roussignol, J S Lauret, J Reichel, and C Voisin. Exploiting One-Dimensional Exciton-Phonon Coupling for Tunable

and Efficient Single-Photon Generation with a Carbon Nanotube. *Nano Letters*, 17(7) :4184–4188, 2017. 21, 31, 72

[34] William Walden-Newman, Ibrahim Sarpkaya, and Stefan Strauf. Quantum light signatures and nanosecond spectral diffusion from cavity-embedded carbon nanotubes. *Nano Letters*, 12(4) :1934–1941, 2012. 21, 31

[35] Adrien Jeantet, Yannick Chassagneux, Théo Claude, Jean Sebastien Lauret, and Christophe Voisin. Interplay of spectral diffusion and phonon-broadening in single photo-emitters : The case of carbon nanotubes. *Nanoscale*, 10(2) :683–689, 2017. 21

[36] Christophe Galland, Yagnaseni Ghosh, Andrea Steinbrück, Milan Sykora, Jennifer A. Hollingsworth, Victor I. Klimov, and Han Htoon. Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature*, 479(7372) :203–207, November 2011. 22

[37] Botao Ji, Emerson Giovanelli, Benjamin Habert, Piernicola Spinicelli, Michel Nasilowski, Xiangzhen Xu, Nicolas Lequeux, Jean-Paul Hugonin, Francois Marquier, Jean-Jacques Greffet, and Benoit Dubertret. Non-blinking quantum dot with a plasmonic nanoshell resonator. *Nature Nanotechnology*, 10(2) :170–175, February 2015. 22, 28

[38] Felix F. Bergler, Sabine Stahl, Annika Goy, Friedrich Schöppler, and Tobias Hertel. Substrate-Mediated Cooperative Adsorption of Sodium Cholate on (6,5) Single-Wall Carbon Nanotubes. *Langmuir*, page acs.langmuir.6b02759, 2016. 23, 24

[39] Guillaume Clavé, Géraud Delport, Cyrielle Roquelet, Jean-Sébastien Lauret, Emmanuelle Deleporte, Fabien Vialla, Benjamin Langlois, Romain Parret, Christophe Voisin, Philippe Roussignol, Bruno Jousselme, Alexandre Gloter, Odile Stephan, Arianna Filoramo, Vincent Derycke, and Stéphane Campidelli. Functionalization of Carbon Nanotubes through Polymerization in Micelles: A Bridge between the Covalent and Noncovalent Methods. *Chemistry of Materials*, 25(13) :2700–2707, July 2013. 24, 25, 28, 55

[40] Kristian Mølhave, Sven Bjarke Gudnason, Anders Tegtmeier Pedersen, Casper Hyttel Clausen, Andy Horsewell, and Peter Bøggild. Transmission Electron Microscopy Study of Individual Carbon Nanotube Breakdown Caused by Joule Heating in Air. *Nano Letters*, 6(8) :1663–1668, August 2006. 28

[41] Cyrielle Roquelet, Jean-Sébastien Lauret, Valérie Alain-Rizzo, Christophe Voisin, Romain Fleurier, Morgan Delarue, Damien Garrot, Annick Loiseau, Philippe Roussignol, Jacques A. Delaire, and Emmanuelle Deleporte. Π-Stacking Functionalization of Carbon Nanotubes through Micelle Swelling. *ChemPhysChem*, 11(8) :1667–1672, June 2010. 28

[42] Yusuke Tsutsumi, Tsuyohiko Fujigaya, and Naotoshi Nakashima. Polymer synthesis inside a nanospace of a surfactant–micelle on carbon nanotubes:

Creation of highly-stable individual nanotubes/ultrathin cross-linked polymer hybrids. *RSC Advances*, 4(12) :6318, 2014. 29

[43] V. Ardizzone, Y. Chassagneux, F. Vialla, G. Delport, C. Delcamp, N. Belabas, E. Deleporte, Ph. Roussignol, I. Robert-Philip, C. Voisin, and J. S. Lauret. Strong reduction of exciton-phonon coupling in single-wall carbon nanotubes of high crystalline quality: Insight into broadening mechanisms and exciton localization. *Physical Review B*, 91(12) :121410, March 2015. 29

[44] Darryl Fong and Alex Adronov. Recent developments in the selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using conjugated polymers. *Chem. Sci.*, 8(11) :7292–7305, 2017. 31

[45] Joël Azevedo, Claire Costa-Coquelard, Pascale Jegou, Ting Yu, and Jean-Jacques Benattar. Highly Ordered Monolayer, Multilayer, and Hybrid Films of Graphene Oxide Obtained by the Bubble Deposition Method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(30) :14678–14681, August 2011. 36

[46] Guolei Tang, Xinfeng Zhang, Shihe Yang, Vincent Derycke, and Jean-Jacques Benattar. New Confinement Method for the Formation of Highly Aligned and Densely Packed Single-Walled Carbon Nanotube Monolayers. *Small*, 6(14) :1488–1491, June 2010. 36

[47] Galina F. Levchik, Kun Si, Sergei V. Levchik, G. Camino, and Charles A. Wilkie. The correlation between cross-linking and thermal stability: Cross-linked polystyrenes and polymethacrylates. *Polymer Degradation and Stability*, 65(3) :395–403, September 1999. 46

[48] Laurent Cognet, Dmitri A Tsyboulski, John-David R Rocha, Condell D Doyle, James M Tour, and R Bruce Weisman. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science (New York, N.Y.)*, 316(5830) :1465–8, June 2007. 50

[49] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, Chad B Huffman, and R Bruce Weisman. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, 2002. 50

[50] Hyunkyu Oh, Jinsook Sim, and Sang-Yong Ju. Binding Affinities and Thermodynamics of Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Surfactants. *Langmuir*, 29(35) :11154–11162, September 2013. 55

[51] S.-Y. Ju, W. P. Kopcha, and F. Papadimitrakopoulos. Brightly Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotubes via an Oxygen-Excluding Surfactant Organization. *Science*, 323(5919) :1319–1323, March 2009. 55

[52] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science (New York, N.Y.)*, 308(5723) :838–840, 2005. 57

[53] S. Moehl, Hui Zhao, B. Dal Don, S. Wachter, and H. Kalt. Solid immersion lens-enhanced nano-photoluminescence: Principle and applications. *Journal of Applied Physics*, 93(10) :6265–6272, May 2003. 59

[54] F. Vialla, Y. Chassagneux, R. Ferreira, C. Roquelet, C. Diederichs, G. Cassabois, Ph Roussignol, J. S. Lauret, and C. Voisin. Unifying the low-temperature photoluminescence spectra of carbon nanotubes: The role of acoustic phonon confinement. *Physical Review Letters*, 113(5) :057402, 2014. 68

[55] G. Margolin, V. Protasenko, M. Kuno, and E. Barkai. Photon Counting Statistics for Blinking CdSe-ZnS Quantum Dots: A Lévy Walk Process †. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(38) :19053–19060, September 2006. 74

[56] F. Treussart, R. Alléaume, V. Le Floc'h, L. T. Xiao, J.-M. Courty, and J.-F. Roch. Direct Measurement of the Photon Statistics of a Triggered Single Photon Source. *Physical Review Letters*, 89(9), August 2002. 74

[57] A. Baumgartner, G. Abulizi, K. Watanabe, T. Taniguchi, J. Gramich, and C. Schönenberger. Carbon nanotube quantum dots on hexagonal boron nitride. *Applied Physics Letters*, 105(2), 2014. 78

[58] Olga Kozlova. *Caractérisation d'une horloge à piégeage cohérent de population dans une vapeur thermique de césium. Principaux effets pouvant affecter la stabilité de fréquence à moyen-long terme.* PhD thesis, Université Paris VI Pierre et Marie Curie, Observatoire de Paris, LNE-SYRTE, February 2012. 78, 79

[59] L. Orcin-Chaix, G. Trippé-Allard, C. Voisin, H. Okuno, V. Derycke, J.-S. Lauret, and S. Campidelli. Single-walled carbon nanotube/polystyrene core–shell hybrids: Synthesis and photoluminescence properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 6(17) :4786–4792, 2018. 84

Titre : Synthèse et étude de systèmes cœur-coquille à base de nanotubes de carbone

Mots clés : Nanotubes de carbone, Photoluminescence, Polymère

Résumé : Les nanotubes de carbone mono-feuillets sont actuellement étudiés et développés du fait de leurs propriétés physiques uniques. En particulier, l'émission de photons uniques à température ambiante a été récemment publiée. Dans le but d'intégrer les nanotubes de carbone dans des dispositifs, des efforts doivent être faits du point de vue expérimental. Les nanotubes étant exclusivement constitués d'atomes de surface, leurs propriétés électroniques et optiques sont fortement influencées par leur environnement local. Par exemple, les phénomènes de scintillement et de diffusion spectrale sont observés lors d'expériences à basse température. Par ailleurs, les nanotubes sont des objets fragiles qui sont dégradés par les étapes de lithographie standard nécessaires à la réalisation de dispositifs photoniques. Notre stratégie est de synthétiser des nanostructures cœur-coquille : le nanotube de carbone constitue le cœur actif tandis qu'un polymère agit en tant que coquille protectrice. La synthèse et la caractérisation de ces nouveaux objets seront décrites en détails ainsi que leur étude en tant que candidats pour des dispositifs. Une étude de microphotoluminescence à basse température permettra de caractériser leurs propriétés en termes de scintillement et de diffusion spectrale.

Title : Synthesis and study of core-shell systems based on carbon nanotubes

Keywords : Carbon nanotubes, Photoluminescence, Polymer

Abstract : The single-wall carbon nanotubes are currently studied and developed because of their unique physical properties. In particular, single-photon emission at room temperature has been recently reported. In order to integrate carbon nanotubes in devices, efforts have to be made on the material side. Nanotubes being only made of surface atoms their electronic and optical properties are strongly influenced by their local environment. For instance, blinking and spectral diffusion processes are observed in low temperature experiments. Moreover, nanotubes are fragile objects that are degraded by standard lithography processes needed to build real photonics devices. Our strategy is to synthesize core/shell nanostructures: the nanotube is the active core, while a polymer acts as a protective shell. Synthesis and characterization of these new objects will be described as well as their study as candidates for devices. Microphotoluminescence experiments at low temperature will permit to characterize blinking and spectral diffusion phenomena.