THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Physique

École doctorale I2S Information Structures Systèmes

Laboratoire Charles Coulomb - UMR5221

Propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain

Présentée par **Domitille BAUX**
Le 12 décembre 2023

Sous la direction de **Nicolas IZARD** et **Emmanuel ROUSSEAU**

Devant le jury composé de :

Laurent ALVAREZ, Professeur, L2C-Montpellier	**Président du jury**
Laëtitia MARTY, Chargée de recherche, Institut Néel-Grenoble	**Rapporteur**
Luca PERFETTI, Professeur, LSI Ecole Polytechnique-Paris	**Rapporteur**
Aloyse DEGIRON, Directeur de recherche, LMPQ-Paris	**Examinateur**
Etienne GAUFRÈS, Chargé de recherche, LP2N-Bordeaux	**Examinateur**
Jean-Louis BANTIGNIES, Professeur, L2C-Montpellier	**Examinateur**
Emmanuel ROUSSEAU, Chargé de recherche, L2C-Montpellier	**Co-directeur de thèse**
Nicolas IZARD, Chargé de recherche, L2C-Montpellier	**Directeur de thèse**

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse, Nicolas Izard et Emmanuel Rousseau. Merci pour votre très grande disponibilité au cours de ces trois années de thèse. Votre expertise diversifiée m'a offert l'opportunité d'acquérir des connaissances étendues dans des domaines variés et de bénéficier d'une large gamme de compétences à vos côtés. Emmanuel, ta polyvalence, tant dans la maîtrise des méthodes expérimentales que des outils théoriques et numériques est véritablement remarquable. De plus, ta rigueur scientifique est un exemple vers lequel j'aspire à progresser, et a contribué à forger ma trajectoire pour devenir une physicienne plus accomplie. Je suis reconnaissante pour toutes ces belles connaissances et cette méthode scientifique si minutieuse que j'ai apprises à tes côtés. Ta fine expertise a permis à cette thèse d'avancer de façon notable, merci. Nicolas, je tiens à souligner l'impact significatif de ta maîtrise des outils expérimentaux, ta remarquable efficacité, et ta disponibilité sans failles lors de la transmission de tes compétences. Grâce à toi, j'ai pu atteindre rapidement un niveau opérationnel. Ton expertise m'a été d'une grande utilité, et je tiens à saluer l'efficacité avec laquelle tu m'as aidé à gérer les défis qui ont pu survenir au cours de ce travail de thèse. Au-delà de l'acquisition de compétences et de connaissances, ta confiance constante en mon travail et ton soutien humain ont été des moteurs essentiels pour moi, qui ont nourri ma motivation et ma détermination à me dépasser. Je suis profondément reconnaissante d'avoir eu l'opportunité de collaborer avec vous deux.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Merci donc à Laurent Alvarez, Laëtitia Marty, Luca Perfetti, Aloyse Degiron, Etienne Gaufrès et Jean-Louis Bantignies. Je remercie particulièrement Laëtitia Marty et Luca Perfetti d'avoir rapporté cette thèse.

Je souhaite adresser mes remerciements à de nombreuses autres personnes :

- Merci à David Maurin pour tes précieux conseils, ta disponibilité et ta bonne humeur communicative lors de mes longues journées de manips sur le FTIR. Merci à Saïd Tahir et Raymond Aznard pour votre aide précieuse en salle chimie. Merci à Edouard Chaveau pour ton aide avec l'ATG. Merci à Michel Ramonda de la CTM pour les mesures de microscopie à force atomique. Merci à Christophe Roblin pour ton aide en salle blanche. Merci à Stéphane Campidelli de m'avoir accueillie au CEA et pour tes précieux conseils sur le tri des nanotubes de carbone qui ont permis l'avancée de la fabrication des échantillons. Merci à Patrick Hermet pour cette collaboration fructueuse. Merci à Aloyse Degiron de m'avoir accueillie au LMPQ pour les mesures préliminaires de photoluminescence des boîtes quantiques couplées à des nanotubes métalliques. Merci à Laurent Alvarez et Jean-Louis Bantignies pour le partage de votre expertise chaque fois que j'en ai eu besoin. Je remercie également Benoît Rufflé et Anaïs Dréau d'avoir accepté de participer au comité de suivi de ma thèse.

- Je remercie la direction du département de physique qui m'a donné l'opportunité de faire de l'enseignement. Les enseignements que j'ai réalisé m'ont beaucoup apporté pour ma formation par leur diversité et leur qualité, j'en garde de très bons souvenirs. Merci à toutes les personnes avec lesquelles j'ai collaboré dans ce cadre et particulièrement Catherine Turc, Olivier Richard, Bernard Helen, Olivier Gelsomino, Laurent Alvarez et Marie Foret.

- Je remercie mes collègues de bureau : Clarisse, Eira et Saïd avec qui les interactions étaient toujours plaisantes. Merci en particulier à toi Imane, avec qui une belle amitié s'est nouée, pour nos longues conversations et le partage de nos petites et grandes galères, que nous vivions toujours au même moment. Ton soutien m'a beaucoup aidé.

- Je remercie l'ensemble de mes amis. Elena, je pense que sans toi à mes côtés depuis toutes ces années tout aurait été bien différent. Je suis très admirative de la femme que tu es devenue, tu n'as jamais perdu de vue tes objectifs et tu m'as toujours beaucoup inspirée. Cette année 2023 signe pour nous deux la fin d'une étape et le début d'une carrière, même si certaines choses changent je sais qu'on sera toujours là l'une pour l'autre, merci pour tout. Un immense merci à Joshua, *alias* Josh. Depuis notre première rencontre sur ce même campus il y a maintenant bien des années, notre amitié n'a fait que se renforcer. Je repense à nos longues soirées d'hiver à la BU à travailler, rire, discuter de tout. Merci pour ta présence, tes expressions inégalables et ton soutien sans failles. Je remercie mes amies de longue date, Marion et Margaux, que je suis heureuse d'avoir retrouvée, merci pour votre soutien. Cette thèse a été pour moi l'occasion de faire une rencontre exceptionnelle, au détour d'une conférence à Dourdan que je n'oublierai pas, Juliette. Tu es une personne formidable qui compte énormément pour moi, une grande amitié est née. Je te remercie infiniment pour ton soutien à toutes épreuves, tu m'as aidé bien plus que tu ne le penses à me surpasser pour achever ce manuscrit. Je remercie également notre fine équipe avec Max, pour ces soirées toujours au top, qui m'ont beaucoup aidé à lâcher prise à des moments compliqués. Mention spéciale pour toi Ben avec nos soirées volley (et le *Monster Block* inoubliable le jour de ma soutenance). Merci à Richard pour ton humour toujours à la hauteur de la situation et tes encouragements. Merci à vous deux Clara et Guillaume pour ces bons souvenirs partagés et votre soutien. Merci également à toi Camille, qui a toujours cru en moi et m'a toujours soutenue malgré le temps et la distance.

- Je tiens à remercier l'ensemble de ma famille. Maman, merci pour tout ce que tu as toujours fait pour moi, pour nous. Grâce à toi, j'ai pu réaliser l'ensemble de mon parcours universitaire et accéder à l'objectif que je visais depuis mon enfance. Tu es mon modèle. J'espère un jour avoir ta force, ton courage à toutes épreuves et tes qualités de femme et de mère exceptionnelle. Je t'aime, Maman. Merci à ma petite sœur et mon petit frère. Axelle, tu es une grande scientifique en devenir. Je suis fière de toi et de ton parcours brillant. Simon, ton courage à toutes épreuves et ta générosité sont des exemples pour moi. Quand on était petits, tu avais souvent besoin de ta grande sœur et en grandissant, c'est moi qui ai eu besoin de toi, et tu as toujours répondu présent. Merci pour votre soutien. Je remercie également mon père, qui m'avait toujours promis d'être présent pour ce moment important

de ma vie et qui l'a été, peu importe ce que cela impliquait comme distance à parcourir. Le temps passe bien trop vite pour être loin des personnes qu'on aime, merci pour ton soutien. Je remercie également mes grands-parents BP et BM, mes cousins, oncles et tantes qui m'ont toujours apporté leur soutien. Un grand merci à ma belle-famille. Je me dois de commencer par celle qui a illuminé ma vie de tata depuis maintenant trois ans, Ania. Même si tu n'as que 3 ans, je sais que tu as toujours cru en moi et dans les moments de stress, tu étais la seule qui arrivait à me faire sourire. Je remercie également ma belle-sœur Sara et Hassan bien sûr. Vous avez toujours été là pour moi, vous m'avez aidée à relativiser dans les moments compliqués, et grâce à vous, j'ai trouvé une deuxième famille. Merci également à tata Lyly pour ses encouragements, nos rires qui m'ont beaucoup fait de bien. Je remercie également mon beau-frère et ma belle-sœur, Hocine et Yasmine, pour leur soutien et leurs conseils avisés. Toutes nos conversations ont été très instructives et m'ont beaucoup apporté. Je remercie également mes beaux-parents, Ahmed et Madina, qui se sont toujours souciés du bon déroulement des différentes étapes de ma thèse et m'ont beaucoup encouragée. Merci également à Amina et Amel pour leur soutien.

- Enfin, je tenais à te remercier, en dernier ici, mais je dirai en réalité en premier, mon mari, Loucif. En premier, parce que tu as été en première ligne avec moi et pour moi durant ces trois années de thèse. Tu m'as soutenue épreuve après épreuve, et je peux t'assurer que je n'y serais pas arrivée sans toi. Tu m'as poussée à ne jamais perdre de vue mes rêves, tu m'as encouragée, parfois au détriment de tout, et parfois dans mon absurdité la plus totale. Je pourrais te remercier pour ces trois ans, mais ce ne serait pas suffisant. Je voudrais te remercier pour ces 7 dernières années où tu as toujours cru en moi, depuis la deuxième année de licence de physique où nous nous sommes rencontrés, et où nous travaillions déjà ensemble chaque jour dans les salles du bâtiment 6. Il se trouve que ce bâtiment est désormais détruit, mais je peux t'assurer que ma mémoire, elle, est intacte, et que ce diplôme est la preuve d'une réussite mais également le témoin d'un amour inconditionnel. Je t'aime, merci.

Résumé

Les nanostructures carbonées, en particulier les nanotubes de carbone, représentent un domaine de recherche d'une importance cruciale pour l'électronique et l'optique à l'échelle nanométrique. Parmi ces nanostructures, les nanotubes de carbone métalliques offrent un potentiel technologique exceptionnel en tant que plus petits fils métalliques à l'échelle nanométrique, dotés de propriétés électriques remarquables. Cependant, malgré leur importance potentielle, les nanotubes de carbone métalliques ont été relativement moins étudiés en optique par rapport à leurs homologues semi-conducteurs, qui présentent un intérêt en tant que sources lumineuses dans le proche infrarouge. Cette thèse se concentre sur la détermination des propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques sur une vaste gamme spectrale, de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Ce travail a impliqué la préparation et la caractérisation minutieuses d'échantillons de nanotubes de carbone triés, tant métalliques que semi-conducteurs, en utilisant diverses techniques telles que l'absorption optique, la microscopie à force atomique, la spectroscopie Raman et l'analyse thermogravimétrique. Un aspect crucial de notre recherche a été la détermination de la constante diélectrique complexe des films de nanotubes de carbone métalliques, un paramètre fondamental pour comprendre leur comportement optique. Pour ce faire, nous avons mis en place une méthode numérique robuste basée sur les relations de Kramers-Kronig appliquées à la phase du coefficient de Fresnel, dont les limitations et la précision sont discutées. La grandeur mesurable nous permettant d'extraire la constante diélectrique est la réflectance, mesurée avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et un spectromètre ultraviolet-visible. Nous avons particulièrement étudié les transitions intrabandes, qui induisent un comportement de type Drude dans le moyen infrarouge. En déterminant la fréquence plasma écrantée, nous avons pu caractériser le seuil en deçà duquel un film de nanotubes de carbone métalliques se comporte comme un métal. Nos résultats expérimentaux ont été comparés avec deux modèles théoriques largement utilisés : le modèle de conductivité de surface et des calculs *ab-initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Cette comparaison a révélé des divergences significatives entre les deux prédictions théoriques, notamment en ce qui concerne l'évolution de la fréquence plasma en fonction du diamètre des nanotubes. Les constantes diélectriques obtenues à partir des modèles ont été confrontées aux mesures expérimentales, confirmant un très bon accord avec les calculs *ab-initio* et réfutant les prédictions du modèle de conductivité de surface. De plus, nous avons observé un dopage de type p des films de nanotubes de carbone, avant le recuit, induit par la présence de molécules adsorbées. Ce dopage a été confirmé par un comportement de type Drude de la constante diélectrique et a été associé à l'observation de signatures caractéristiques des interactions électrons-phonons. Cette étude approfondie des propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques éclaire la voie à toutes applications novatrices dans les domaines de la physique et de la biologie. De plus, elle offre la possibilité de faire des prédictions précises et quantitatives, contribuant ainsi à l'avancement significatif de notre compréhension de ces nanostructures exceptionnelles.

Mots-clés : Nanotubes de carbone métalliques, propriétés optiques, constante diélectrique, transitions intrabandes, relations de Kramers-Kronig, spectroscopie infrarouge.

Abstract

Carbon-based nanostructures, particularly carbon nanotubes, represent a critically important field of research in nanoscale electronics and optics. Among these nanostructures, metallic carbon nanotubes offer exceptional technological potential as the smallest metallic wires at the nanoscale, possessing remarkable electrical properties. However, despite their significant potential, metallic carbon nanotubes have been relatively less explored in optics compared to their semiconductor counterparts, which have garnered interest as light sources in the near-infrared range. This thesis focuses on determining the optical properties of metallic carbon nanotubes across a broad spectral range, from ultraviolet to far-infrared. This work involved the meticulous preparation and characterization of sorted samples of metallic and semiconductor carbon nanotubes, utilizing various techniques such as optical absorption, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, and thermogravimetric analysis. A pivotal aspect of our research was the determination of the complex dielectric constant of metallic carbon nanotube films, a fundamental parameter for understanding their optical behavior. To achieve this, we established a robust numerical method based on Kramers-Kronig relations applied to the phase of the Fresnel coefficient. The measurable quantity enabling the extraction of the dielectric constant was reflectance, measured using a Fourier-transform infrared spectrometer and a UV-visible spectrometer. We particularly investigated intraband transitions, which induce a Drude-like behavior in the mid-infrared. By determining the screened plasma frequency, we characterized the threshold below which a film of metallic carbon nanotubes behaves as a metal. Our experimental results were compared with two widely used theoretical models : the surface conductivity model and *ab-initio* calculations based on density functional theory. This comparison revealed significant discrepancies between the two theoretical predictions, especially concerning the evolution of the plasma frequency with the diameter of the nanotubes. The dielectric constants obtained from the models were compared with experimental measurements, confirming excellent agreement with *ab-initio* calculations and refuting predictions from the surface conductivity model. Additionally, we observed a *p*-type doping of carbon nanotube films, induced by adsorbed molecules, before annealing. This doping was confirmed by a Drude-like behavior of the dielectric constant and was associated with the observation of characteristic electron-phonon interaction signatures. In summary, this comprehensive study of the optical properties of metallic carbon nanotubes paves the way for innovative applications in the fields of physics and biology. Furthermore, it enables precise and quantitative predictions, contributing significantly to the advancement of our understanding of these exceptional nanostructures.

Keywords : Metallic carbon nanotubes, optical properties, dielectric constant, intraband transitions, Kramers-Kronig relations, infrared spectroscopy.

Table des matières

Remerciements **3**

Introduction générale **13**

1 État de l'art : propriétés optiques des nanotubes de carbone **19**

1.1 Les nanotubes de carbone 19

1.1.1 Structure cristalline 20

1.1.2 Structure électronique 23

1.1.3 Propriétés vibrationnelles : symétries et phonons 31

1.2 Propriétés optiques 35

1.2.1 Modèle à une particule 35

1.2.2 Excitons dans les nanotubes de carbone 37

1.2.3 Modèle d'oscillateur de Lorentz et modèle de Drude 40

1.2.4 Mécanismes d'absorption de la lumière 52

1.2.5 Conductivité optique : état de l'art 57

1.2.6 Motivations 62

2 Préparation et caractérisation des échantillons **65**

2.1 Techniques expérimentales 65

2.1.1 Préparation des échantillons 65

2.1.2 Techniques de caractérisation 72

2.2 Échantillons 83

2.2.1 Substrat épais et transparent : CaF_2 84

2.2.2 Sommaire des échantillons préparés 89

3 Détermination des propriétés optiques **91**

A - Aspects théoriques et implémentation numérique **93**

3.1 Réflexion et transmission de la lumière 93

3.1.1 Fonctions de réponse optique 93
3.1.2 Les coefficients de Fresnel 97
3.1.3 Interférences optiques 99
3.1.4 Méthode des matrices de transfert 102
3.1.5 Etude en lumière incohérente 104
3.2 Relations de Kramers-Kronig pour l'optique 108
3.2.1 Théorie et implémentation numérique 108
3.2.2 Relations de Kramers-Kronig pour l'indice de réfraction 113
3.2.3 Relations de Kramers-Kronig pour la réflectance 116
3.3 Méthode d'extraction de l'indice de réfraction 119
3.3.1 Considérations expérimentales 120
3.3.2 Modélisation électromagnétique 120
3.3.3 Substrat transparent d'épaisseur finie : méthode itérative 121
3.3.4 Application à la configuration expérimentale 122

B - Méthode expérimentale **129**
3.4 Spectroscopie de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain 129
3.4.1 Spectroscopie UV - Visible - proche Infrarouge 129
3.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier 131
3.4.3 Mesure de spectres de réflectance / transmittance 136

4 Propriétés optiques des nanotubes de carbone **139**
4.1 Résultats expérimentaux : Spectres et constantes diélectriques complexes 139
4.1.1 Nanotubes de carbone non triés 140
4.1.2 Nanotubes de carbone métalliques 145
4.1.3 Nanotubes de carbone semi-conducteurs 150
4.1.4 Discussion - bilan 153
4.2 Comparaison avec les prédictions théoriques 154
4.2.1 Modélisation de la constante diélectrique des films de nanotubes de carbone 154
4.2.2 Modèle de conductivité de surface 156
4.2.3 Calculs *ab-initio* 158
4.2.4 Comparaison des prédictions théoriques 160

4.2.5 Comparaison expérience et prédictions théoriques 163
4.3 Etude de l'effet du recuit 170
4.3.1 Impact sur les propriétés optiques 170
4.3.2 Mécanismes de dopage 176
4.3.3 Films de nanotubes de carbone non triés 178
4.3.4 Nanotubes de carbone semi-conducteurs 180
4.3.5 Nanotubes de carbone métalliques 184
4.3.6 Modes de phonons actifs dans l'infrarouge 191

Conclusion et perspectives **199**

Références bibliographiques **204**

Annexe A : Méthode des matrices de transfert **231**

Annexe B : Relations de Kramers-Kronig pour la phase du coefficient de Fresnel $\theta(\omega)$: application aux modèles de Drude et Lorentz **233**

Introduction générale

Dans le monde de la recherche scientifique, l'échelle « nano » ($\sim 10^{-9}$ m) se présente comme un territoire particulièrement fascinant et parfois énigmatique. Si l'on remonte l'histoire, le vif intérêt porté à la capacité générale à manipuler la matière à l'échelle atomique remonte à loin. On peut citer par exemple un discours avec une vision très certainement avant-gardiste et devenu célèbre bien plus tard [1], du physicien émérite et lauréat du prix Nobel, le Professeur Richard P. Feynman. En 1959, lors de son discours à la société américaine de physique intitulé « *There's Plenty of Room at the Bottom* » [2], Feynman motive la communauté scientifique à s'emparer d'un nouveau domaine de la physique. Dans ce discours, il formule une invitation à sonder les profondeurs atomiques et évoque même la possibilité d'écrire l'intégralité de l'*Encyclopedia Britannica* sur la tête d'une aiguille, indiquant qu'il n'existait pas de loi empêchant une telle entreprise, mais que la limitation résidait dans notre capacité à travailler à l'échelle atomique. Il évoque également, entre autres, le « stockage d'informations à petite échelle », la « miniaturisation de l'ordinateur » et la « la construction de minuscules objets avec des atomes » comme des nano-machines. Ce discours n'aura que très peu de retentissement à l'époque [1] et il faut attendre les années 1980 avec l'avènement des « nanotechnologies », terme attribué à Tanaguchi par son papier « *On the basic concept of nanotechnology* » [4], pour voir naître la manipulation de la matière à l'échelle atomique. L'émergence des nanotechnologies a ensuite ouvert la voie à un domaine multidisciplinaire à la frontière de la physique, de la chimie et de l'ingénierie des matériaux.

Dans ce contexte, les nanostructures émergent et permettent la matérialisation de la réduction de la dimensionnalité, allant du plan (2D), à la ligne (1D) et au point (0D). Cette réduction dimensionnelle est cruciale car elle dévoile les propriétés émergentes régies par la mécanique quantique à ces échelles. Leur taille nanométrique confère à ces matériaux une importance capitale, mettant en lumière les propriétés de surface, souvent prédominantes par rapport à celles des matériaux massifs. Les nanostructures carbonées ont constitué et constituent encore aujourd'hui un potentiel technologique important, particulièrement pour l'électronique et l'optique. En effet, une preuve indéniable de l'intérêt majeur porté à ces objets est l'attribution de deux prix Nobel pour la découverte de ces nanostructures. En 1996, le prix Nobel de chimie a été attribué à R. E. Smalley, H. W. Kroto et R. F. Curl Jr. pour la découverte des fullerènes [5] (structure à base de carbone *quasi*-0D). Plus récemment, en 2010, le prix Nobel de physique a été attribué à A. Geim et K. Novoselov pour des expériences révolutionnaires autour de la découverte du graphène [6, 7] (couche 2D mono-atomique de carbone), un matériau bidimensionnel, désormais vedette de la science des matériaux.

Parallèlement, les nanotubes de carbone, découverts en 1991 par S. Iijima, ont émergé comme des entités d'une importance exceptionnelle, notamment pour leur struc-

1. Vingt ans plus tard, les nanotechnologies émergent, bien que Feynman n'y ait *a priori* pas joué de rôle direct [3], ses conférences et imaginations ont tout de même inspirés les pionniers du domaine.

ture unique. En effet, cette dernière consiste en une nanostructure cylindrique formée par une couche mono-atomique d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles (graphène). L'arrangement des atomes de carbone dans cette nanostructure est communément décrit par ce qu'on appelle la chiralité, elle-même définie par un couple d'entiers naturels (n,m). La chiralité capture les différentes propriétés des nanotubes de carbone, notamment leur diamètre et permet de classer les nanotubes selon s'ils présentent un caractère métallique ou semi-conducteur. Enfin, la géométrie des nanotubes leur confère un très grand rapport d'aspect ($\sim 10^4$-10^6), c'est à dire le rapport longueur/diamètre, puisqu'ils possèdent un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur variant de quelques micromètres et pouvant atteindre des centimètres [8].

Nous pouvons citer les propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone couvrant de nombreux domaines :

- la **mécanique** avec des propriétés d'élasticité [9] et de déformation [10] importantes (résistance à la traction 50 à *quasi* 100 fois plus importante [11] que l'acier ou le kevlar). On peut également citer leur très grande flexibilité sous contrainte [12].

- la **thermique** avec une conductivité thermique (à température ambiante) mesurée sur un nanotube unique (de diamètre d=1.7 nm et de longueur l=2.6 μm) de l'ordre de 3500 W m^{-1} K^{-1} [13], soit respectivement $\sim$ 9 et $\sim$ 1.7 fois plus importante que le cuivre [14] et le diamant [15].

- l'**électronique** avec une conductivité électrique (DC) [16–18] remarquable. Par ailleurs, du fait de leur capacité à présenter un caractère métallique et semi - conducteur, certains types de nanotubes disposent d'une bande interdite. Nous pouvons également noter la mesure d'une très importante densité de courant supportée (10^9 cm^{-2} [19]) avec un transport balistique des électrons. Une application directe de ces propriétés électroniques est l'émergence des premiers transistors à effet de champ (FET) [20, 21] à base de nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone, tout comme le graphène, ont été également beaucoup utilisés pour palier à l'usage des semi-conducteurs traditionnels [22] (électronique flexible entre autres). Le développement de l'électronique à base des nanotubes a également connu un bond en avant en 2013 avec la création d'un ordinateur [23] constitué uniquement de transistors à base de nanotubes de carbone (178 au total).

- l'**optique** avec des propriétés bien connues de photoluminescence [24–26] des nanotubes de carbone semi-conducteurs, en spectroscopie Raman [27] et d'absorption [28]. En terme d'applications [24], la photoluminescence des nanotubes de carbone peut être utilisée pour des applications de métrologie, de caractérisation de matériaux ainsi que dans le domaine de l'imagerie pour la biologie [29]. Les nanotubes de carbone pourraient également être utilisés comme sources de lumière dans l'infrarouge (télécommunications par fibre optique) et dans le domaine de la nanophotonique [24] comme sources de photons uniques. En vertu de ces applications, les nanotubes de carbone semi-conducteurs ont été intensément étudiés pour l'optique [30, 31] contrairement aux nanotubes de carbone métalliques qui seront l'objet d'étude principal de ce travail de thèse.

Les nanotubes de carbone métalliques peuvent être envisagés comme le plus petit fil métallique à l'échelle nanométrique doté de propriétés électriques exceptionnelles. En effet, contrairement aux nanofils à base de métaux nobles [32], les nanotubes de carbone métalliques individuels sont exempts de défauts et présentent une conductance (DC) parmis les plus élevées [18]. Les applications potentielles des nanotubes de carbone ne se limitent pas aux domaines optiques ou électroniques [30] mais incluent également les études biologiques et médicales [33], où leur petite taille permet l'administration de médicaments à l'intérieur des cellules. Les prédictions quantitatives de nombreux phénomènes physiques utilisant des nanotubes de carbone nécessitent la connaissance de leurs propriétés optiques. Quelques exemples typiques sont l'utilisation potentielle d'un nanotube de carbone métallique unique comme antenne plasmonique [34] ou pour jouer le rôle d'une cavité optique modifiant le taux d'émission spontanée d'un émetteur en raison de l'effet Purcell [35, 36]. Certaines applications nécessitent la connaissance des propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques sur une large gamme de fréquences comme le transfert de chaleur radiatif entre deux nanotubes de carbone [37, 38] ou des forces de Van der Waals, qui dominent les interactions à l'échelle moléculaire. Étant de nature électromagnétique, leur ampleur ainsi que leur capacité à être répulsives ou attractives dépendent des propriétés optiques des molécules et de leur environnement [39]. Un calcul quantitatif des forces de Van der Waals agissant sur les nanotubes de carbone [40] peut être utile, donnant de nouvelles des informations pour toute application en biologie. Il est à noter que les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ sont nécessaires pour faire des prédictions significatives concernant les applications ci-dessus.

Plus généralement, la question fondamentale à laquelle il faut répondre dans la course à la conception de matériaux présentant des propriétés originales est la suivante [41] : quelles propriétés matérielles la communauté des matériaux optiques devrait-elle viser/synthétiser ? Dans le domaine de la nanophotonique, pour de nombreuses applications, l'objectif est de maximiser l'interaction de la lumière avec la matière pour les bandes de fréquences allant du proche ultraviolet à l'infrarouge lointain. Dans la littérature [41], on retrouve des mesures clés qui ont été identifiées pour une réponse optique maximale. À n'importe quelle fréquence, on peut diviser le paysage des matériaux non magnétiques en deux catégories : ceux dont les constantes diélectriques $\varepsilon(\omega)$ ont des parties réelles négatives, pouvant ainsi supporter des résonances plasmoniques, et ceux qui ont des parties réelles positives. La constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est liée à la susceptibilité électrique $\chi(\omega)$, avec $\chi(\omega)=\varepsilon(\omega)-1$, utilisée pour définir ce qui a été introduit comme le «facteur de mérite du matériau» $f(\omega)$ [42]. Cette métrique du matériau $f(\omega)$ résume le compromis entre l'amélioration de la résonance et l'absorption et détermine les matériaux souhaitables (ou à éviter) pour optimiser la réponse optique indépendamment de la géométrie du matériau : $f(\omega) = |\chi(\omega)|^2/\mathrm{Im}[\chi(\omega)]$. Intuitivement, la métrique du matériau $f(\omega)$ indique que des susceptibilités absolues plus importantes impliquent la capacité de supporter des courants induits importants, tandis que la partie imaginaire de la susceptibilité amortit la réponse résonante. La constante diélectrique complexe et par extension la susceptibilité, capturent alors à elles seules les points d'intérêt de la communauté *via* la définition de cette métrique [2] appuyant la nécessité de leur connaissance précise. C'est ce que nous allons traiter tout au long de ce manuscrit et qui a constitué le travail réalisé

2. On peut définir également le facteur de qualité qui dépend uniquement de la susceptibilité $\chi(\omega)$ [41, 42].

au cours de cette thèse.

Ce travail de thèse plonge au cœur de la détermination des propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain avec pour ambition de les comparer à des prédictions théoriques [43]. Plus précisément, cette étude s'attache à déterminer la constante diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$ des films de nanotubes de carbone métalliques, un paramètre fondamental pour comprendre leur comportement optique, en utilisant les relations de Kramers-Kronig [3]. Plus spécifiquement, nous allons nous intéresser à la contribution des transitions intrabandes type Drude, dans le moyen infrarouge, ce qui est d'intérêt pour les applications citées précédemment. L'importance de cette recherche fondamentale réside dans sa capacité à éclairer les mécanismes physiques sous-jacents des propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques, largement moins étudiés que les nanotubes semi-conducteurs. En déterminant avec précision les propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques, nous ouvrons la voie à de nouvelles applications innovantes et à la possibilité d'effectuer des prédictions précises et quantitatives.

Le chapitre 1 de ce manuscrit pose l'état de l'art et la problématique traitée qui constituera le fil conducteur de ce manuscrit. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone, à savoir leurs propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques. Ensuite, nous lierons propriétés électroniques et propriétés optiques en introduisant les motivations de ce travail sous le prisme d'une étude bibliographique dédiée aux propriétés optiques des nanotubes de carbone.

Le chapitre 2 est dédié aux différentes techniques expérimentales mises en place pour fabriquer et caractériser les échantillons qui ont été étudiés tout au long de cette thèse. Nous détaillerons les différents protocoles de fabrication de ces échantillons, ce qui a constitué le premier défi expérimental de ce travail : obtenir des films de nanotubes de carbone triés métalliques et semi-conducteurs homogènes. Ensuite, nous aborderons les différentes techniques de caractérisation de ces échantillons à savoir l'absorption optique, la spectroscopie Raman, la microscopie à force atomique et l'analyse thermogravimétrique.

Dans le chapitre 3, nous allons exposer la méthode mise en place pour extraire la constante diélectrique complexe de la couche de nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs. Ce chapitre est divisé en deux parties : A-*Aspects théoriques et implémentation numérique* et B-*Méthode expérimentale*. Dans la première partie, l'objectif de cette étude sera de démontrer le lien entre la grandeur que l'on souhaite connaître (indice de réfraction ou constante diélectrique complexe) avec une grandeur mesurable expérimentalement qui nous servira de base pour notre analyse. Cette grandeur mesurable est la réflectance *via* les coefficients de Fresnel à plusieurs interfaces qui seront discutés. La géométrie des échantillons nous mènera à la description d'une méthode de calculs de spectres de réflectance et de transmittance pour des systèmes à interfaces multiples : la méthode des matrices de transfert en lumière incohérente. Enfin, nous verrons que le lien existant entre le coefficient de Fresnel complexe et la grandeur mesurable qu'est la réflectance est assuré par une relation de Kramers-Kronig. Dans la seconde partie dédiée à la *méthode expérimentale*, nous détaillerons la méthode de mesure des spectres de

3. Les relations de Kramers-Kronig sont un puissant outil pour relier la partie réelle et imaginaire d'une fonction complexe.

réflectance et de transmittance de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. De manière à couvrir l'ensemble de cette vaste gamme spectrale, nous exposerons les dispositifs expérimentaux employés, entre autres, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Pour finir, le chapitre 4 est dédié à la présentation des résultats obtenus. Nous nous attellerons à comparer les résultats expérimentaux avec des modèles théoriques largement utilisés dans la littérature et étudierons notamment leurs limitations. Enfin, nous étudierons l'impact du recuit des échantillons sur les valeurs de l'indice de réfraction, corrélé dans la littérature au niveau de dopage, et nous appuierons sur le résultat de la comparaison entre la théorie et l'expérience pour proposer des hypothèses sur l'origine de ces mécanismes de dopage. Enfin, nous étudierons les modes de phonons actifs dans l'infrarouge et démontrerons l'origine de leur activation par la connaissance de la constante diélectrique complexe.

Chapitre 1

État de l'art : propriétés optiques des nanotubes de carbone

Ce chapitre est dédié à l'introduction des propriétés optiques et électroniques des nanotubes de carbone et plus généralement à la description de l'interaction lumière-matière pour ces systèmes. Notre objectif ici sera d'introduire toutes les notions permettant d'appréhender et de comprendre l'origine des phénomènes qui régissent les propriétés optiques des nanotubes de carbone. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone à savoir leurs propriétés structurales, vibrationnelles et électroniques. Ensuite, nous lierons propriétés électroniques et propriétés optiques en introduisant les motivations de ce travail sous le prisme d'une étude bibliographique dédiée aux propriétés optiques des nanotubes de carbone. Ce chapitre posera l'état de l'art et la problématique traitée qui constituera le fil conducteur de ce manuscrit.

1.1 Les nanotubes de carbone

Jusqu'en 1980, les différentes formes du carbone telles que le diamant, le carbone amorphe et le graphite étaient bien connues. Dans les années qui ont suivies, particulièrement en 1985, une nouvelle forme de nanostructures a émergé et commencé à susciter de l'intérêt, les fullerènes [5]. C'est en 1991 que l'on découvrira les nanotubes de carbone [44] dont les spécificités, entre autres leur forme tubulaire, seront à l'origine d'un vif intérêt tant pour des études théoriques que pour des perspectives d'applications qui constitueront une véritable révolution. Suite à l'émergence de cette forme particulièrement originale du carbone, l'un des premiers enjeux mis en avant dans la littérature de l'époque, concernait la préparation de ces nano-objets. En effet, les chercheurs ont travaillé sur l'importance de la préparation des nanotubes de carbone notamment dans le but d'obtenir des échantillons constitués uniquement de nanotubes présentant les mêmes propriétés physiques, ou encore des nanotubes de carbone alignés dans des couches minces. La maîtrise de ces échantillons constitue encore à l'heure actuelle un enjeu de taille pour accéder à la richesse des propriétés offertes par le nanotube de carbone.

Les propriétés optiques des matériaux ayant pour origine l'interaction entre une onde électromagnétique et les électrons de ce dernier, elles sont fortement corrélées à leurs propriétés électroniques et structurales. Nous débuterons alors ce chapitre par l'étude de la structure cristalline et électronique des nanotubes de carbone afin de discuter leurs propriétés optiques.

1.1.1 Structure cristalline

La structure cristalline des nanotubes de carbone est celle d'une molécule cylindrique avec un arrangement hexagonal d'atomes de carbone. Les nanotubes de carbone étudiés dans le cadre de cette thèse présenteront un fort rapport d'aspect avec une longueur typique comprise entre 500 nm et 1 micromètre alors que leur diamètre est de l'ordre du nanomètre. Les nanotubes de carbone peuvent être, dans un premier temps, catégorisés selon s'ils possèdent une paroi unique (SWCNT : *Single-Walled Carbon NanoTubes* en anglais) ou des parois multiples (MWCNT : *Multi-Walled Carbon NanoTubes* en anglais). Dans l'ensemble de ce manuscrit nous considérerons uniquement les nanotubes de carbone monofeuillets. Pour comprendre la structure cristalline des nanotubes de carbone il nous faut partir du graphite, l'un des allotropes naturels du carbone. Le graphite est un matériau lamellaire constitué de feuillets au sein desquels les atomes de carbone s'arrangent suivant des hexagones. Ces feuillets s'appellent « feuillets de graphène ». Le graphite est une superposition de feuillets de graphène.

Espace direct

Si l'on reprend l'idée que les nanotubes de carbone peuvent-être vus comme l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui même, il convient dans un premier temps de discuter des propriétés du graphène. Chacun des atomes forme des liaisons de longueur $a_{\text{C-C}} = 1.42$ Å dans le plan [45]. Le réseau de Bravais hexagonal (2D) correspondant est engendré par le couple de vecteurs primitifs $\vec{a_1}$ et $\vec{a_2}$ définissant la maille primitive de norme $a = \sqrt{3}\ a_{\text{C-C}}$ (*cf* figure 1.1). En coordonnées cartésiennes, ces vecteurs s'écrivent :

$$\vec{a_1} = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{e_x} - \frac{1}{2}\vec{e_y}\right) \qquad \vec{a_2} = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\vec{e_x} + \frac{1}{2}\vec{e_y}\right) \tag{1.1}$$

L'enroulement du feuillet de graphène permet de caractériser la structure cristalline des nanotubes de carbone. En effet, il est défini par ce que l'on appelle le vecteur chiral $\vec{C_h}$, vecteur périmètre du nanotube de carbone avec (n,m) $\in \mathbb{N}^2$ et par convention n $\geq$ m :

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

Le couple d'entiers naturels (n,m) caractérise d'importantes propriétés du nanotube de carbone notamment électroniques et optiques. De plus, il nous permet de trouver le diamètre de ce dernier, sa norme étant égale au périmètre du nanotube. Nous pouvons donc relier le diamètre du nanotube avec ces deux indices n et m de la façon suivante :

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

Les nanotubes de carbone sont classés dans trois familles selon les valeurs du couple (n,m). Leur symétrie est donnée par la chiralité qui mesure l'orientation des hexa-

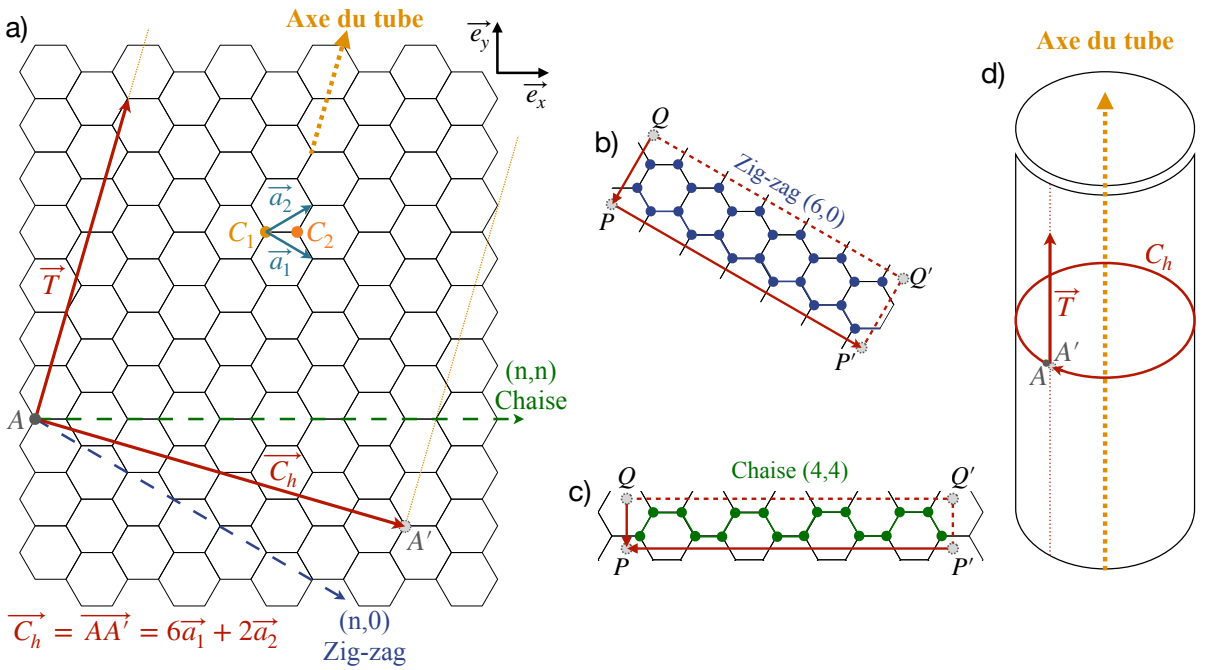

FIGURE 1.1 – a) Représentation géométrique d'un nanotube (6,2). Le point A' n'appartient pas à la maille élémentaire du nanotube de carbone. Nanotubes de type b) zig-zag (6,0) et c) chaise (4,4). d) Enroulement d'un feuillet de graphène autour de $\vec{T}$ (vecteur de translation) le long de $\vec{C_h}$ (vecteur chiral).

gones de carbone par rapport à l'axe du nanotube (angle chiral). En partant du vecteur chiralité $\vec{C_h}$, trois types de nanotubes sont à distinguer (*cf* figure 1.1) :

- Les nanotubes de type chiral pour lesquels n ≠ m (et m ≠ 0)
- Les nanotubes de type chaise (*armchair* en anglais) pour lesquels n=m, $\vec{C_h}$=(n,n)
- Les nanotubes de type zig-zag pour lesquels m=0, $\vec{C_h}$=(n,0)

On définit le vecteur translation $\vec{T}$ perpendiculaire à $\vec{C_h}$ et parallèle à l'axe du nanotube, avec d_R le plus grand diviseur commun de (n+2m,m+2n) :

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

Le couple de vecteurs ($\vec{C_h}$,$\vec{T}$) définit la maille élémentaire des nanotubes de carbone.

Espace réciproque

Le réseau réciproque du graphène, également hexagonal, comme on peut le voir figure 1.2, est défini par les vecteurs[1] $\vec{b_1}$ et $\vec{b_2}$ dont les points de haute symétrie sont le

1. $\vec{b_1}=\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}(\vec{e_x} - \sqrt{3}\,\vec{e_y})$ et $\vec{b_2}=\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}(\vec{e_x} + \sqrt{3}\,\vec{e_y})$

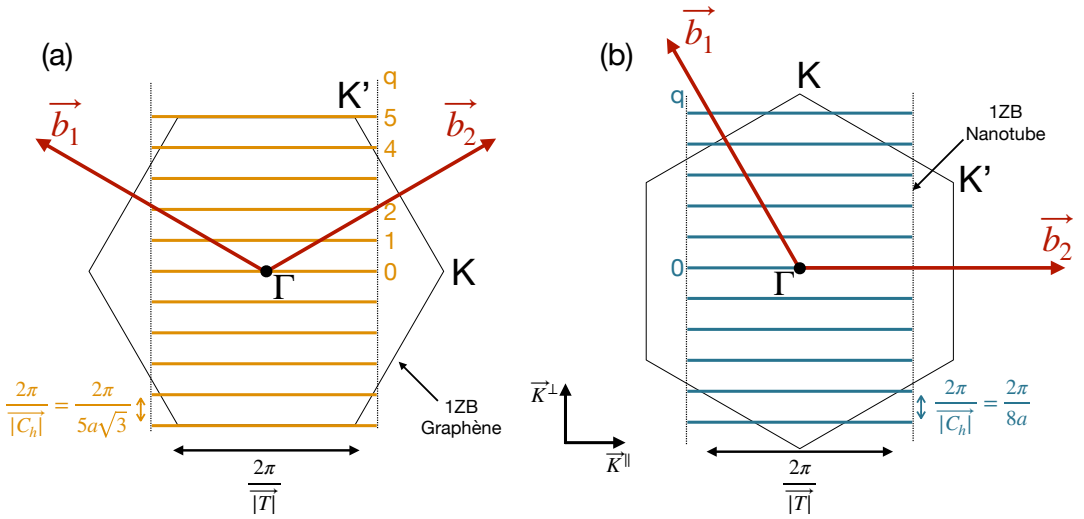

FIGURE 1.2 – Première zone de Brillouin (1ZB) du graphène (intérieur de l'hexagone) dont la maille du réseau réciproque est définie par ($\vec{b_1}$,$\vec{b_2}$) et vecteurs quantifiés (a) d'un nanotube chaise (5,5) métallique et (b) d'un nanotube zig-zag (8,0) semi-conducteur avec les indices q correspondants à la méthode de repliement de zone.

point Γ en centre de zone de Brillouin et les points non équivalents, K et K' au sommet de l'hexagone. M est le point milieu des segments [K,K']. [46] Dans l'espace direct, nous avons vu que le couple de vecteurs primitifs ($\vec{C_h}$,$\vec{T}$) décrit la maille élémentaire des nanotubes de carbone. Dans l'espace réciproque, ce couple de vecteurs primitifs est ($\vec{K_\perp}$,$\vec{K_\parallel}$). On exprime ces vecteurs en fonction des vecteurs primitifs du réseau réciproque du graphène $\vec{b_1}$ et $\vec{b_2}$.

Tout vecteur d'onde $\vec{k}$ de l'espace réciproque peut alors se décomposer dans la base $\{\vec{K_\perp},\vec{K_\parallel}\}$. La composante $k_\parallel$ décrit l'invariance par translation suivant l'axe du nanotube et $k_\perp$ est associé au confinement radial :

$$\vec{k} = k_\parallel \frac{\vec{K_\parallel}}{K_\parallel} + k_\perp \frac{\vec{K_\perp}}{K_\perp} \tag{1.5}$$

D'après les conditions de Born-Von Karman, la fonction d'onde de Bloch d'un électron du graphène $\phi_k(\vec{r})$=$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ est périodique suivant la circonférence ($\vec{C_h}$) et suivant l'axe du nanotube (de longueur L). On trouve le vecteur d'onde suivant la circonférence du nanotube (avec $p \in \mathbb{Z}$) :

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{C_h})} \implies \vec{k}\cdot\vec{C_h} = 2p\pi = k_\perp|\vec{C_h}| \tag{1.6}$$

De la même façon, on définit $k_\parallel$. Néanmoins, dans la mesure où l'on considère que la longueur L du nanotube est très grande par rapport à $|\vec{C_h}|$, on ne considère pas de quantification suivant l'axe du nanotube. Par ailleurs, il est important de considérer ici que l'étude des propriétés électroniques nécessite uniquement de connaître la première zone de Brillouin de ($\vec{K_\perp}$,$\vec{K_\parallel}$). L'ensemble des valeurs accessibles à $k_\parallel$ est alors un *quasi-continuum* alors que celui de $k_\perp$ est quantifié [46] :

$$k_{\parallel} \in \left]-\frac{\pi}{|\vec{T}|}, \frac{\pi}{|\vec{T}|}\right] \tag{1.7}$$

$$k_{\perp} \in \left\{ p\frac{2\pi}{|\vec{C_h}|}, p \in \left[-\frac{N}{2}+1, \frac{N}{2}\right] \right\} \tag{1.8}$$

La première zone de Brillouin (1ZB) d'un nanotube de carbone est alors décrite par N segments parallèles à l'axe ($\vec{K_{\parallel}}$) de longueur $\frac{2\pi}{|\vec{T}|}$ et distants de $\frac{2\pi}{|\vec{C_h}|}$. Les premières zones de Brillouin d'un nanotube de type chaise (5,5) et de type zig-zag (8,0) sont représentées figure 1.2 avec la quantification de la 1ZB du graphène.

1.1.2 Structure électronique

Dans cette section, nous nous intéresserons aux propriétés électroniques des nanotubes de carbone. Elles sont décrites dans un modèle d'excitations électroniques à une seule particule, ce qui permet de négliger les corrélations quantiques entre électrons. Les électrons évoluent dans un potentiel périodique suivant l'axe des nanotubes de carbone. Ainsi, les états quantiques des excitations électroniques sont cherchés sous la forme d'états de Bloch. Les propriétés électroniques sont alors décrites par une relation de dispersion liant l'énergie de ces excitations à une seule particule et le vecteur d'onde de l'état de Bloch correspondant. Comme nous l'avons vu précédemment, la maille cristalline élémentaire dépend des indices chiraux. Il en sera de même pour le potentiel électronique ressenti par l'électron. Ainsi, les propriétés électroniques des nanotubes dépendent elles aussi des indices chiraux (n,m) comme nous allons le voir dans cette partie. Le diagramme de bande des nanotubes de carbone est construit à partir de celui du graphène. Nous allons donc débuter cette section en étudiant la structure de bande du graphène.

La structure de bande du graphène peut être calculée *via* la méthode des liaisons fortes (communément appelée *tight-binding* en anglais) ou *via* des calculs *ab-initio*. Dans un premier temps, nous détaillerons la méthode des liaisons fortes car celle-ci sera employée dans le modèle présenté au chapitre 4 pour calculer analytiquement la constante diélectrique. Afin de comparer quantitativement avec les résultats expérimentaux, il est essentiel de comprendre dans un premier temps l'ensemble des subtilités et approximations de ce modèle. En ce qui concerne les prédictions par calcul *ab-initio*, nous présenterons un comparatif dans le chapitre 4 avec les prédictions de la méthode des liaisons fortes sous le prisme de la constante diélectrique des nanotubes de carbone. De plus, un comparatif entre les structures de bandes prédites par les deux méthodes existe dans la littérature [47].

Structure de bande du graphène

Si l'on revient sur le graphène, chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence qui occupent quatre orbitales : 2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ (*cf* figure 1.3-a). Les orbitales 2s, $2p_x$ et $2p_y$ forment trois orbitales hybridées sp^2 qui conduisent aux trois liaisons covalentes type σ avec les atomes voisins. L'orbitale $2p_z$ est à l'origine de la liaison covalente

type π avec les atomes de carbone voisins[48]. Les différentes liaisons sont schématisées figure 1.3.

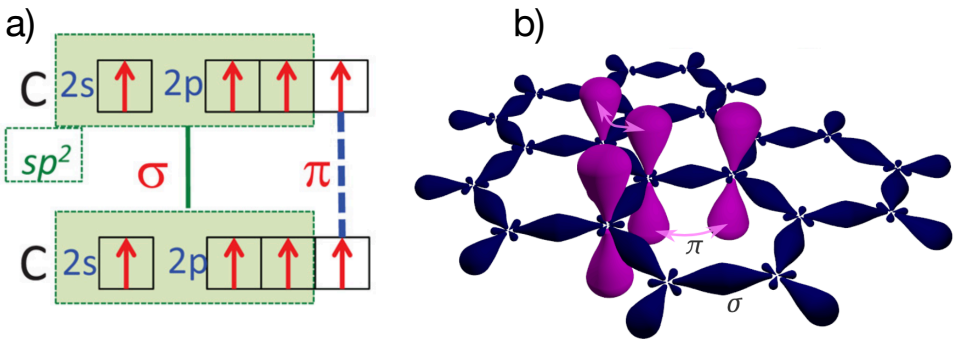

FIGURE 1.3 – a) Configuration électronique (adapté de [49]). b) Liaisons σ (chevauchement d'orbitales hybrides sp^2) et π (effet tunnel entre orbitales p_z) dans le graphène. (adapté de [50])

Les liaisons π étant de plus haute énergie, les propriétés électroniques seront, comme première approximation de la méthode des liaisons fortes, décrites par les liaisons π. Néanmoins, pour des nanotubes de petit diamètre notamment, l'hybridation des liaisons σ et π, engendrée par la courbure des nanotubes, devient significativement non négligeable[2]. Le nom de ce modèle de structure de bande électronique "méthode des liaisons fortes", indique que cette description tient compte des propriétés des électrons étroitement liés à l'atome. De ce fait, la fonction d'onde de l'électron sera assez semblable à l'orbitale atomique de l'atome isolé auquel il est lié. De plus, comme l'interaction avec les potentiels et états des atomes voisins est limitée, l'énergie de l'électron va être proche de l'énergie d'ionisation de l'électron dans l'atome isolé. Si l'on se penche sur la formulation mathématique de l'hamiltonien décrit dans [51], on comprend que 3 types d'éléments de matrice jouent un rôle significatif. Deux d'entre eux sont souvent négligés et les plus importants sont les éléments de la matrice interatomique (énergies de liaison) (calculs détaillés des éléments de matrice : [52]). Cette méthode permet donc d'approcher la structure de bande électronique en utilisant un ensemble de fonctions d'onde approximées et basé sur la superposition de fonctions d'onde d'atomes isolés. Nous ne décrirons pas l'ensemble des calculs relatifs à la méthode des liaisons fortes dans ce manuscrit car ils sont déjà très connus et excellemment bien décrits en détails notamment dans le *Ashcroft* [53] et dans [51]. La structure de bande du graphène obtenue via les approximations de la méthode des liaisons fortes est présentée figure 1.4. On distingue deux bandes d'énergie symétriques E^+ et E^- dénommées respectivement bande de conduction (bande rouge / jaune sur la figure 1.4) et bande de valence (bande bleue / verte sur la figure 1.4) d'après [47, 54] :

$$E^{\pm}(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{f(\vec{k})}}{1 \pm s_0 \sqrt{f(\vec{k})}} \tag{1.9}$$

2. Les états correspondants sont alors une combinaison linéaire de σ et π.

$$f(\vec{k}) = 1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\cos\frac{k_y a}{2} + 4\cos^2\frac{k_y a}{2} \tag{1.10}$$

ε_{2p} est l'énergie d'une orbitale $2p$, γ_0 est l'énergie d'interaction entre premiers voisins, s_0 est l'intégrale de recouvrement. Les valeurs des paramètres peuvent être trouvées à partir de données expérimentales ou des calculs de premiers principes [47]. Nous avons utilisé les paramètres suivants : ε_{2p}=0 eV , γ_0=2.7 eV et s_0=0.

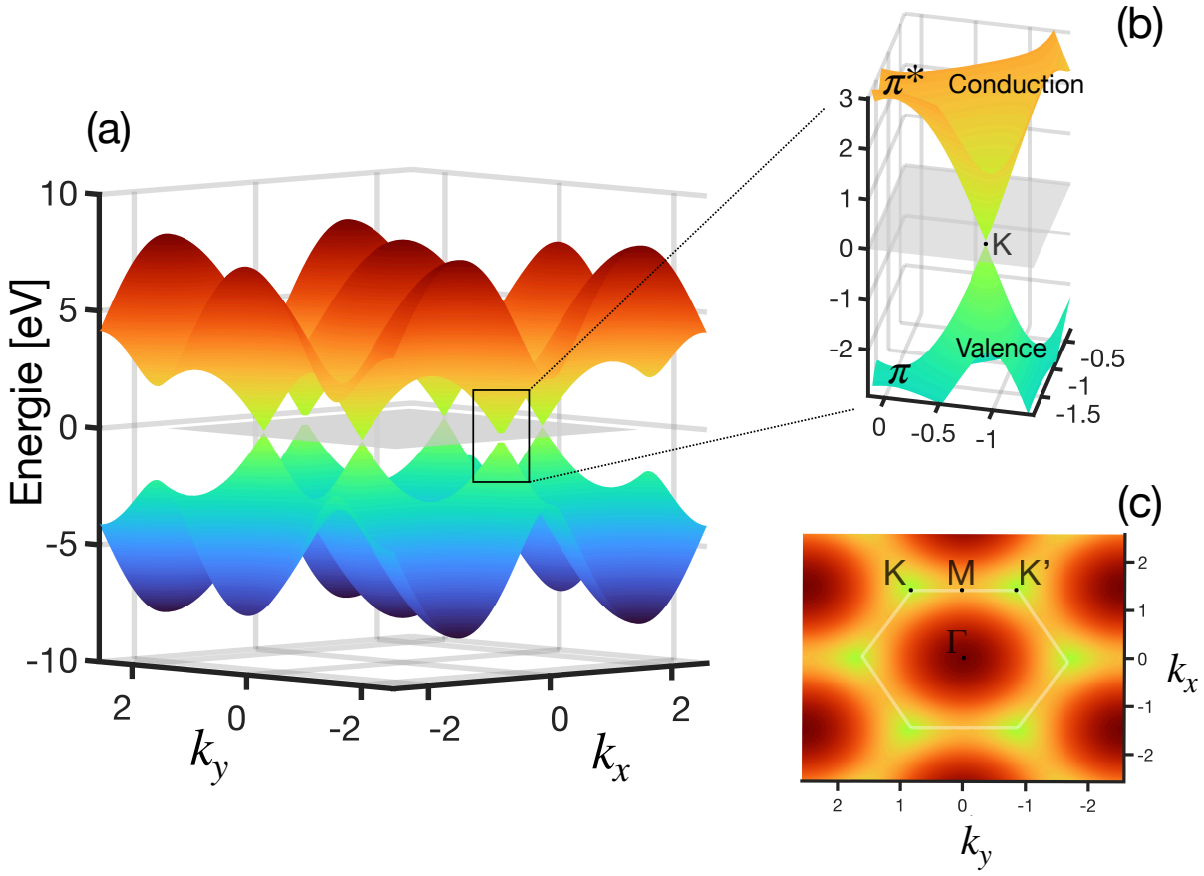

FIGURE 1.4 – (a) Structure de bande du graphène calculée avec γ_0=2.7eV et ε_{2p}=0 eV. Les bandes de valence et de conduction se rejoignent en 6 points (points K) au niveau de Fermi (E_F=0 eV). (b) Zoom sur la dispersion conique autour du point K. (c) Vue de dessus de la structure de bande présentée en a) montrant la première zone de Brillouin du graphène.

Les bandes de valence $E^v(\vec{k})$ et de conduction $E^c(\vec{k})$ du graphène se rejoignent uniquement en 6 points du bord de la zone de Brillouin, les points K, autour desquels elles sont linéaires. En analogie avec ce qu'il se passe dans un semi-conducteur, les électrons rencontrent une bande interdite dans la plupart des directions de l'espace réciproque, notamment dans la direction Γ-M. Néanmoins, dans les directions Γ-K, les électrons ne rencontrent pas de bande interdite. Le graphène se comporte alors comme un semi-métal. On observe des cônes centrés sur les points K et K' dont la dispersion est linéaire suivant toutes les directions autour de ces points (voir figure 1.4b). Un développement limité de l'équation 1.9 permet de montrer la linéarité de la relation de dispersion au point K.

Structure de bande des nanotubes

Maintenant que nous avons discuté la structure de bande du graphène dans l'approximation des liaisons fortes, nous allons voir comme calculer celle des nanotubes de carbone à partir des résultats précédents.

D'après la technique de repliement de bandes (*zone folding* en anglais) on obtient la structure de bandes des nanotubes de carbone. Le dépliement-repliement de bandes se réfère à l'étalement des vecteurs d'onde $\vec{k}$ autorisés sur la structure de bande et à l'extraction de la relation de dispersion le long des lignes autorisées (voir figure 1.2 projeté sur 1.4-c)). Avec l'approximation de repliement de bande, le calcul de la structure de bande de chaque nanotube est réduit à la détermination des vecteurs d'onde $\vec{k}$ autorisés dans la maille cristalline après calcul de la structure de bande du graphène. En d'autres termes et comme vu figure 1.2, la structure de bande des nanotubes de carbone est l'intersection entre la structure de bande du graphène et la discrétisation des plans d'indice q. Ce découpage de la bande du graphène engendre la présence de plusieurs sous-bandes d'indice q à l'intérieur de la structure de bande d'un nanotube. Ces sous-bandes sont symétriques par rapport au niveau de Fermi et on peut tracer respectivement une paire de bandes respectivement de valence $\mathrm{E}_q^v(\mathrm{k})$ et de conduction $\mathrm{E}_q^c(\mathrm{k})$ (*cf* figure 1.5).

En raison des conditions aux limites périodiques, les électrons sont confinés dans la direction circonférentielle du nanotube, ce qui résulte en une discrétisation de la composante du vecteur d'onde selon cette direction. En revanche, les vecteurs d'onde le long de l'axe des nanotubes restent continus pour des tubes infinis. Nous allons détailler les expressions permettant de calculer les structures de bandes de nanotubes de types chaises (N_x,N_x) et zig-zags (N_y,0) [55, 56] car ces expressions nous permettront d'implémeter le modèle analytique, utilisé pour prédire les constantes diélectriques de nanotubes de carbone [43], lui-même basé sur les approximations du repliement de bandes et de la méthode des liaisons fortes.

Pour les nanotubes de type *armchair*, la relation de dispersion est donnée par l'expression suivante avec $\pm$ la bande de valence et de conduction ($\mathrm{E}^{\pm}$) et q l'indice des sous-bandes du nanotube :

$$E_q^{\pm}(k) = \pm\gamma_0 \left[1 \pm 4\cos\left(\frac{q\pi}{N_x}\right)\cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right]^{1/2} \tag{1.11}$$

$$(-\pi < ka < \pi)\text{avec q=1,...,}N_x \tag{1.12}$$

Pour les nanotubes de type *zig-zag*, la relation de dispersion est donnée par l'expression suivante avec $\pm$ la bande de valence et de conduction ($\mathrm{E}^{\pm}$) et q l'indice des sous-bandes du nanotube :

$$E_q^{\pm}(k) = \pm\gamma_0 \left[1 \pm 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}ka}{2}\right)\cos\left(\frac{q\pi}{N_y}\right) + 4\cos^2\left(\frac{q\pi}{N_y}\right)\right]^{1/2} \tag{1.13}$$

$$(-\frac{\pi}{\sqrt{3}} < ka < \frac{\pi}{\sqrt{3}})\text{avec q=1,...,}N_y \tag{1.14}$$

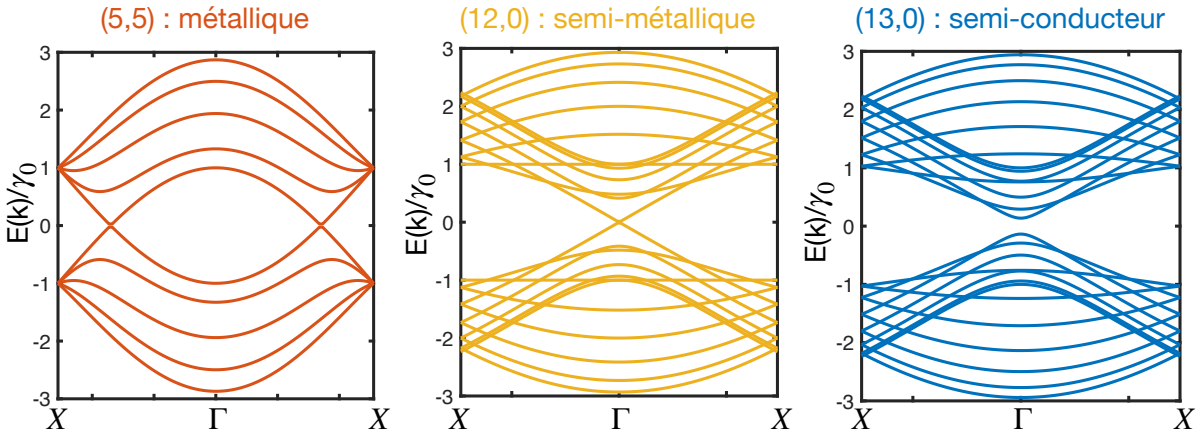

FIGURE 1.5 – Structure des bandes π d'un nanotube métallique en rouge (5,5) à gauche, d'un nanotube semi-métallique en jaune(12,0) au milieu et d'un nanotube semi-conducteur en bleu (13,0) à droite obtenues par la technique de repliement de bandes de la structure de bande du graphène calculée dans l'approximation de la méthode des liaisons fortes.

En utilisant ce résultat, nous avons tracé sur la figure 1.5 la structure de bande d'un nanotube métallique (5,5), semi-métallique (12,0) et semi-conducteur (13,0). Nous discuterons les spécificités des nanotubes dits "semi-métalliques" [3] dans la section 1.1.2. Sur cette figure, on distingue l'ouverture de la bande interdite au point Γ pour le nanotube semi-conducteur. Les courbes au dessus du niveau de Fermi (E_F=0) correspondent à la bande de conduction avec les différentes sous-bandes d'indice q et les courbes en dessous du niveau de Fermi (E_F=0) correspondent à la bande de valence et les sous-bandes symétriques correspondantes. Nous retrouverons les équations (1.11) et (1.13) dans la description du modèle analytique avec lequel nous comparerons nos mesures expérimentales au chapitre 4.

A proximité du vecteur de Fermi $\vec{k_F}$, c'est à dire à proximité du point K du graphène, nous avons vu que la dispersion était conique. Il est alors possible de trouver une expression analytique de la structure de bandes dans cette région, ce qui nous permettra par la suite de calculer la densité d'états électroniques [54, 57] :

$$E_\mu^{\pm}(k_\parallel) = \pm\sqrt{(E_\mu(k_F))^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a\gamma_0(k_\parallel - k_F)^2\right)} \tag{1.15}$$

Avec $E_\mu(k_F)$ les énergies de bas de bande $E_\mu(k_F) = \frac{\sqrt{3}}{2}a\gamma_0\frac{2\pi}{|\vec{C_h}|}(\mu + \frac{q}{3})$. μ est l'indice des sous-bandes et cette formule approximée est valable pour des valeurs de μ qui ne sont pas très grandes car autrement on ne se trouve plus à proximité de $\vec{k_F}$.

3. La dénomination semi-métallique fait référence à l'existence d'une étroite bande interdite due à la courbure dans les nanotubes de type *zig-zags*.

Densité d'états électroniques

Nous pouvons également calculer la densité d'états électroniques accessibles aux électrons dans ces sous-bandes. On définit alors n(E) la densité d'états (DoS : *Density of States* en anglais) présentée figure 1.6. Elle est donnée par l'intégration des états des bandes électroniques sur l'ensemble des vecteurs $\vec{k}$ et est exprimée depuis la courbure des sous-bandes du nanotube. On exprime la densité d'états électroniques [58] pour une sous-bande d'indice μ :

$$n_\mu(E) = \frac{g}{L} \sum_{k_\parallel | E_\mu(k_\parallel)=E} \left| \frac{dE_\mu(k_\parallel)}{dk_\parallel} \right|^{-1} \tag{1.16}$$

g est le degré de dégénérescence (g=2 pour les nanotubes de carbone) et L est la longueur de la première zone de Brillouin. $E_\mu(k_\parallel)$ est donné par l'équation 1.15. On peut obtenir l'expression suivante pour n(E) [59] en sommant sur toutes les sous-bandes μ :

$$n(E) = \frac{4a_0}{\pi^2 d\gamma_0} \sum_\mu g(E, E_\mu) \tag{1.17}$$

Avec

$$g(E, E_\mu) = |E| / \sqrt{E^2 - E_\mu^2} \qquad \text{si E} > \text{E}_\mu, \tag{1.18}$$

$$g(E, E_\mu) = 0 \qquad \text{si E} < \text{E}_\mu, \tag{1.19}$$

$$g(E, E_\mu) = 1 \qquad \text{si E}_\mu{=}0. \tag{1.20}$$

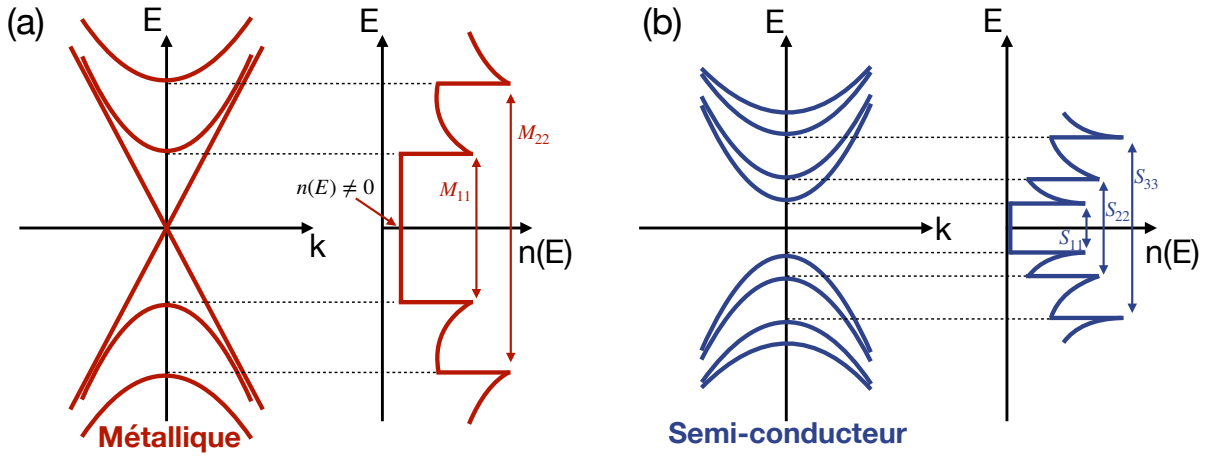

FIGURE 1.6 – Schéma de la structure de bande et de la densité d'états n(E) associée d'un nanotube (a) métallique et (b) semi-conducteur.

Si l'on analyse cette densité d'états on remarque la présence de singularités, appelées singularités de Van Hove, à l'origine des transitions optiques qui régissent une

très grande partie des propriétés optiques des nanotubes [24]. On note que ces singularités sont symétriques par rapport au niveau de Fermi notamment parce que les bandes de valence et de conduction (et les sous-bandes d'indice μ qui les composent) sont également symétriques. On note ces transitions M_{ii} pour les nanotubes métalliques (*cf* figure 1.6-a) et S_{ii} pour les nanotubes semi-conducteurs (*cf* figure 1.6-b). Pour les nanotubes semi-conducteurs, on note S_{11} la bande interdite (*bandgap* en anglais), ce qui n'est pas le cas de la transition M_{11} dans les nanotubes métalliques puisqu'une paire de sous-bandes $E_\mu^\pm$ (l'une appartenant à la bande de valence et l'autre à la bande de conduction) se croisent au point K. Dans le cas des nanotubes métalliques, la densité d'états électroniques est différente de zéro comme démontré figure 1.6-a. En définitive, ces singularités de Van Hove et les sous-bandes d'énergies sont des marqueurs du caractère 1D. De plus, les énergies de ces transitions M_{ii} et S_{ii} seront primordiales pour la caractérisation des échantillons car elles sont directement visibles sur les spectres d'absorption de solutions de nanotubes de carbone et nous permettront de conclure quand à la séparation des espèces métalliques et semi-condutrices.

Pour résumer en deux points les **approximations** qui ont été faites pour le calcul de la structure de bande des nanotubes de carbone via la méthode des liaisons fortes appliquée à l'orbitale π :

- Technique de repliement de bandes : néglige l'effet de courbure du nanotube. [60, 61]
- Méthode des liaisons fortes : structure de bande du graphène incluant seulement les interactions entre premiers voisins et considérant que les fonctions d'onde ne sont pas modifiées par le repliement du feuillet de graphène. [47]

Nanotubes métalliques et semi-conducteurs

De ces informations, nous pouvons en déduire une caractéristique essentielle pour la suite de notre étude, le caractère métallique ou semi-conducteur du nanotube de carbone. En effet, dans les cas où aucune ligne de coupe ne passe par un point K, où les bandes de valence et de conduction se rencontrent, on est en présence d'une bande interdite et donc d'un nanotube semi-conducteur (*cf* figure 1.5-droite). A l'inverse, si des lignes passent par ce point, le nanotube est dit métallique. Ceci est résumé sur la figure 1.6.

De ce fait, il est possible de conclure quantitativement quant au caractère métallique ou semi-conducteur du nanotube de carbone. Les points K sont décrits en partant de Γ par le vecteur $\vec{k}_F = \frac{2}{3}\,\vec{b}_1 + \frac{1}{3}\,\vec{b}_2$ et ils appartiennent au réseau du nanotube si :

$$\vec{k}_F \cdot \vec{C}_h = \left(\frac{2}{3}\vec{b}_1 + \frac{1}{3}\vec{b}_2\right) \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) = \mu 2\pi \tag{1.21}$$

$$2n + m = 3\mu \tag{1.22}$$

L'équation 1.22 peut être réécrite de la façon suivante [46] avec p un entier (p=n-μ) :

$$n - m = 3p \tag{1.23}$$

On introduit le paramètre q tel que q=(n-m)mod 3 ce qui nous permet d'exprimer la règle suivante :

- q=0 : Le nanotube est métallique.
- q=± 1 : Le nanotube est semi-conducteur.

Par convention [46], les nanotubes semi-conducteurs sont dits de type I lorsque q=-1 et de type II lorsque q=1.

Nanotubes semi-métalliques

D'après la condition citée ci-dessus, la totalité des nanotubes *armchairs* (n,n) sont purement métalliques. En revanche, en ce qui concerne les nanotubes *zig-zags* (n,0) et chiraux (n,m) tels que $2n + m = 3q$ avec $q \in \mathbb{N}$, ils ne sont pas considérés comme "purement" métalliques. En effet, bien que les bandes de valence et de conduction semblent se toucher, sur la figure 1.5-(au centre), elles sont en réalité séparées par une très étroite bande interdite. Cette dernière est distinguable également sur la densité d'états électroniques où elle est à l'origine d'une chute au niveau de Fermi. Dans ces nanotubes, les effets de courbure ouvrent une petite bande interdite de l'ordre de 10 meV dans la densité d'états [62]. Ils sont alors qualifiés de nanotubes "semi-métalliques" en raison de la présence de cette étroite bande interdite qui altère le recouvrement des fonctions d'onde des électrons π [63]. Nous verrons que cette caractéristique semi-métallique, en comparaison avec les nanotubes métalliques, aura son importance lorsque nous traiterons de leurs propriétés optiques et notamment de leur constante diélectrique [4]. On trouve une expression analytique de cette étroite bande interdite par *Kane* et *Mele* [62] :

$$E_g = \frac{3\gamma_0 a_{C-C}^2}{4d_t^2} \cos(3\alpha) \tag{1.24}$$

E_g est la bande interdite induite par la courbure, α est l'angle chiral, d_t est le diamètre du nanotube. Cette bande interdite se reflète dans la structure de bande électronique des nanotubes de carbone "semi-métalliques". [64]

La figure 1.7-a représente un exemple de structure de bande pour un nanotube de type *armchair* et la figure 1.7-b pour un nanotube non-*armchair* calculées par la théorie *k.p* [65, 66]. Dans le cas des nanotubes qui ne sont pas de type *armchair*, une étroite bande interdite est ouverte dans la dispersion linéaire (q=0). Les subtilités liées aux transitions autorisées selon la polarisation ($\parallel$ ou $\perp$) seront discutées dans la section 1.2.1.

Au voisinage du point K de la première zone de Brillouin du graphène, nous avons vu que la dispersion était conique. Néanmoins, lorsque l'énergie augmente et notamment quand on se rapproche du point M, la nappe du graphène adopte une géométrie trigonale. Cette déformation est à l'origine d'un décalage en énergie des singularités de Van-Hove en comparaison avec l'approximation de la dispersion linéaire et est connue sous le nom de

4. La présence de cette bande interdite sera à l'origine d'une contribution négative à la partie réelle de la constante diélectrique.

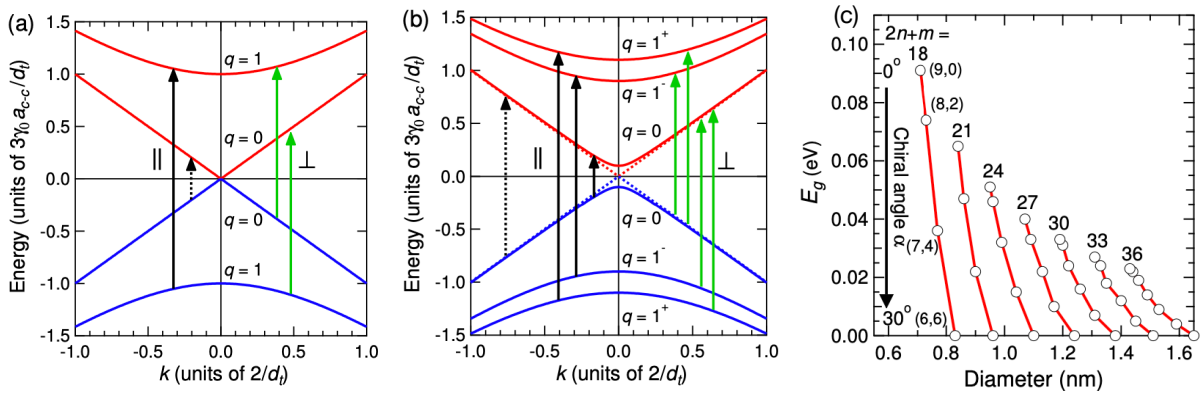

FIGURE 1.7 – a) et b) Structure de bandes électroniques calculées dans le formalisme $k \cdot p$ pour un nanotube a) de type *armchair* (n,n) et b) non-*armchair* métallique. Pour le nanotube non-*armchair* on remarque une levée de dégénérescence des sous-bandes q=1 due à la déformation trigonale et l'étroite bande interdite pour q=0. Les flèches noires (vertes) indiquent les transitions autorisées en polarisation parallèle (perpendiculaire). Les flèches noires en pointillés sont les transitions optiques non-autorisées. c) Énergie de l'étroite bande interdite induite par la courbure des nanotubes en fonction de leur diamètre regroupés par famille $2n+m$. Figures extraites et adaptées de [64].

déformation trigonale. On peut observer cet effet de façon directe sur la figure 1.7 en comparant les sous-bandes $q = 1$. En effet, une seule sous-bande parabolique existe dans le cas des nanotubes de type *armchair* (*cf* figure 1.7-a) alors qu'elle est scindée en deux dans le cas des nanotubes non-*armchair* (*cf* figure 1.7-b) avec une branche supérieure (1^+) et inférieure (1^-). Par exemple, pour un nanotube métallique non-*armchair*, la déformation trigonale induit une levée de dégénérescence des sous-bandes M_{11} en deux sous-bandes M_{11}^+ et M_{11}^-.

Cette caractéristique métallique ou semi-conductrice constituera un élément essentiel de notre étude. Ces divers repliements du feuillet de graphène engendrent $\frac{1}{3}$ de nanotubes métalliques et $\frac{2}{3}$ de semi-conducteurs [55]. Dans un échantillon standard, les nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs sont mélangés et sont liés par des interactions de van der Waals dans des nanocristaux dont la section est une structure bidimensionnelle hexagonale compacte, on appelle communément cela des fagots. Dans notre étude, qui consistera à considérer uniquement des nanotubes de carbone triés, nous allons recourir à des techniques expérimentales afin d'isoler les nanotubes de carbone, de les trier et de les caractériser expérimentalement.

1.1.3 Propriétés vibrationnelles : symétries et phonons

Dans cette section, nous allons nous intéresser aux modes de phonons [5] dans les nanotubes de carbone car nous verrons qu'ils seront à l'origine de signatures que nous mesurerons dans l'infrarouge notamment et en Raman. Par analogie avec ce que nous avons vu précédemment en étudiant les propriétés électroniques, la relation de dispersion

5. Quanta d'énergie de vibrations dans un solide cristallin. Ici, les vibrations des atomes de carbone donnent lieu à des modes propres dénommés modes de phonons.

des phonons des nanotubes de carbone peut être obtenue par repliement de zone de la relation de dispersion du graphène. L'objectif de cette section n'est pas de présenter l'intégralité des modes de phonons et leur origine dans l'ensemble des groupes de symétries mais d'introduire les notions que nous retrouverons plus tard au cours de notre étude, à savoir principalement les modes de phonons actifs en infrarouge.

Les nanotubes de carbone, du fait de leur périodicité de translation, sont décrits par des groupes de symétries [57, 67]. En effet, étant donné que les différentes chiralités impliquent des mailles cristallines élémentaires différentes, les modes propres de vibration seront décrits par des groupes de symétries dépendants des chiralités. Nous ne listerons pas l'intégralité des groupes de symétrie mais nous allons nous intéresser aux quelques modes actifs en Raman (représentés figure 1.8 pour un nanotube chaise) et dans l'infrarouge (représentés figure 1.9 pour les nanotubes achiraux), puisque nous verrons plus tard que nous retrouverons des traces de ces modes sur nos spectres expérimentaux. Dans la mesure où seuls les vecteurs d'onde $\vec{k}$ proches de k=0 sont couplés à la lumière incidente, on ne considère que les symétries de vibration en Γ (centre de zone), et en appliquant la théorie des groupes on peut retrouver les différents modes actifs. Pour résumer l'ensemble de ces modes de façon succincte[68], (pour une étude complète des symétries des nanotubes de carbone, *cf* [57]) :

- Nanotubes de type chaise et zig-zag (achiraux) : 8 modes actifs en Raman et 3 modes actifs en infrarouge.
- Nanotubes de type chiral : 14 modes actifs en Raman et 6 modes actifs en infrarouge.

Les fréquences de vibration correspondant aux modes de phonons des différents types de nanotubes sont répertoriés dans la littérature [69] et la variation de ces fréquences a également été étudiée en fonction du diamètre du nanotube [69, 70].

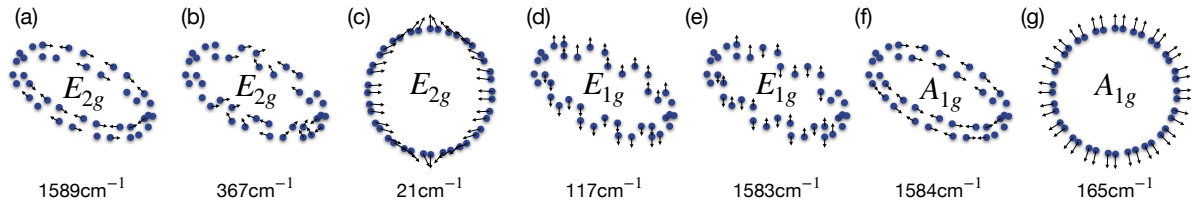

FIGURE 1.8 – Représentation schématique des modes de phonons de centre de zone actifs en Raman pour un nanotube chaise (10,10) et leur fréquence de vibration correspondante.

On représente respectivement les modes actifs en Raman et en infrarouge au point Γ d'un nanotube de type chaise (10,10) sur les figures 1.8 et 1.9. Par ailleurs, on compare également les modes actifs trouvés en infrarouge pour un nanotube zig-zag (15,0). Ces figures sont très illustratives puisqu'on retrouve ces mêmes modes de vibrations pour l'ensemble des nanotubes de carbone. Les modes représentés figure 1.8 a-e-f se réfèrent à des mouvements hors phase des atomes et les autres modes à des modes de vibration des atomes en phase. En ce qui concerne les modes actifs en infrarouge [70], représentés figure 1.9 pour un nanotube chaise et zig-zag, on retrouve les symétries (E_{1u}) présentées figure 1.8. Les fréquences de vibrations de ces modes actifs dans l'infrarouge sont trouvées comme étant, pour le nanotube de type chaise (10,10), ω=250cm^{-1} en phase (figure 1.9-b)

et ω=858cm^{-1} (figure 1.9-c), ω=1582cm^{-1} (figure 1.9-d) hors phase. De la même manière, pour le nanotube (15,0), les fréquences des modes de vibrations en phase sont ω=287cm^{-1} (figure 1.9-b) et hors phase ω=867cm^{-1} (figure 1.9-c), ω=1584cm^{-1} (figure 1.9-d). Les calculs prédits [70] et présentés figure 1.9 prennent en compte les charges des liaisons σ et des liaisons π.

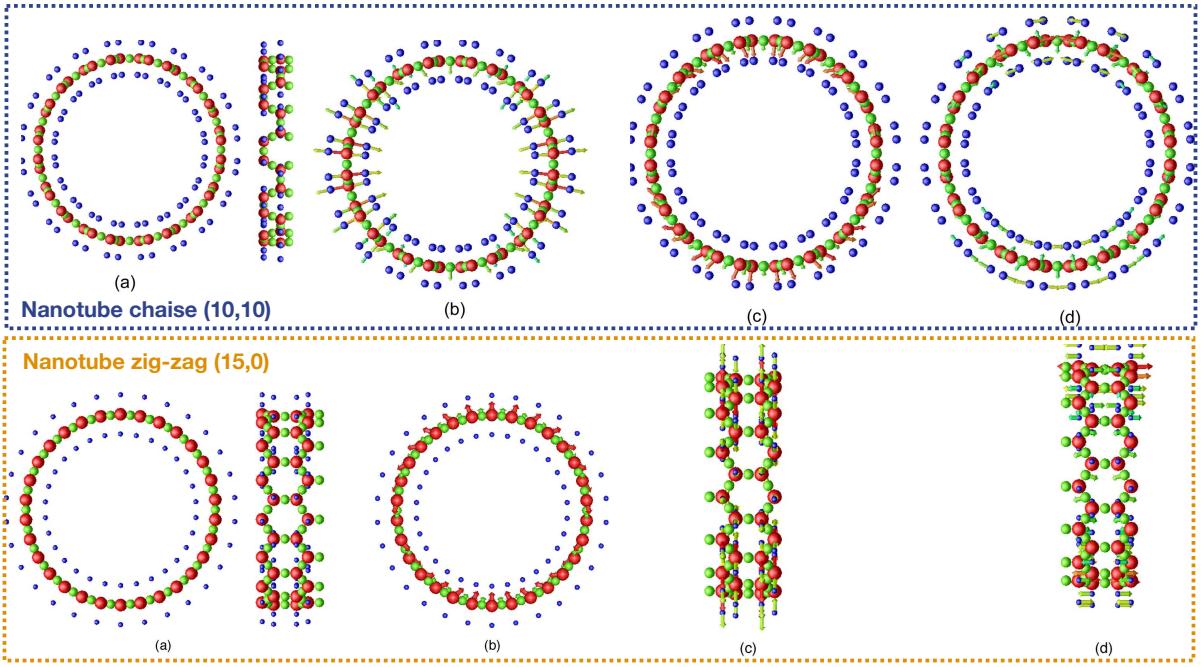

FIGURE 1.9 – Représentation schématique des modes de phonons en Γ actifs en infrarouge. En haut (rectangle bleu) : nanotube chaise (10,10) et en bas (rectangle jaune) : nanotube zig-zag (15,0). Les boules rouges représentent les noyaux des atomes de carbone, les boules vertes : charges des liaisons σ et les boules bleues : charges des liaisons π. Les flèches représentent l'orientation des moments dipolaires induits. Figure adaptée de [70].

Comme nous l'avons mentionné au début de cette section, similairement à ce que nous avons vu dans la section dédiée à l'étude des propriétés électroniques, la relation de dispersion des phonons des nanotubes de carbone peut être obtenue par repliement de zone de la dispersion du graphène. On présente figure 1.10-a la dispersion des modes de phonons du graphène, qui donne 6 branches. En effet, si l'on considère un réseau cristallin bidimensionnel mais présentant des vibrations qui surviennent en trois dimensions, avec N atomes dans la maille primitive (2 atomes pour le graphène donc 6 degrés de liberté), on trouve pour chaque vecteur d'onde 3N modes de vibrations. Il existe 3 modes acoustiques (déplacement de la maille du cristal suivant une direction cristallographique) et 6(N-1) modes optiques. On note de la façon suivante les différents modes :

- Modes acoustiques : longitudinaux LA (déplacements de la maille parallèles à la direction de propagation) et tangentiels : TA (déplacements de la maille perpendiculaires à la direction de propagation)
- Modes optiques : longitudinaux LO et transversaux : TO

- Modes optiques et acoustiques hors plans : ZO et ZA

Les branches de phonons des nanotubes de carbone pouvant être obtenues à partir de celles du graphène on trouve alors que l'intersection entre cette dernière et les N lignes de coupes donne 6N branches de phonons pour les nanotubes avec des levées de dégénérescences résultants du confinement du vecteur d'onde sur la circonférence du tube. De plus, on retrouve les mêmes limitations que pour les propriétés électroniques obtenues par repliement de zone du graphène (dues à l'approximation qui néglige la courbure du tube), à savoir qu'on ne retrouve pas de mode de respiration (*RBM* en anglais) ni de mode G que nous discuterons dans la section 2.1.2 dédiée à la caractérisation des échantillons par spectroscopie Raman. En effet, la courbure du nanotube engendre le couplage de modes de phonons du graphène dans le plan et hors du plan, ce qui affecte les modes de phonons acoustiques à basse fréquence. Un seul mode acoustique du graphène se traduit par un mode acoustique du nanotube. Les deux autres modes acoustiques donnent naissance à un mode de torsion (suivant la circonférence du nanotube) et un mode de respiration radial (*RBM*)[71]. Or, le modèle de repliement de zone du graphène prédit des fréquences nulles pour ces deux modes de phonons au centre de la zone de Brillouin. Néanmoins, la courbure de la couche de graphène affecte la fréquence de ces deux modes (RBM et mode de torsion) qui les rend, en réalité, non nuls. Les fréquences des modes radiaux de respiration sont inversement proportionnels au diamètre des nanotubes (c'est à dire aux alentours de 100 à 300 cm^{-1} pour nos nanotubes de 1-2nm de diamètre).

Finalement, si on regarde la densité d'états (*DOS* en anglais) des phonons du nanotube chaise (10,10) figure 1.10-d, on remarque les mêmes modifications que dans le cas de la densité d'états électroniques, à savoir l'apparition de singularités liées au caractère unidimensionnel.

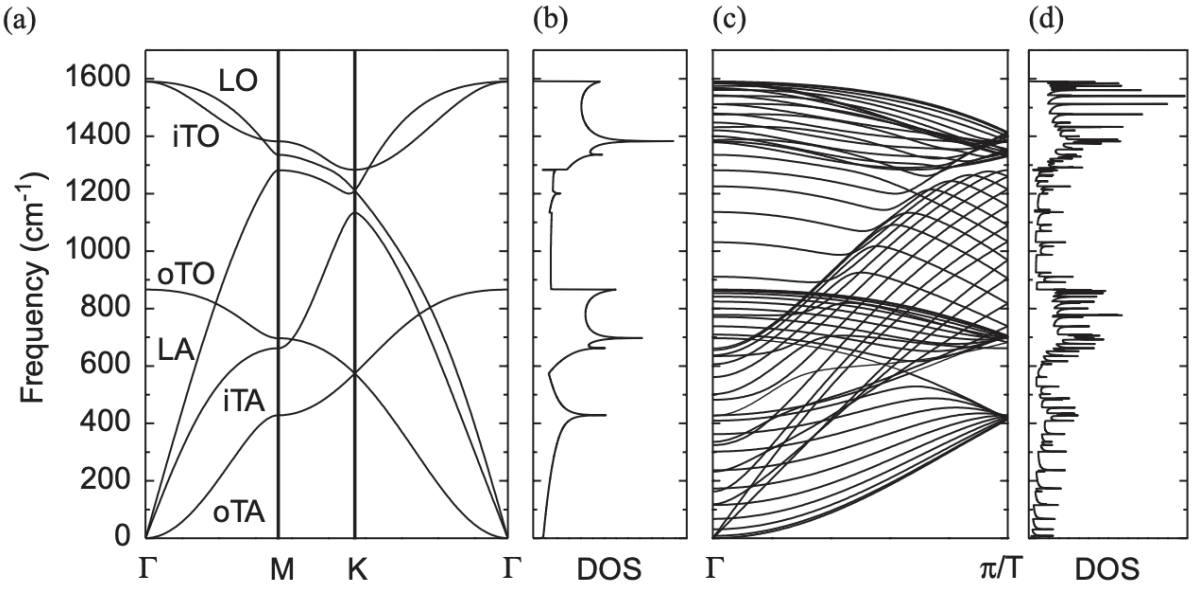

FIGURE 1.10 – a) Diagramme de dispersion des phonons et b) densité d'états des phonons du graphène. c) Diagramme de dispersion des phonons et d) densité d'états des phonons d'un nanotube de type chaise (10,10) calculé par la méthode de repliement de zone. Figure extraite de [72].

1.2 Propriétés optiques

Dans cette deuxième section, nous allons discuter des transitions qui ont lieu à l'intérieur des bandes électroniques car elles régissent les propriétés optiques des nanotubes de carbone. Nous verrons que le caractère unidimensionnel des nanotubes fait que des interactions entre électrons et trous existent, ce qui nous mènera à l'introduction des effets excitoniques. Ces transitions excitoniques prédominantes sont particulièrement bien décrites par un modèle de Lorentz, tout comme peuvent l'être les transitions interbandes. Nous verrons que les transitions intrabandes sont elles décrites par un modèle de Drude. Une étude bibliographique de l'état de l'art des connaissances sur la conductivité optique des nanotubes de carbone nous mènera à l'exposition des motivations de ce travail : la nécessité de la connaissance de la constante diélectrique complexe des nanotubes de carbone métalliques sur une large gamme spectrale.

1.2.1 Modèle à une particule

Les propriétés électroniques précédemment décrites sont en lien direct avec les propriétés optiques que nous allons discuter dans cette section. En effet, nous commencerons par traiter de la description des propriétés optiques dans le cadre du modèle à une particule, c'est à dire que l'on considère que l'excitation optique des nanotubes est décrite par la transition d'un électron d'une sous-bande de valence vers une sous-bande de conduction. Ensuite, nous discuterons de l'impact de la considération des interactions entre porteurs de charges.

Probabilité d'absorption

La densité d'états électroniques décrite dans la section 1.1.2 est corrélée aux propriétés optiques notamment *via* la règle d'or de Fermi. Cette dernière permet de décrire l'absorption d'un photon d'énergie $\hbar\omega$ qui correspond à la transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'état initial est noté $|v, \mu, \vec{k}\rangle$ et l'état final $|c, \mu', \vec{k}'\rangle$ avec v pour «valence» et c pour «conduction». Au premier ordre de perturbation, la probabilité d'absorption par unité de temps est donnée par la règle d'or de Fermi :

$$P_{abs} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\mu,\mu'} \left| \langle c, \mu', \vec{k}' | \mathcal{H}_{int} | v, \mu, \vec{k} \rangle \right|^2 \delta \left[E^c_{\mu'}(\vec{k}') - E^v_{\mu}(\vec{k}) - \hbar\omega \right] f_v(1 - f_c) \qquad (1.25)$$

$\mathcal{H}_{int}$ est l'hamiltonien d'interaction, δ est la distribution de Dirac et f_c, f_v sont respectivement les facteurs d'occupation des bandes de conduction et de valence. Les facteurs d'occupation sont donnés par la statistique de Fermi-Dirac.

Règles de sélection optiques

L'existence de règles de sélection permet de simplifier le calcul de la probabilité d'absorption (équation 1.25). Nous distinguerons les deux cas suivants : la conservation

du vecteur d'onde et la polarisation du champ électrique. En effet, la conservation du vecteur d'onde au cours d'une transition optique implique que $\vec{k'} = \vec{k} + \vec{k_i}$ avec $\vec{k_i}$ le vecteur d'onde du photon incident de longueur d'onde λ. Néanmoins, comme $\lambda >> a$ alors $\vec{k} \cong \vec{k'}$. De ce fait, la conservation du moment cristallin de l'électron durant cette transition implique que les seules transitions autorisées soient celles pour lesquelles $\vec{k}$ est constant :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k'} - \vec{k} \tag{1.26}$$

$\vec{k'}$ et $\vec{k}$ sont respectivement le vecteur d'onde final et initial. Ceci implique que les transitions sont verticales dans l'espace des $\vec{k}$. Cette première règle de sélection permet de simplifier l'équation 1.25. Nous avons vu que la probabilité d'absorption (ou d'émission) d'un photon dépendait des éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction électromagnétique $\mathcal{H}_{int}$. L'interaction lumière-matière est contrainte par des règles de sélection qui tirent leur origine des symétries, notamment des bandes en jeu dans les transitions. De plus, la symétrie de l'hamiltonien est liée à la polarisation du champ, la polarisation du photon incident intervenant dans le calcul de cet hamiltonien. On peut définir pour deux polarisations orthogonales les règles de sélection suivantes, on rappelle que μ est l'indice de la sous-bande et on note $\Delta\mu = \mu_{\text{final}} - \mu_{\text{initial}}$ [73, 74] :

- $\Delta\mu = 0$: conservation de μ lors d'une transition avec une polarisation du champ électrique parallèle à l'axe du nanotube $\vec{E_{\parallel}}$.
- $\Delta\mu = \pm 1$: lors d'une transition avec une polarisation du champ électrique perpendiculaire à l'axe du nanotube $\vec{E_{\perp}}$.

Les règles de sélection et les transitions autorisées en fonction de la polarisation sont représentées sur la figure 1.11.

Anisotropie d'absorption

Ces règles de sélection ont été confirmées par des mesures expérimentales [75]. Dans cet article, *Miyauchi et al* ont observés des transitions optiques $E^v_{\mu=2} \longrightarrow E^c_{\mu=2}$ sous une excitation parallèle à l'axe du nanotube et $E^v_{\mu=1} \longrightarrow E^c_{\mu=2}$ sous une excitation perpendiculaire à l'axe du nanotube. Par ailleurs, cette absorption est apparue très inférieure en polarisation perpendiculaire en comparaison avec la polarisation parallèle [76, 77]. Les origines de cette anisotropie d'absorption sont les suivantes [78] :

- Les valeurs des éléments de matrice de l'hamiltonien d'interaction : elles sont supérieures pour une polarisation parallèle par rapport à la polarisation perpendiculaire [79, 80].
- L'existence d'un champ dépolarisant induit par l'écrantage du champ électrique incident. Cet écrantage provient du champ électrique des charges confinées dans l'axe perpendiculaire à l'axe du nanotube. [79, 81]

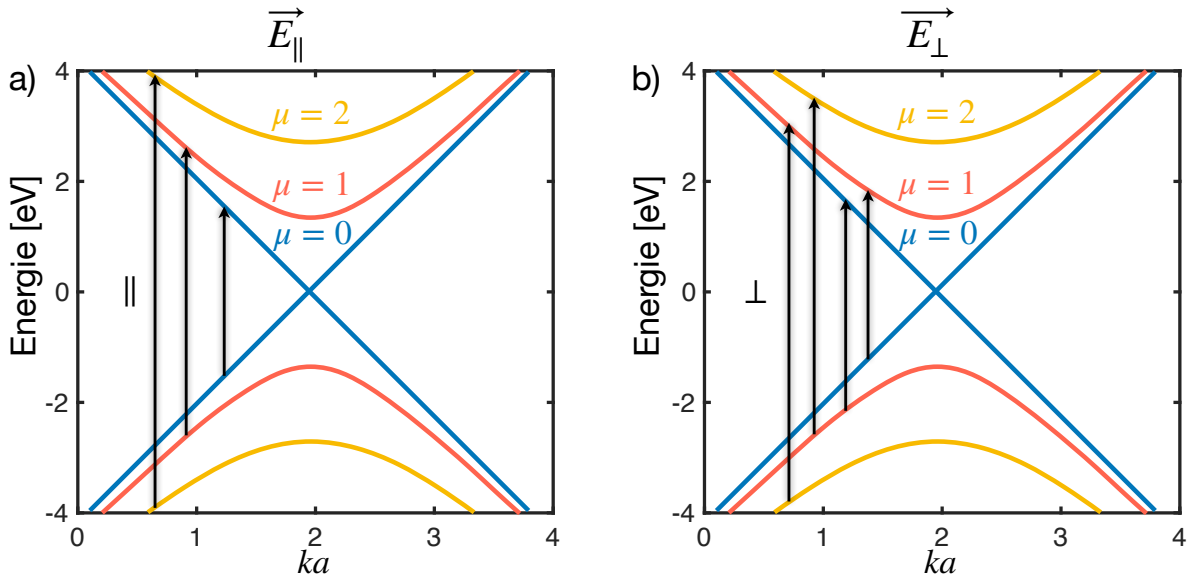

FIGURE 1.11 – Règles de sélection pour les nanotubes métalliques avec a) les transitions autorisées pour un champ $\vec{E}_{\parallel}$ et b) pour un champ $\vec{E}_{\perp}$. μ est l'indice de la sous-bande.

1.2.2 Excitons dans les nanotubes de carbone

Dans un premier temps, nous avons défini la structure de bandes des nanotubes de carbone avec la méthode des liaisons fortes. Jusqu'ici l'électron était vu comme une particule libre dans un potentiel moyen engendré par les autres électrons. Néanmoins, les interactions entre un électron et d'autres charges ne sont pas négligeables, particulièrement dans le cas des systèmes unidimensionnels comme les nanotubes de carbone. Afin de décrire précisément les propriétés optiques de ces objets, il est nécessaire d'introduire la notion d'exciton. Un exciton est une paire électron-trou liée par une interaction coulombienne. Il existe notamment dans les semi-conducteurs par l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction.

Cette interaction coulombienne est à l'origine de deux termes d'interaction entre l'électron et le trou. Le premier terme est un terme d'interaction attractive électron-trou qui corrobore l'existence d'états liés à des énergies plus faibles que la bande interdite du semi-conducteur. Le second terme est un terme répulsif à l'origine de la renormalisation de la bande interdite (*cf* figure 1.12-b). En effet, dans la structure de bandes, l'énergie minimale du *continuum* des états non liés est supérieure à la bande interdite sans interactions. Chacune des paires de singularités de Van Hove (M_{ii} pour les nanotubes métalliques et S_{ii} pour les semi-conducteurs) donne lieu à une transition excitonique. On représente sur la figure 1.12 un comparatif entre le modèle à une particule et la prise en compte des effets excitoniques. La structure des états d'énergie de l'exciton est quantifiée, les états sont dénommés α et sont d'énergie inférieure à l'énergie des états non-liés (*continuum*). Pour l'exciton de la S_{11}, l'énergie de liaison est de l'ordre de 250 meV [78] pour un nanotube de diamètre de 1 nm, ce qui est supérieur à l'énergie thermique ambiante k_BT=25 meV (T=300K) et en fait un exciton stable à température ambiante.

Dans la section précédente, nous avons vu que lorsque l'on ne considère pas d'in-

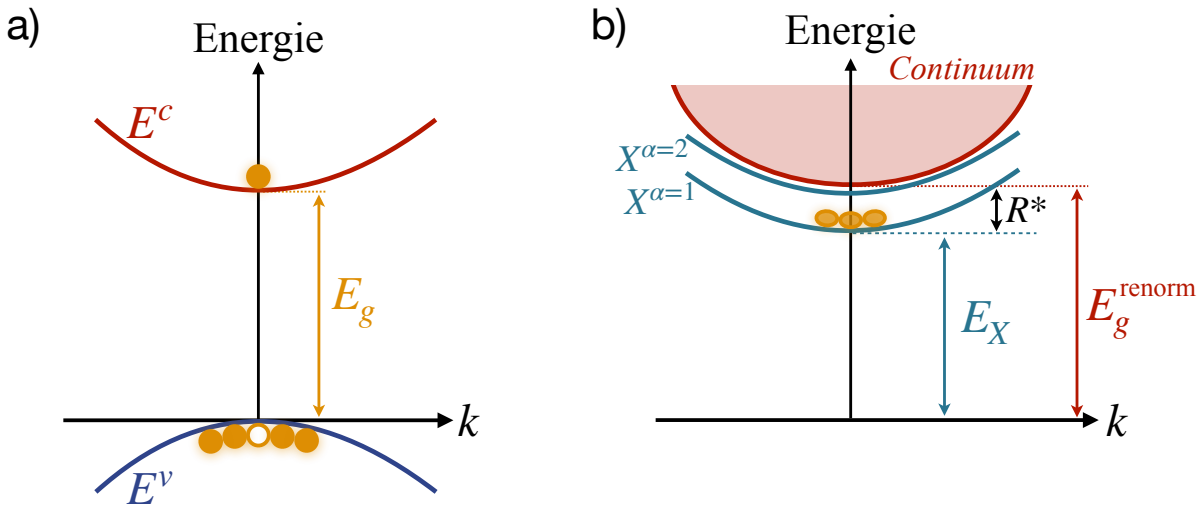

FIGURE 1.12 – a) Représentation schématique de la structure de bande électronique avec la bande de valence E^v (en bleu) et la bande de conduction E^c (en rouge). b) Effets excitoniques, avec E_g l'énergie de la bande interdite, comparée avec les états excitoniques (X), E_X est l'énergie de l'exciton $< E_g$. R^* est l'énergie de liaison de l'exciton et E_g^{renorm} l'énergie de la bande interdite renormalisée.

teraction coulombienne entre les électrons et les trous, la structure de bande engendre la présence de singularités de Van Hove dans la densité d'états électroniques. Dans cette section, nous avons vu que la considération de cette interaction conduit à la création d'excitons. Ces effets excitoniques sont à l'origine d'une redistribution des forces d'oscillateur des transitions électroniques. La probabilité de présence de l'électron à l'état excitonique fondamental est plus importante au détriment des transitions associées aux états électron-trou non liés (libres) [78, 82]. En effet, des études théoriques et expérimentales [83, 84] ont montré que la majorité de la force d'oscillateur est reportée sur la transition $|\psi_0\rangle \longrightarrow |\psi^2_{\alpha=1}\rangle$. Pour illustrer ce propos, la figure 1.13-a présente le calcul théorique du spectre d'absorption d'un nanotube métallique (3,3) avec et sans la prise en compte de l'interaction coulombienne entre électron et trou. L'inclusion des interactions electrons-trous est rendue possible par la résolution de l'équation de Bethe-Salpeter [85, 86]. On remarque la présence d'une résonance excitonique A' à une énergie plus basse que le pic A des paires électron-trou libres. De plus, on note la diminution du pic A en comparaison avec le pic A', ce qui nous permet de conclure sur la domination des effets excitoniques. En ce qui concerne les nanotubes semi-conducteurs, la figure 1.13-b présente le spectre d'absorption d'un nanotube semi-conducteur (8,4) où l'on voit la renormalisation de la bande interdite et la formation de l'exciton. L'énergie de liaison est trouvée comme étant de l'ordre de 0.5-1 eV pour un nanotube semi-conducteur et de 50-100 meV pour un nanotube métallique [87, 88]. Nous verrons dans la suite quelle est l'origine de ces excitons dans les nanotubes métalliques.

Excitons dans les nanotubes métalliques

Les matériaux métalliques et semi-conducteurs fortement dopés ne favorisent pas la formation d'excitons. Ceci est dû à deux facteurs principaux. Dans un premier temps,

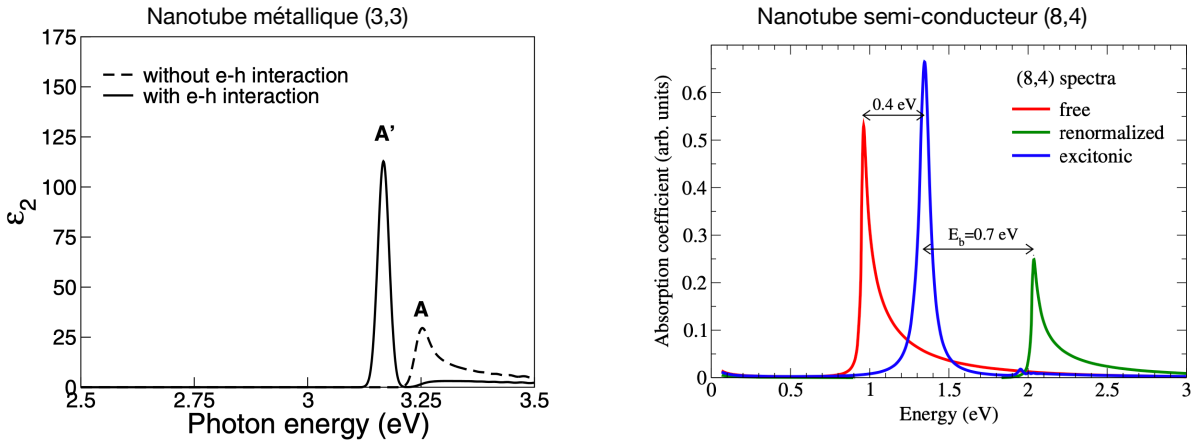

FIGURE 1.13 – Spectres d'absorption optique a) d'un nanotube (3,3) théorique calculé par calcul $ab-initio$. La courbe en tirets représente les paires électron-trou libres (pic A) et le pic A' est d'origine excitonique. Figure extraite de [87]. et b) d'un nanotube semi-conducteur (8,4). Figure extraite de [88].

à mesure que la bande de conduction est peuplée (par dopage par exemple), l'écrantage par des charges libres réduit fortement l'ampleur de l'interaction coulombienne électron-trou et diminue son énergie de liaison. De plus, le peuplement de la bande de conduction réduit le nombre d'états disponibles pour les électrons, à l'origine d'une diminution de l'énergie de liaison et au point qu'aucun état lié significatif ne peut plus être formé [89].

Cette situation n'est pas similaire dans les systèmes quasi unidimensionnels tels que les nanotubes métalliques. Des excitons dans des nanotubes de carbone métalliques ont été observés expérimentalement [90, 91] avec des énergies de liaison de l'ordre de 50 meV. Côté théorie, la première étude a été faite par *Ando et al* [82] et l'énergie de liaison a ensuite été calculée par des calculs *ab-initio* [92] notamment, en accord avec les observations expérimentales. *Deslippe et al* confirment l'existence d'effets excitoniques pour les nanotubes métalliques [92]. Ils montrent l'existence d'excitons dans les nanotubes (10,10) et (12,0) avec des énergies de liaison de l'ordre de 50 meV. Ces énergies de liaison sont plus faibles d'au moins un ordre de grandeur que pour les nanotubes semi-conducteurs. Plus récemment, en 2019, *Shan et al* proposent une description analytique des excitons dans les nanotubes de carbone métalliques [89]. Finalement, l'existence d'excitons dans un matériau métallique souligne une fois de plus les propriétés uniques des systèmes 1D.

En ce qui concerne l'impact de la prise en compte de ces effets excitoniques sur la constante diélectrique des nanotubes de carbone métalliques, on s'attend à l'apparition de pics à des énergies caractéristiques et à une contribution continue à plus haute énergie (*cf* figure 1.13-a sur le spectre d'absorption). Cette contribution continue dans les énergies plus grandes que le pic (Lorentzienne liée à l'interaction électron-trou) est liée aux paires électrons-trous non liées et prend la forme d'un petit "plateau" peu intense [87, 93].

Bilan

Pour résumer, le calcul de la densité d'états des nanotubes de carbone démontre des singularités de Van Hove, typiques des systèmes unidimensionnels. Les nanotubes

métalliques présentent une densité d'états non nulle à proximité du niveau de Fermi contrairement aux semi-conducteurs pour qui elle est nulle entre les deux premières singularités de Van Hove, créant ainsi une bande interdite. En ce qui concerne les nanotubes semi-métalliques, ils présentent une petite bande interdite (de l'ordre de la dizaine de meV).

Ensuite, nous avons vu que les processus d'absorption des nanotubes de carbone présentent des transitions excitoniques prédominantes dues à leur caractère 1D. On utilise communément la même notation que celle introduite dans le modèle à une particule, à savoir E_{ii} pour ces transitions. La figure 1.13 montre clairement que le pic lié à l'exciton sur les spectres d'absorption a la forme d'une Lorentzienne positionnée à une énergie caractéristique. La prise en compte des effets excitoniques joue principalement sur la fréquence de la résonance (position du pic) qui subit un décalage avec l'interaction électron-trou. De plus, on note que la prise en compte des effets excitoniques est également à l'origine d'une faible contribution continue aux énergies supérieures au pic Lorentzien. De ce fait, on conclut que la réponse optique est modifiée par la prise en compte de ces effets excitoniques, elle est différente de la réponse d'une transition interbande. Néanmoins, cette modification intervient majoritairement pour des énergies supérieures à ces transitions interbandes (supérieures à 1 eV). En effet, à basse énergie, notamment dans le moyen infrarouge, l'ordre de grandeur de cette contribution semble équivalent pour des électrons-trous liés et non liés.

Dans notre étude comparative expérience / théorie sur les nanotubes métalliques, les excitons dans les nanotubes métalliques ne seront pas pris en compte pour simplifier le calcul DFT et parce que leur contribution est négligeable dans la gamme d'intérêt (moyen infrarouge). En effet, l'exciton a une contribution principale à une énergie caractéristique (typiquement dans le visible pour la transition M_{11}) sous la forme d'une Lorentzienne. Le modèle de Lorentz, que nous allons discuter dans la suite, décrit bien les transitions excitoniques et peut décrire les transitions interbandes.

1.2.3 Modèle d'oscillateur de Lorentz et modèle de Drude

La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu engendre des interactions avec les particules chargées le constituant. Le champ total résultant à l'intérieur de ce milieu est donné par la superposition de l'onde source et des ondes émises par ces charges. L'ensemble des contributions microscopiques, comme nous le verrons plus en détail dans le chapitre suivant, peut être traduite dans un ensemble de grandeurs macroscopiques telles que l'indice de réfraction, la «constante» diélectrique. Ces paramètres sont souvent connus sous le nom de «constantes» optiques, néanmoins, c'est un abus de language puisqu'elles n'ont rien de constantes et dépendent fortement de la fréquence. Dans cette section, nous allons nous intéresser aux modèles utilisés pour prédire ces grandeurs selon si la dispersion se fait dans un milieu conducteur ou non. Le modèle de Drude est utilisé pour décrire les transitions intrabandes dans un milieu conducteur. Pour comprendre ce modèle, il est nécessaire d'introduire dans un premier temps le modèle de Lorentz, utilisé notamment comme nous l'avons mentionné précédemment pour décrire les transitions excitoniques (Lorentzienne à une énergie caractéristique).

Modèle d'oscillateur de Lorentz

Afin de décrire classiquement l'interaction entre les atomes et les champs électriques, H. A. Lorentz propose que l'électron (particule de faible masse, m_e=9.11 × 10^{-31}kg) soit lié au noyau (masse beaucoup plus grande) par une force qui se comporterait selon la loi de Hooke (ressorts). Le champ électrique appliqué au système interagirait avec l'électron en provoquant l'étirement ou la compression du ressort, ce qui mettrait l'électron en mouvement oscillant comme schématisé sur la figure 1.14. Ce modèle est connu sous le nom de **modèle d'oscillateur de Lorentz**.

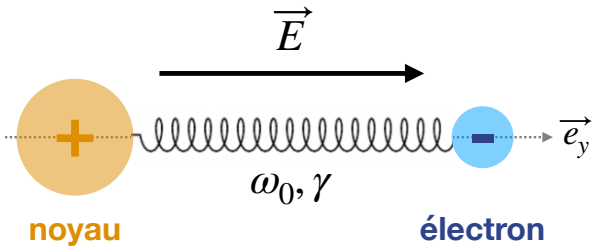

FIGURE 1.14 – Schéma du système masse, ressort, amortisseur : oscillateur de Lorentz.

Le modèle d'oscillateur de Lorentz décrit la réponse optique de charges liées. C'est un modèle phénoménologique classique pour les matériaux avec des fréquences de résonance caractéristiques pour l'absorption optique, les transitions interbandes et les phonons. [94, 95] L'électron en orbite est alors modélisé comme un système ressort/masse/amortisseur où il serait connecté de façon hypothétique au noyau via un ressort (*cf* figure 1.14). Le terme d'amortissement provient des collisions internes dans le milieu et du rayonnement émis par l'électron.

Dans le cas linéaire, la polarisation d'un milieu est liée au champ électrique $\vec{E}$ appliqué par la susceptibilité électrique $\chi(\omega)$. En effet, l'application d'un champ électrique entraîne le déplacement d'électrons dans un matériau, créant de multiples dipôles de charges positives et négatives. Plus le matériau est sensible électriquement, plus le déplacement et/ou le nombre de dipôles créés est grand. On somme sur tous les atomes dans un volume et on trouve le vecteur polarisation par unité de volume en fonction de la susceptibilité $\chi(\omega)$:

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) \vec{E}(\omega) \tag{1.27}$$

Nous allons voir une autre façon d'exprimer la polarisation, qui est, comme nous l'avons vu précédemment, une densité (par volume) de moments dipolaires $\vec{\mu}$. Ces moments dipolaires induits sont définis comme le produit de la charge et du vecteur déplacement de la charge négative à la charge positive (électron-noyau). On note q la charge élémentaire de valeur absolue q=1.6× 10^{-19}C et $\vec{y}$ le déplacement de la charge par rapport à la position de repos :

$$\vec{P} = -\mathrm{Nq}\vec{y} \tag{1.28}$$

On note ici le signe négatif car le vecteur déplacement du système masse/ressort

a été pris pour pointer vers l'extrémité du ressort où se trouve l'électron (*cf* figure 1.14). Le déplacement du dipôle est alors à l'opposé du déplacement du système masse-ressort.

La prise en compte de l'amortissement du système se fait de la façon la plus simple, comme étant linéairement proportionnel à la vitesse de la masse, la force d'amortissement s'écrit sous la forme $\mathrm{d}\vec{F}{=}{-}\mathrm{m}\gamma\ \mathrm{d}\vec{y}/\mathrm{dt}$. La force d'amortissement indique alors que la réponse est finie à une fréquence de résonance ω_0 et on peut alors appliquer la deuxième loi de Newton pour connaître le mouvement de l'électron. Ce résultat nous permettra, entre autres, de déduire la constante diélectrique et la conductivité. L'électron réagit à un champ électromagnétique en vibrant comme un oscillateur harmonique amorti :

$$\mathrm{m}\frac{\mathrm{d}^2\vec{y}}{\mathrm{d}t^2} + \mathrm{m}\gamma\frac{\mathrm{d}\vec{y}}{\mathrm{d}t} + \mathrm{m}\omega_0^2\vec{y} = -\mathrm{e}\vec{E_y} \tag{1.29}$$

- $\vec{y}$ est le déplacement de la charge par rapport à la position de repos
- γ est le terme d'amortissement et m est la masse effective de l'électron
- $\omega_0{=}\sqrt{\frac{k}{m}}$ est la fréquence de résonance de l'oscillateur, k la constante de raideur
- e est la charge élémentaire
- $\vec{E_y}(\omega,\mathrm{t})$ est le champ électrique suivant l'axe $\vec{e_y}$. On l'exprime comme $\vec{E_y}(\omega,\mathrm{t}) = \mathrm{Re}\left\{\vec{E_{0y}}e^{-i\omega t}\right\}$ avec $\vec{E_{0y}}$ réel et indépendant du temps.

On peut réécrire l'équation (1.29) en fonction de la polarisation précédemment définie. De plus, si on travaille avec les normes et non plus les quantités vectorielles [6] (pour la clarté) en prenant en compte les orientations discutées ci-dessus, on trouve :

$$\frac{\mathrm{d}^2P(\omega,t)}{\mathrm{d}t^2} + \gamma\frac{\mathrm{d}P(\omega,t)}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2P(\omega,t) = \frac{Ne^2}{m}E_y(\omega,t) \tag{1.30}$$

ω est la fréquence avec laquelle le champ électrique varie. On fait le choix de travailler avec un champ électrique qui varie sinusoïdalement, on exprime alors la polarisation de la même façon :

$$P(\omega,t) = \mathrm{Re}\left\{\tilde{P}(\omega)e^{-i\omega t}\right\} \tag{1.31}$$

Pour la suite, nous allons définir la fréquence plasma ω_p. Avant de passer à la résolution de l'équation (1.30) nous allons discuter un petit peu plus en détail de cette grandeur. En termes simples, le plasma est un gaz ionisé et électriquement conducteur de particules chargées. Cet effet se manifeste dans la nature notamment à travers des exemples comme les célèbres aurores polaires et se produit majoritairement de façon collective. Un effet collectif fondamental que l'on connaît également est l'oscillation du

6. $\mathrm{E}{=}||\vec{E}||$ et $\mathrm{E(t)}{=}\mathrm{E}_0\ \mathrm{e}^{-i\omega t}$

plasma dont la fréquence est appelée fréquence plasma, notée ω_p et l'amplitude est impliquée de façon directe dans la propagation des ondes électromagnétiques à travers ce dernier. La fréquence plasma est donnée par :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}} \tag{1.32}$$

La fréquence plasma est proportionnelle à la racine carrée de la densité électronique. Elle représente dans la plupart des matériaux, qui ne sont pas des plasmas, la fréquence d'oscillation collective des électrons. Si l'on revient sur l'équation (1.30), on peut l'exprimer en fonction de la fréquence plasma ω_p et du vecteur polarisation :

$$\frac{\mathrm{d}^2[\tilde{P}(\omega)e^{-i\omega t}]}{\mathrm{d}t^2} + \gamma\frac{\mathrm{d}[\tilde{P}(\omega)e^{-i\omega t}]}{\mathrm{d}t} + \omega_0^2[\tilde{P}(\omega)e^{-i\omega t}] = \varepsilon_0\omega_p E_y(\omega,t) \tag{1.33}$$

On peut donc réécrire l'équation (1.33), dériver et simplifier [7] par $e^{-i\omega t}$:

$$(-i\omega)^2\tilde{P}(\omega) - i\omega\gamma\tilde{P}(\omega) + \omega_0^2\tilde{P}(\omega) = \varepsilon_0\omega_p^2 E_{0y} \tag{1.34}$$

$$\tilde{P}(\omega)(-\omega^2 - i\omega\gamma + \omega_0^2) = \varepsilon_0\omega_p^2 E_{0y} \tag{1.35}$$

La solution de l'équation (1.33) prend la forme suivante (en rappelant que ces quantités sont vectorielles) [8] :

$$\tilde{P}(\omega) = \frac{\varepsilon_0\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}E_{0y} \tag{1.36}$$

En faisant appel à l'équation (1.27) et sachant que $\varepsilon = 1+\chi$ on trouve :

$$\vec{\tilde{P}}(\omega) = \varepsilon_0\left(\frac{\tilde{\varepsilon}}{\varepsilon_0} - 1\right)\vec{E_{0y}} = \frac{\varepsilon_0\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}\vec{E_{0y}} \tag{1.37}$$

Ce résultat est important puisqu'il nous permet de déduire de cette formule une grandeur qui sera fondamentale tout au long de notre étude, la fonction diélectrique (dénommée par abus de langage constante diélectrique) $\tilde{\varepsilon}(\omega)$. On combine la solution trouvée pour le vecteur polarisation, équation (1.36) avec l'équation (1.37) :

$$\frac{\tilde{\varepsilon}(\omega)}{\varepsilon_0} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \tag{1.38}$$

L'équation (1.38) indique que la permittivité dépend de la fréquence ω, de la fréquence plasma ω_p et de l'amortissement γ. Un milieu dont la permittivité dépend de

7. On ne tient plus compte de la notation Re{} car le champ électrique est également noté de la même façon.

8. $E(t)=E_0\ e^{-i\omega t}$

la fréquence de l'onde est appelé dispersif. Ceci est directement correlé avec la dispersion, phénomène au cours duquel un prisme provoque la diffusion de la lumière blanche dans un arc-en-ciel de couleurs (la lumière blanche est un mélange de couleurs différentes voyageant à la même vitesse, mais avec des fréquences (longueurs d'onde) distinctes). Les limites de la constante diélectrique sont notées ε_s et ε_∞ respectivement pour les limites basses et hautes fréquences :

$$\varepsilon_s = \tilde{\varepsilon}(\omega \longrightarrow 0) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2} \tag{1.39}$$

$$\varepsilon_\infty = \tilde{\varepsilon}(\omega \longrightarrow \infty) = 1 \tag{1.40}$$

On peut réécrire la constante diélectrique correspondante en fonction de ces deux quantités comme étant :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_0^2}{\omega^2 - \omega_0^2 + i\gamma\omega} \tag{1.41}$$

Cette grandeur étant complexe on peut écrire sa partie réelle ε_r et sa partie imaginaire ε_i de la façon suivante :

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2(\omega^2 - \omega_0^2)}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \tag{1.42}$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma\omega}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma^2} \tag{1.43}$$

La forme de la partie imaginaire ε_i est communément appelée «Lorentzienne». On peut voir sur la figure 1.15 l'allure de ces deux quantités à la fréquence de résonance ω_0 en fonction de la fréquence. Nous allons désormais nous intéresser de plus près à cette constante diélectrique complexe dans le cadre du modèle de Lorentz afin de comprendre pourquoi elle est communément appliquée à la description des transitions interbandes et quelles peuvent être ses spécificités. Dans un matériau réel, on peut trouver de nombreuses résonances liées notamment aux vibrations du réseau cristallin (basses fréquences) et aux mouvement électroniques (hautes fréquences). Ces résonances sont prises en compte sous forme d'une somme d'oscillateurs à des fréquences de résonances données :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(1 - \sum_j \frac{f_j}{\omega^2 - \omega_j^2 + i\omega\gamma_j}\right) \tag{1.44}$$

ω_j et γ_j sont les fréquences de résonances et l'amortissement de la j-ième résonance et f_j est la force d'oscillateur.

Dans un premier temps, à titre de comparaison, on trace sur la figure 1.15 la constante diélectrique pour deux cas limites, soit des valeurs d'amortissement γ différentes.

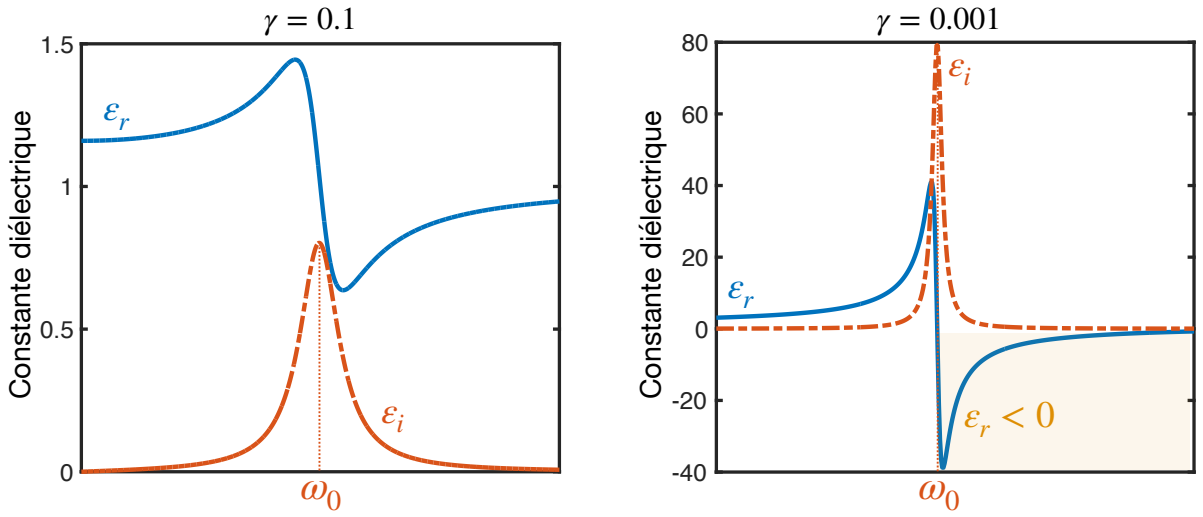

FIGURE 1.15 – Partie réelle ε_r en bleu et partie imaginaire ε_i en rouge (tirets) de la constante diélectrique dans le modèle de l'oscillateur de Lorentz en fonction de la fréquence. La fréquence de résonance est dénotée ω_0. Les courbes de gauche ont été obtenues en tenant compte d'un amortissement γ=0.1 et celles de droite avec un amortissement γ=0.001, 100 fois plus faible.

Les courbes de gauche de la figure 1.15 ont été tracées avec un amortissement γ=0.1, on remarque que la partie réelle de la constante diélectrique est toujours positive. En revanche, les courbes de droite ont été tracées avec un amortissement γ 100 fois plus faible, soit γ=0.001. Le simple fait de changer l'amortissement γ permet de donner des valeurs négatives à la partie réelle de la constante diélectrique. Le fait que la partie réelle de la constante diélectrique soit négative est un point d'intérêt, car comme nous le verrons dans le cas du modèle de Drude, dans la section suivante, ceci est associé à un comportement métallique du milieu. Néanmoins, dans le cas du modèle de Lorentz, ce n'est pas une résonance avec des charges libres (mais des charges liées), cette contribution négative est donc tout à fait intrigante. Cette observation a donné lieu à la possibilité d'envisager des effets plasmoniques avec des matériaux alternatifs aux métaux [96] à condition qu'ils se comportent optiquement comme un métal, dans la gamme spectrale d'intérêt, et avec des pertes suffisamment faibles. Cette condition est satisfaite si la partie réelle ε_r de la constante diélectrique est négative et la partie imaginaire ε_i est suffisamment faible. Un exemple de cette condition est présenté sur la figure 1.16-a.

Les matériaux dont la réponse optique est décrite par un modèle de Lorentz avec une faible dissipation, présentant donc une constante diélectrique de partie réelle négative (*cf* figure 1.15), peuvent alors présenter des résonances de surface. Par abus de langage, ces matériaux sont dits présentant des propriétés « plasmoniques ». Nous retiendrons que quelle que soit la dénomination donnée, leur propriétés physiques sont liées aux valeurs négatives prises par la partie réelle de la constante diélectrique. Le modèle de Lorentz peut donner lieu à une constante diélectrique de partie réelle négative condition *sine qua non* pour observer des phénomènes liés à des modes électromagnétiques de surface comme les plasmons-polaritons de surface ou les phonons-polaritons de surface. Des résonances optiques basées sur les modes diélectriques de Mie [9] (résonances de Mie) ont également

9. Les résonances diélectriques de Mie sont basées sur des interférences optiques et peuvent être

été étudiées [99–101].

La figure 1.16 [97] est très instructive puisqu'elle nous permet de voir les deux effets : plasmoniques et résonances diélectriques de Mie dus à des transitions interbandes fortes.

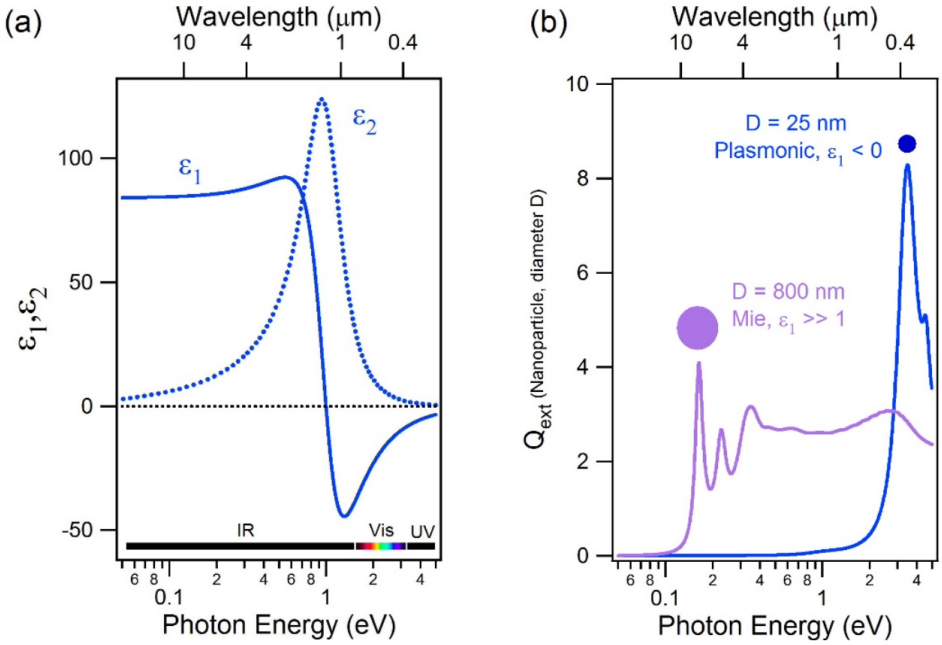

FIGURE 1.16 – Transitions interbandes fortes qui conduisent à des résonances plasmoniques et résonances de Mie. a) Partie réelle ε_r (ligne continue) et imaginaire ε_i (ligne pointillée) de la constante diélectrique dans le cadre du modèle d'oscillateur de Lorentz. b) Section efficace d'extinction de nanoparticules sphériques dont la constante diélectrique est celle calculée en a) pour différents diamètres D dans un milieu transparent d'indice n=1.5.[97]

Ainsi, dans les nanostructures sub-longueur d'onde et avec la constante diélectrique présentée figure 1.16-a, la condition pour obtenir des résonances plasmoniques (ε_r<0 et ε_i petit) est réunie dans l'ultraviolet-visible alors que la condition pour obtenir des résonances de Mie (ε_r> >1 et ε_i petit) est réunie dans le moyen-lointain infrarouge. Ceci est illustré figure 1.16-b avec la section efficace d'extinction de nanoparticules sphériques de différents diamètres dont la constante diélectrique est celle présentée en figure 1.16-a.

Enfin, des résonances optiques ont été rapportées dans l'ultraviolet, le visible et le proche infrarouge dans des nanostructures constituées d'isolants semi-métalliques ou topologiques [102, 103] qui présentent des valeurs négatives de ε_r. Les causes de ces résonances ne sont pas des oscillations de charges libres mais sont associées à des transitions interbandes fortes dont le comportement est intéressant pour diverses applications notamment pour le développement de nanostructures résonantes ayant des dimensions inférieures à la longueur d'onde. Expérimentalement, il est possible d'illustrer directement ce phénomène en prenant pour exemple le cas du bismuth (Bi), qui est un semi-métal. En

obtenues à l'aide de nanostructures constituées de matériaux transparents [97, 98] (ε_i=0).

effet, *Toudert et al* ont mesuré la constante diélectrique du Bi par ellipsométrie spectroscopique de l'infrarouge lointain à l'ultraviolet sur des films de Bi [104]. Elle est présentée figure 1.17 en comparaison avec des prévisions et résultats précédents. La partie imaginaire de la constante diélectrique figure 1.17, ε_i (ou notée également ε_2) montre un pic élevé proche de 0.8 eV, attribué aux transitions interbandes avec une importante force d'oscillateur. La partie réelle de la constante diélectrique, notée ε_1 sur la figure, montre un comportement fortement négatif à des énergies plus élevées et des valeurs élevée aux basses énergies.

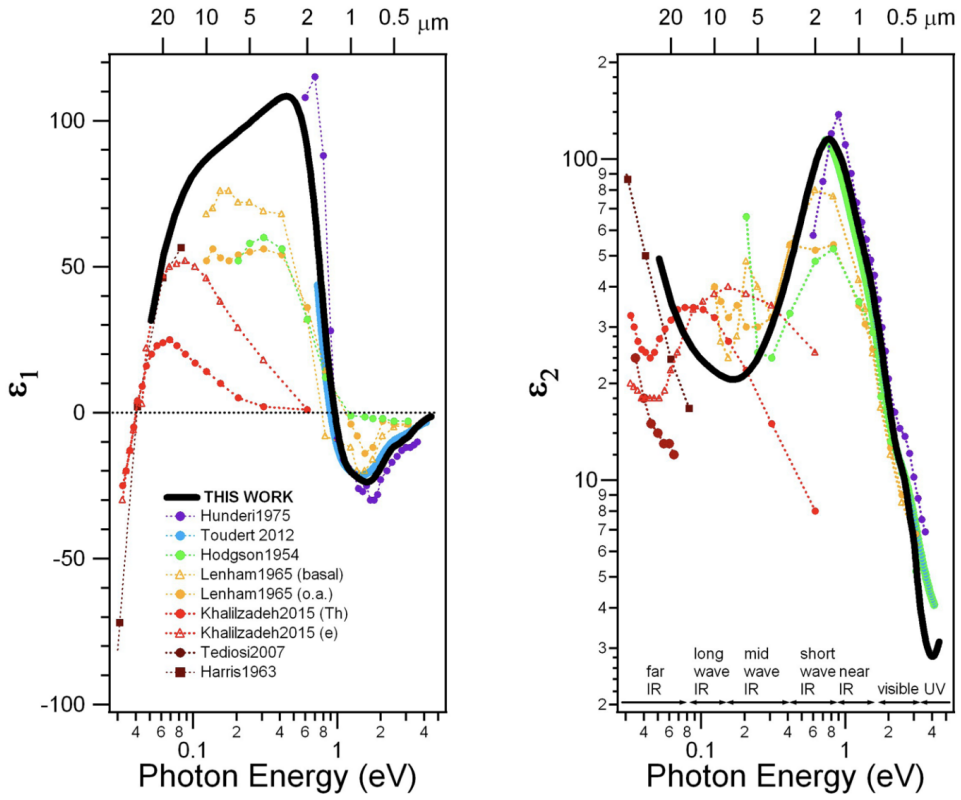

FIGURE 1.17 – Constante diélectrique du bismuth avec la partie réelle notée ε_1 et la partie imaginaire ε_2 mesurée par [104] et comparée avec la littérature. Figure extraite de [104].

Ce constat suggère que des nanostructures sub-longueur d'onde de Bi pourraient supporter des résonances plasmoniques dans l'UV, le visible et le proche infrarouge et des résonances de Mie dans l'infrarouge moyen-lointain. La constante diélectrique est donc un paramètre essentiel pour mettre en lumière ces phénomènes passionnants et a même été utilisée pour démontrer que ces résonances, notamment dans le bismuth, étaient causées par de fortes transitions interbandes [104]. Pour conclure, les transitions interbandes peuvent induire des résonances dites «plasmoniques» dans des nanostructures de bismuth, nommées dans la communauté «plasmoniques interbandes»[97, 104, 105]. Comme nous venons de le voir, le modèle d'oscillateur de Lorentz peut être utilisé pour décrire l'absorption due aux transitions interbandes.

Si l'on revient sur notre objet d'étude, les nanotubes de carbone, il a été démontré, et nous l'avons discuté dans la section précédente, que certains des nanotubes métalliques possèdent en fait un caractère semi-métallique. En effet, une étroite bande

interdite existe dans ces nanotubes semi-métalliques dont la conséquence est directement visible sur leur constante diélectrique. En effet, des calculs *ab initio* [106] prédisent notamment des contributions interbandes avec une partie négative de la constante diélectrique [107, 108] similairement à ce que l'on observe pour le bismuth, figure 1.17. Nous discuterons plus en détail ce point lorsque nous aborderons les calculs *ab initio* effectués pour comparer avec les mesures expérimentales.

Nous allons désormais nous pencher sur la description des transitions intrabandes associées aux métaux. Pour cela, nous allons nous intéresser au modèle de Drude.

Modèle de Drude

Le modèle de Drude a été introduit en 1900 par Paul Drude [109] afin d'expliciter les propriétés de transport des électrons dans un matériau, plus particulièrement les métaux (modèle de l'électron amorti). Dans les métaux, les électrons ne sont pas liés aux noyaux car la distribution d'énergie potentielle rend énergétiquement favorable le saut d'un noyau à l'autre. Ces électrons délocalisés circulent librement autour du réseau défini par les noyaux, ceci étant à l'origine de la conductivité des métaux. Le modèle de Drude est basé sur la théorie cinétique des gaz dans un métal dans lequel on considère un matériau avec des ions positifs immobiles et un gaz d'électrons sans interactions. Les électrons sont vus comme des particules ponctuelles confinées dans un volume borné par l'ensemble des atomes. On a alors un gaz entraîné dans un mouvement d'ensemble additionné aux mouvements respectifs des particules avec des champs magnétiques et électriques et amorti par des collisions sur les coeurs des atomes. Ce modèle permet notamment de décrire des propriétés comme la conductivité électrique et thermique des métaux et des semi-conducteurs fortement dopés.

La figure 1.18 représente schématiquement le cas de l'atome isolé avec ses électrons de coeur, fortement liés, et ses électrons de valence plus faiblement liés et libres de s'éloigner de l'atome. (fig. 1.18-a). En comparaison, dans le métal (fig. 1.18-b), les électrons délocalisés se déplacent librement autour des ions immobiles et participent à la conduction, on les appelle électrons de conduction. C'est à ces électrons que Drude fait référence et auxquels sa théorie est appliquée.

En partant de ce constat, Drude a habilement suggéré d'appliquer la théorie cinétique d'un gaz neutre à ce "gaz" d'électrons de conduction, comme schématisé figure 1.18-c, avec les hypothèses suivantes :

- *Electrons libres et indépendants* : entre les collisions, les électrons de conduction n'interagissent pas entre eux (approximation de l'électron indépendant) ni avec les ions du métal (approximation de l'électron libre) [10]. De plus, concernant leur déplacement, en l'absence d'un champ électrique externe, ils se déplacent en ligne droite, sinon en présence d'un champ électrique, on applique simplement la loi de Newton.

10. Ces approximations représentent les lacunes principales du modèle de Drude. Les électrons de conduction sont traités comme des particules classiques, en négligeant leur caractère ondulatoire, à l'origine de l'échec de ce modèle pour certaines prédictions [110–113]. Néanmoins, des corrections ont été proposées [114, 115].

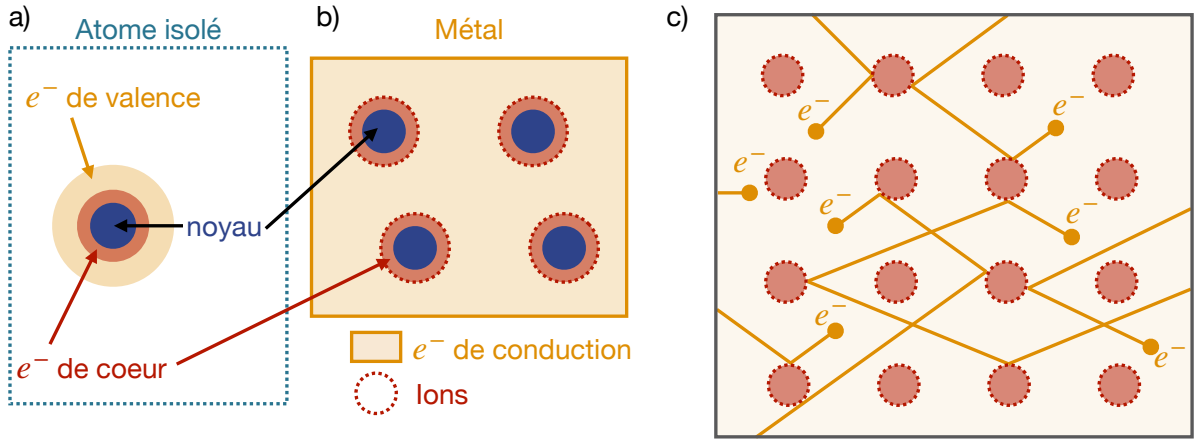

FIGURE 1.18 – a) Schéma d'un atome isolé et b) d'un métal. c) Electrons du modèle de Drude (en jaune) et leur trajectoire. Ils rebondissent en continu sur les ions immobiles plus lourds (en rouge).

- *Collisions instantanées* : les collisions avec les ions du solide sont instantanées et la vitesse des électrons est immédiatement modifiée.
- *Temps de relaxation* τ : l'électron subit une collision avec une probabilité par unité de temps $1/\tau$. On définit le temps τ, temps moyen entre collisions, le temps de relaxation ou temps de diffusion ou temps libre moyen en analogie avec le libre parcours moyen. Il est considéré comme indépendant de la position et de la vitesse des électrons.
- *Chaos moléculaire* : ces collisions préservent l'équilibre thermodynamique de sorte que lorsque l'électron émerge d'une collision, la direction de sa vitesse est aléatoire et est supposée indépendante de sa vitesse initale.

Dans la mesure où les électrons de conduction sont considérés comme libres, le modèle de Drude peut être vu comme une réduction du modèle de l'oscillateur de Lorentz dans le cas où la force de rappel donc la fréquence de résonance sont nuls (ω_0=0). Néanmoins , on retrouve un terme d'amortissement, dû principalement aux collisions au sein du nuage d'électrons et avec les noyaux. Ce terme sera noté γ mais ne doit pas être confondu avec le γ du modèle d'oscillateur de Lorentz auquel nous feront désormais référence comme γ_L. L'équation du mouvement 1.29 peut alors être réécrite sous la forme :

$$\mathrm{m}\frac{\mathrm{d}\vec{v}}{\mathrm{d}t} + \mathrm{m}\gamma\vec{v} = -\mathrm{e}\vec{E} \tag{1.45}$$

La solution correspondante s'écrit alors sous la forme suivante avec $\vec{v}(\omega)$=$\vec{v}_0$ $\mathrm{e}^{-i\omega t}$:

$$\vec{v}(\omega) = \frac{-\mathrm{e}\vec{E}}{\mathrm{m}(\gamma - i\omega)} \tag{1.46}$$

La densité de courant totale est exprimée comme étant la somme de la densité de courant de conduction J_c et la densité de courant de déplacement J_d. J_c=−Ne$\vec{v}$ avec

N le nombre d'électrons par unité de volume et $J_d = -\, i\, \omega\, \varepsilon_0\, \vec{E}$. On note la nouvelle expression pour la densité de courant totale [11] :

$$\vec{J}(\omega) = -i\omega\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}\vec{E} \tag{1.47}$$

Par identification :

$$\vec{J}(\omega) = \frac{\mathrm{Ne}^2\vec{E}}{m(\gamma - i\omega)} - i\omega\varepsilon_0\vec{E} = -i\omega\varepsilon_0\tilde{\varepsilon}\vec{E} \tag{1.48}$$

On simplifie et on réarrange l'équation précédente pour retrouver l'expression de la constante diélectrique dans le cadre du modèle de Drude comme étant :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = 1 - \frac{\mathrm{Ne}^2}{\mathrm{m}\varepsilon_0(\omega^2 + i\gamma\omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \tag{1.49}$$

Les deux paramètres essentiels du modèle de Drude sont donc le terme d'amortissement γ et la fréquence plasma ω_p (*cf* figure 1.19) :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{\mathrm{Ne}^2}{\mathrm{m}\varepsilon_0}} \tag{1.50}$$

Plus généralement, quand $\omega \longrightarrow \infty$ alors $\varepsilon(\infty) \longrightarrow 1$, on exprime la constante diélectrique de Drude comme :

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \tag{1.51}$$

On identifie la partie réelle ε_r et la partie imaginaire ε_i de $\tilde{\varepsilon}(\omega)$:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \tag{1.52}$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \tag{1.53}$$

Si l'on analyse le comportement de la constante diélectrique de Drude tracée sur la figure 1.19 :

- si $\omega < \omega_p$ alors la partie réelle de constante diélectrique est négative, ce qui veut dire que le champ électrique ne peut pas pénétrer le métal qui est complètement réfléchissant (*cf* figure 1.19-d-f).

11. On utilise la convention $\mathrm{e}^{-i\omega t}$.

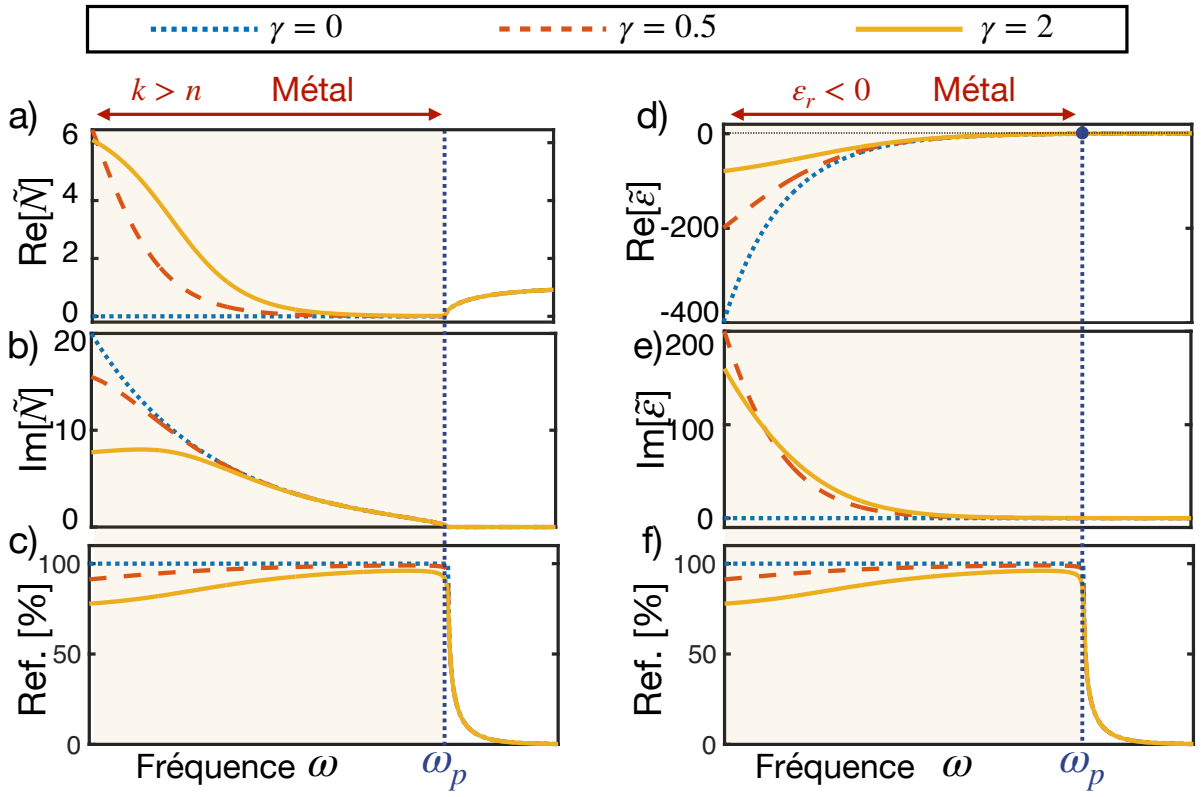

FIGURE 1.19 – Indice de réfraction complexe $\tilde{N}$=n+ik dans le cas du modèle de Drude avec a) la partie réelle n et b) la partie imaginaire k. On trace la constante diélectrique complexe avec d) la partie réelle ε_r et e) la partie imaginaire ε_i. On distingue la fréquence plasma ω_p (ε_r=0) qui est la fréquence en dessous de laquelle le matériau présente un caractère métallique. c et f) Reflectance [%] d'un milieu semi-infini avec la constante diélectrique présentée en a) et b). Les différentes courbes correspondent à différentes valeurs du coefficient d'amortissement γ.

- si ω=ω_p alors la partie réelle de la constante diélectrique est nulle, les électrons oscillent en phase sur toute la longueur de propagation dans le matériau.
- si $\omega > \omega_p$, la réflectivité diminue et le métal devient transparent.

D'un autre côté, le terme d'amortissement γ est inversement proportionnel au temps de relaxation τ. On illustre sur la figure 1.19 l'impact de la modification du terme d'amortissement γ. Nous verrons, lorsque nous analyserons nos résultats expérimentaux, que ce terme d'amortissement γ (donc par extension le temps de relaxation τ) sera un paramètre d'intérêt. Le modèle de Drude permet donc de décrire les propriétés optiques des métaux, néanmoins, il ne tient pas compte des effets quantiques ni des bandes interdites dans les semi-conducteurs.

Bilan

Pour résumer les différents points qui ont été abordés dans cette section, nous avons vu que le modèle de Lorentz permettait de décrire les propriétés optiques liées aux

transitions excitoniques et interbandes car il dépend d'une fréquence caractéristique et d'un terme de dissipation. En ce qui concerne les transitions interbandes, nous avons décrit le cas d'un semi-métal, le Bismuth, et avons vu que des propriétés tout à fait inattendues telles que des résonances dites «plasmoniques» liées à des transitions interbandes fortes peuvent exister dans des matériaux diélectriques et sont bien décrites par le modèle de Lorentz. En effet, le modèle de Lorentz, à travers l'amortissement γ_L, permet de modifier significativement la valeur de la partie réelle de la constante diélectrique et plus important de lui donner des valeurs négatives. Il engendre une résonance à une fréquence caractéristique et une contribution constante de la partie réelle à basse énergie. Ensuite, nous avons explicité le modèle de Drude, qui s'applique aux charges libres (pas d'énergie caractéristique, toutes les énergies sont possibles), ce qui nous permettra de décrire les transitions intrabandes.

1.2.4 Mécanismes d'absorption de la lumière

Dans cette section, nous allons discuter des mécanismes d'absorption de la lumière au sein des nanotubes de carbone et notamment des différents types de transitions qui peuvent avoir lieu dans leurs bandes électroniques, à savoir les transitions interbandes et intrabandes qu'il est important de bien différencier. Nous verrons que les transitions intrabandes sont plutôt activées à basse énergie et les transitions interbandes se produisent à des énergies plus élevées [116, 117]. De plus, nous discuterons de l'impact des modes de phonons et des plasmons dans ces mécanismes d'absorption.

Transitions interbandes et excitoniques

Dans le cas des nanotubes de carbone, les résonances de la réponse optique sont dépendantes de la densité d'états (prédominance des singularités de Van Hove comme schématisé figure 1.20-a) et de la force d'oscillateur de cette résonance. Nous avons vu dans la section 1.2.3 que le modèle de Lorentz implique qu'il soit possible d'isoler deux niveaux d'énergie discrets qui contribuent principalement à la réponse optique mesurée. Ces deux niveaux sont soit des niveaux de vibration dans l'infrarouge (modes de phonons optiques), soit deux niveaux électroniques dans le proche infrarouge, le visible ou l'ultraviolet (modes excitoniques).

Les transitions interbandes correspondent à des changements d'état énergétique entre différentes bandes électroniques. Elles impliquent le passage d'un électron d'une bande d'énergie à une autre, typiquement de la bande de valence à la bande de conduction, générant ainsi un trou dans cette bande de valence. Nous avons précédemment discuté des interactions coulombiennes importantes dans le cas des nanotubes de carbone, qui font que le trou et l'électron peuvent interagir pour former un système lié avec des états d'énergie discrets (états excitoniques). La présence des excitons est alors à l'origine d'une redistribution des forces d'oscillateur des transitions électroniques [82, 87]. Ces transitions excitoniques jouent un rôle crucial pour de nombreuses applications notamment pour les dispositifs optoélectroniques [24]. L'énergie de liaison de ces excitons est réduite de quelques centaines de meV [118], selon le diamètre, par rapport à l'énergie de la transition interbande E_{ii}.

Ces transitions excitoniques se retrouveront alors dans la gamme spectrale des transitions interbandes. Les énergies de ces transitions sont fonction des indices chiraux (n,m) et donc du diamètre du nanotube de carbone et sont répertoriées de façon très utile pour diverses applications (photoluminescence comme exposé figure 1.20-c, étude de spectres Raman) sur le diagramme de Kataura [119] présenté figure 1.20-b.

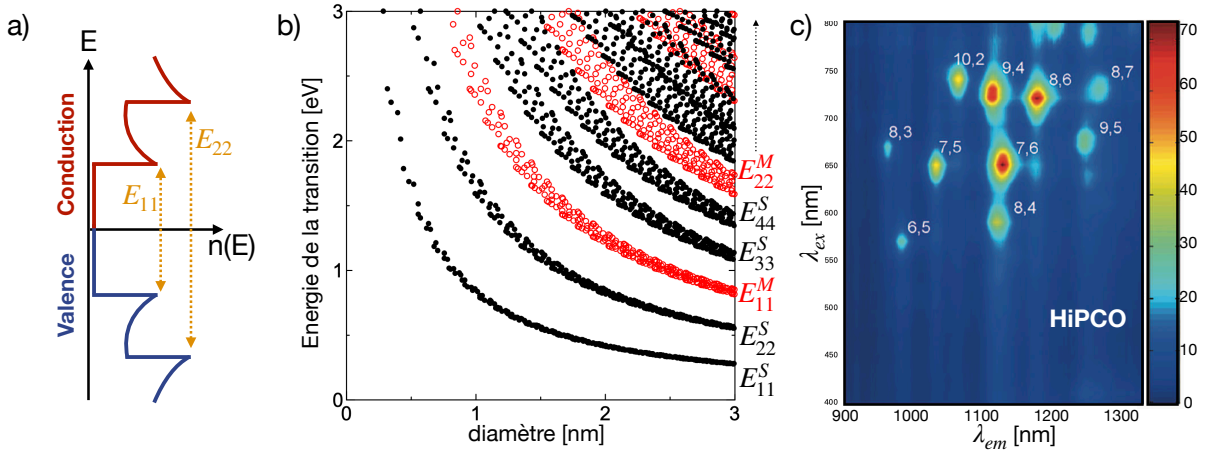

FIGURE 1.20 – a) Densité d'états électroniques des nanotubes de carbone avec les énergies de transitions entre singularités de Van Hove E_{ii}. b) Diagramme de Kataura représentant les énergies de transitions de nanotubes de carbone en fonction de leur diamètre (E^S_{ii} : nanotubes semi-conducteurs en noir et E^M_{ii} : nanotubes métalliques en rouge). c) Carte d'excitation de la photoluminescence d'un échantillon de nanotubes de carbone HiPCO en suspension micellaire, adapté de [24].

Ce diagramme regroupe les énergies des transitions entre singularités $E^{M,S}_{ii}$ (E^M_{ii} : nanotubes métalliques en rouge et E^S_{ii} : nanotubes semi-conducteurs en noir) pour chaque nanotube en fonction du diamètre. Il a été tracé avec la méthode des liaisons fortes en utilisant les paramètres suivants : γ_0=2.9 eV et a_{CC}=0.144nm pour cette représentation. Néanmoins, il existe des méthodes plus avancées grâce auxquelles ce diagramme a été corrigé en incluant notamment des interactions à plusieurs corps [120].

Nous avons vu précédemment que le modèle de Lorentz était utilisé pour la description des transitions interbandes et excitoniques dans les nanotubes de carbone [121, 122]. Néanmoins, il est bien mieux adapté au cas des transitions excitoniques, au vu du profil particulièrement Lorentzien visible sur la figure 1.13.

Transitions intrabandes

D'un autre côté, les transitions intrabandes se réfèrent aux processus au cours desquels des électrons changent d'état énergétique au sein de la même sous-bande électronique. Les électrons passent alors d'un niveau d'énergie à un autre au sein de la même bande. Ils sont transférés jusqu'à un état virtuel et un phonon ou une diffusion d'électron assistée est indispensable pour satisfaire la conservation de l'impulsion (voir figure 1.21). En effet, la conservation de la quantité de mouvement implique que l'absorption d'un photon, lors d'une transition intrabande, s'accompagne d'une diffusion élastique. L'émission d'un phonon de quantité de mouvement $\vec{q}$ (*cf* figure 1.21) ou la présence d'un

défaut cristallin permettant d'accommoder l'impulsion en excès est nécessaire [116]. Cette spécificité est illustrée sur la figure où la quantité de mouvement finale $\vec{k}_f$ est $\propto (\vec{k}_i - \vec{q})$, avec $\vec{k}_i$ la quantité de mouvement initiale :

$$\Delta\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_f = \vec{q} \tag{1.54}$$

Ces transitions surviennent pour les porteurs de charges libres individuels et les oscillations collectives des porteurs de charges (plasmons) le long de l'axe du nanotube de carbone [116].

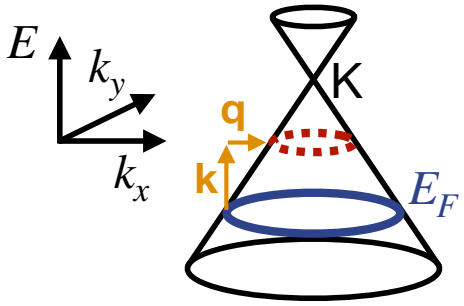

FIGURE 1.21 – Représentation schématique des transitions intrabandes.

Nous avons vu dans la section précédente que le modèle de Drude était adapté à la description de la réponse optique des transitions intrabandes [117, 123]. En effet, dans le cas des transitions intrabandes, il n'y a pas d'échelle caractéristique pour les échanges d'énergie (pas de résonance comme pour les transitions interbandes). Le seul paramètre nécessaire est le terme de dissipation du modèle de Drude.

Plasmons dans les nanotubes : plasmon 1D, plasmon π et $\pi - \sigma$

Nous allons désormais discuter du concept de plasmons dans les nanotubes de carbone et clarifier les différents «types» attendus dans de tels systèmes et leur origine physique.

Le plasmon est une oscillation collective de charges dans un métal où l'oscillation se propage suivant le vecteur d'onde $\vec{q}$ [124–127]. Dans ce cas, le terme "oscillation collective" indique que les électrons libres dans le métal oscillent dans la même direction et en phase pour réduire la répulsion coulombienne entre électrons. Dans un métal tridimensionnel (3D), le plasmon de volume est une oscillation longitudinale où $\vec{q}$ est parallèle au champ électrique. Dans la mesure où cette oscillation longitudinale ne peut pas être excitée par une oscillation transversale du champ électrique, ce plasmon ne peut pas être excité par un photon [127–129]. On définit le plasmon de surface comme étant l'oscillation collective se propageant à la surface d'un métal et étant donné la géométrie du graphène (2D) et des nanotubes de carbone (1D), les plasmons dans ces structures sont des plasmons de surface [130]. En ce qui concerne les plasmons de surface, le champ électrique induit par la densité de charges peut être perpendiculaire à la surface et donc il peut être excité par un photon.

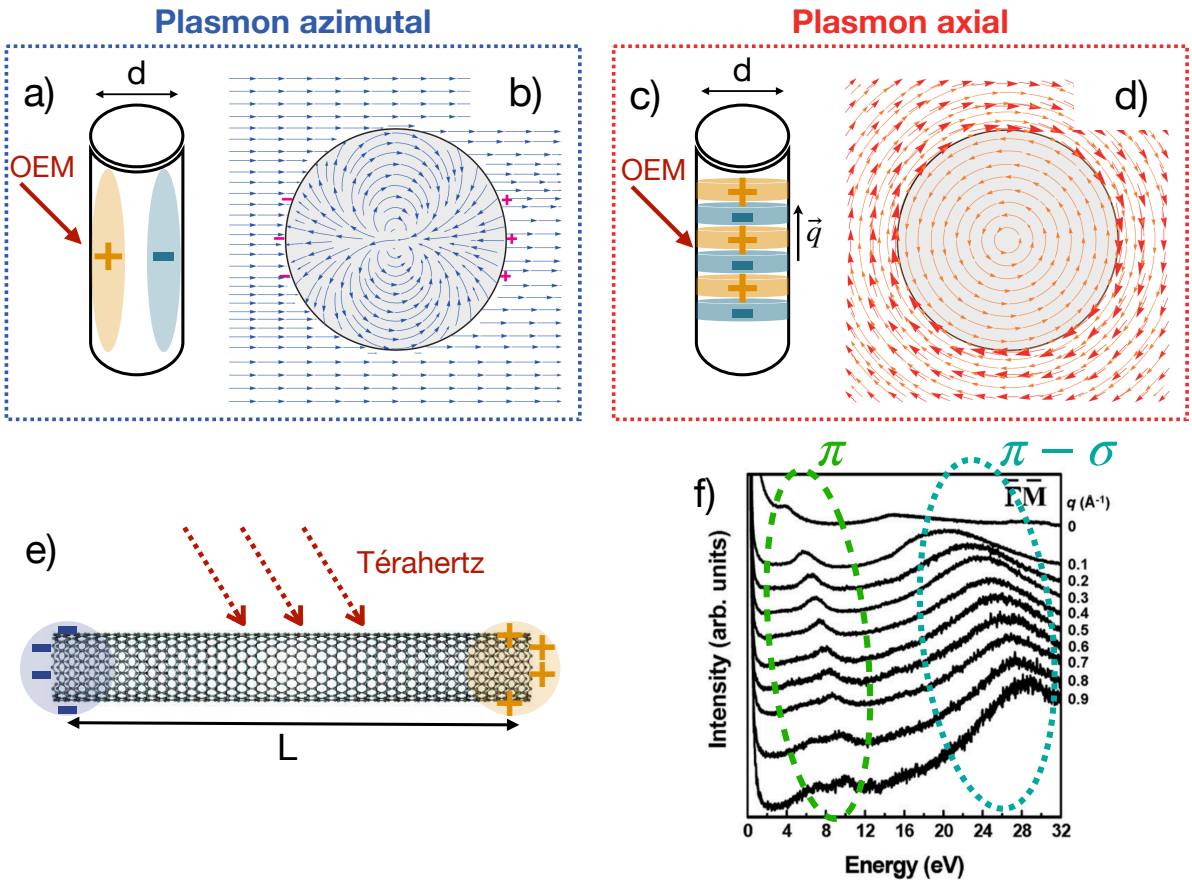

FIGURE 1.22 – a) Schéma du plasmon azimutal dans le nanotube. b) Tracé des lignes du champ électrique pour le mode fondamental sur la section transverse d'un nanotube de carbone avec ± les charges positives / négatives. Figure adaptée de [131]. c) Schéma du plasmon axial dans le nanotube. d) Tracé des lignes de champ magnétique en orange et vecteur correspondant en rouge. Figure adaptée de [131]. e) Schéma du plasmon 1D dans le térahertz, L est la longueur du nanotube de carbone. f) Spectre obtenu par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*EELS*) du graphène. Figure adaptée de [132].

La figure 1.22 présente les deux types de plasmons de surface (1D) que l'on retrouve dans les nanotubes de carbone, à savoir le plasmon azimutal (figure 1.22-a) et le plasmon axial (figure 1.22-c) dont la direction des oscillations est respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe des nanotubes [127, 131]. Les régions jaunes (bleues) représentent les oscillations des charges positives (négatives). En ce qui concerne le plasmon azimutal, le vecteur d'onde $\vec{q}$ est fixé par le diamètre d du nanotube (q=2/d [46, 74]) alors que dans le cas du plasmon axial, $\vec{q}$ est continu dans l'axe du nanotube. Le plasmon azimutal est causé par les transitions interbandes. L'effet du dopage peut, par les transitions intrabandes, faire apparaître une résonance plasmonique dans l'infrarouge liée au plasmon azimutal [131]. Le plasmon azimutal peut s'observer pour les nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques. D'un autre côté, les plasmons axiaux sont inhérents à la structure cylindrique du nanotube de carbone. Afin d'exciter ces différents plasmons on note que :

- Plasmon azimutal : l'excitation nécessite une lumière polarisée perpendiculairement à l'axe du nanotube de carbone.
- Plasmon axial : l'excitation nécessite une lumière polarisée parallèlement à l'axe du nanotube de carbone.

En effet, il est prédit que des résonances géométriques apparaissent dans les nanotubes de carbone et sont la conséquence de leur longueur finie [34, 133]. Ces modes axiaux devraient apparaître à la fois dans les nanotubes métalliques et semi-conducteurs dopés et la fréquence plasma est fonction de la longueur du nanotube [134–137] et de la densité de charges. Ces modes sont *a fortiori* très anisotropes et les interactions se font préférentiellement lorsque l'onde électromagnétique est polarisée parallèlement à l'axe du nanotube. Ce mode qualifié "d'unidimensionnel" est classiquement observé dans le térahertz (*cf* figure1.22-e) autour de 3 Thz [138].

Dans les nanotubes de carbone, on répertorie également des plasmons aux plus hautes énergies qui résultent de l'oscillation des électrons π autour de 4 eV et $\pi-\sigma$ autour de 25 eV [139]. Ces deux plasmons sont observables directement sur le spectre obtenu par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (*EELS* en anglais) du graphène présenté figure 1.22-f [132]. En ce qui concerne notre gamme de travail, nous verrons uniquement le début du plasmon π dans l'ultra-violet.

Phonons

Comme nous l'avons mentionné dans la section 1.1.3 sur la description des propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone, certains modes de phonons sont actifs dans l'infrarouge. Ces derniers peuvent donner lieu à de l'absorption de photons. Ce phénomène a été étudié et expliqué notamment à partir du modèle des charges liées (*bond-charge* en anglais) [70] qui prend en compte les charges des liaisons σ et π dans le calcul des moments dipolaires. Par ailleurs, des signatures de ces phonons actifs ont été mesurées expérimentalement dans l'infrarouge en réflectance [140], transmittance [141], absorbance [142] à des fréquences de $\omega \approx 860$ cm^{-1} (modes radiaux), $\omega \approx 1590$ cm^{-1} (modes tangentiels) et $\omega \approx 1200$ cm^{-1} (bande D activé par les défauts)[141]. La figure 1.23 présente les modes de phonons observés dans l'infraouge par *Bantignies et al* (figure 1.23-a-b-c) et *Lapointe et al* (figure 1.23-d). Ces modes dans le moyen infrarouge sont très fins à observer et ne sont pas visibles sur la figure 1.23-d car leur force d'oscillateur est très faible [143]. Ce constat nous mène à la conclusion que la contribution des modes de phonons sur les propriétés optiques dans le moyen infrarouge sera très faible, néanmoins, leur signature devra être étudiée.

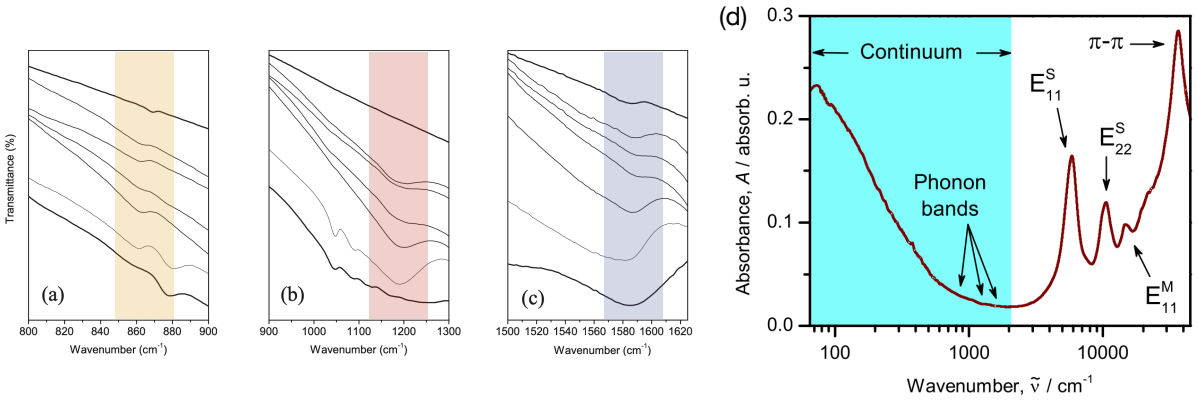

FIGURE 1.23 – a-b-c) Transmittance [%] de matériaux carbonés dont des nanotubes (courbes du milieu) dans les régions du mode radial (jaune) a), bande D (rouge) b) et tangentiel (bleu) c). Figures extraites de [141]. d) Spectre d'absorption d'un film de nanotubes de carbone (épaisseur de 30 nm). Les contributions des phonons sont pointées par des flèches dans la région bleue. Figure extraite de [142].

1.2.5 Conductivité optique : état de l'art

Dans cette section, nous allons nous plonger dans la littérature des propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs. De nombreux phénomènes peuvent influencer les propriétés optiques des nanotubes de carbone (figure 1.24), et notamment comme mentionné précédemment, les transitions intrabandes et interbandes. Néanmoins, ces différents phénomènes engendrent des réponses à des longueurs d'ondes complètement différentes, ce qui permet de les dé-corréler. La figure 1.24 (inspirée de [144]) est une représentation schématique de l'absorbance qui nous permet de visualiser les différents phénomènes observés et attendus suite à diverses études. [143, 144]

De l'ultraviolet au proche infrarouge...

Une revue complète de 2021 de ces phénomènes par *Burdanova et. al* est explicitée dans [144]. En effet, et comme nous le verrons dans la section liée aux caractérisations optiques de nos solutions (figure 2.5), on retrouve une série de pics d'absorption de l'UV-visible au proche infrarouge correspondant aux transitions excitoniques (E_{11}^M pour les métalliques, E_{22}^S et E_{11}^S pour les semi-conducteurs) comme schématisé figure 1.24 qui présentent le profil d'une Lorentzienne. L'intensité des transitions excitoniques est liée au dopage des nanotubes de carbone et la présence d'impuretés ou d'agrégats tend à élargir et atténuer ces bandes [25, 145]. Ces transitions excitoniques sont à l'origine de phénomènes majeurs dans cette gamme et peuvent être sondés grâce aux propriétés de photoluminescence [118].

Dans la même gamme que les transitions interbandes on retrouve une contribution liée au bruit de fond (*background* en anglais). Ce bruit de fond peut être principalement dû aux impuretés (absorption, diffusion). Dans les échantillons que nous étudierons, le bruit de fond sera d'autant plus limité que la présence d'impuretés sera faible. Nous verrons lors de l'exposition du protocole de préparation des solutions, que l'usage de

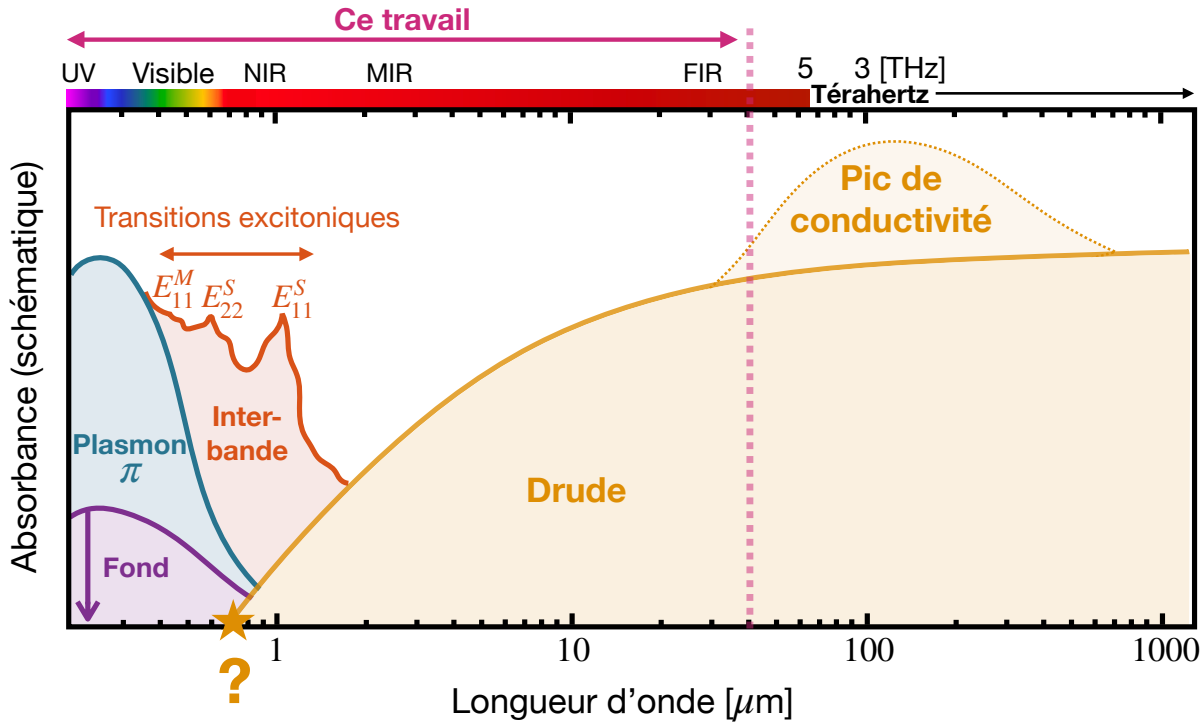

FIGURE 1.24 – Absorption schématique dûe aux transitions intrabandes (Drude et pic de conductivité) et aux transitions interbandes (interbande en rouge et pics dus au transitions excitoniques). Le fond dû aux impuretés est représenté en violet et le plasmon π en bleu-vert.

l'ultracentrifugation permet en très grande partie d'éliminer ce bruit de fond. Pour des longueurs d'ondes plus petites dans l'ultraviolet, on observe également l'absorption du plasmon-π.

Dans le moyen infrarouge...

Nous avons vu que les nanotubes de carbone possédaient des modes de vibration actifs dans l'infrarouge, notamment dans le moyen infrarouge (absorption de phonons). En revanche, étant donné leur faible force d'oscillateur [143], ils ne sont pas visibles sur la figure 1.24 à cette échelle. On constate également dans cette gamme spectrale l'apparition de la contribution type «Drude» des transitions intrabandes.

De ces informations, on en retire que pour étudier les propriétés optiques dans l'infrarouge, au vu de la forte absorbance, si l'on considère des films de nanotubes de carbone sur substrat transparent en transmittance, il nous faudra des couches très fines de nanotubes. De ce fait, nous verrons plus tard que nous travaillerons en reflectance, notamment pour éviter que l'onde électromagnétique soit complètement atténuée dans le moyen infrarouge.

Pic de conductivité dans le térahertz

Aux très grandes longueurs d'onde, on remarque que l'absorption des nanotubes de carbone augmente. Cette intense bande se trouve dans la gamme spectrale du térahertz autour de 3 THz et est communément appelée «pic de conductivité dans le térahertz». L'origine de ce pic dans le térahertz a fait longtemps débat. L'une des problématiques majeures de l'étude des propriétés optiques de nanotubes de carbone dans l'infrarouge est qu'une large majorité des études existantes dans la littérature sont basées sur l'analyse d'échantillons de nanotubes de carbone non triés [122, 146–149]. De ce fait, l'origine du pic observé dans le térahertz reporté dans de nombreux papiers a donné lieu à diverses interprétations que nous allons détailler.

Si l'on remonte à la fin des années 90, les premières mesures expérimentales de ce pic dans l'infrarouge lointain - térahertz étaient des mesures de réflexion [150, 151]. Ce pic de conductivité a été attribué à l'absorption de phonons [134] et de photons [152]. Ensuite, il a été reporté qu'il était de nature plasmonique ([135, 136, 153]) ou qu'il était lié aux semi-gaps dans les nanotubes de carbone métalliques [154]. Par ailleurs, il a notamment été attribué aux résonances de phonons du graphite ([155, 156]). Deux interprétations principales ont émergé au fur et à mesure des années.

La première [122, 147, 157, 158] est basée sur l'absorption due aux transitions interbandes à travers la bande interdite induite par la courbure de nanotubes de carbone semi-métalliques (non armchairs) [62, 63], comme ce pic de conductivité a été observé initialement sur des échantillons de nanotubes de carbone non triés. *Borondics et al* étudient la dynamique des porteurs de charges en fonction de la température et du dopage [147] et confirment l'hypothèse de la petite bande interdite. *Perfetti et al* rapportent la fonction diélectrique des nanotubes de carbone dans la gamme 10-30 THz [159] et excluent l'hypothèse des plasmons. *Pekker et Kamaràs* ont par la suite étudié l'influence de sources de nanotubes différentes (de diamètres moyens différents) sur la transmittance [122] et ont constaté un décalage du pic de conductivité inversement proportionnel au diamètre des nanotubes [12]. La figure 1.25 présente la spécificité des nanotubes de carbone semi-métalliques avec la bande interdite visible sur la partie réelle de la constante diélectrique (figure 1.25-a)[108]. De plus, on peut voir sur la figure 1.25-b) l'évolution de l'énergie de la bande interdite de nanotubes semi-métalliques en fonction du diamètre du nanotube [160]. Cette interprétation liée à la bande interdite a été validée par *Itkis et al* qui ont mesuré l'absorbance [161] en fonction du dopage. D'autres études existent également en fonction du dopage [162–164] et tendent à montrer que l'absorption des nanotubes de carbone augmente avec le dopage.

12. Ce comportement corrobore l'hypothèse d'une bande interdite.

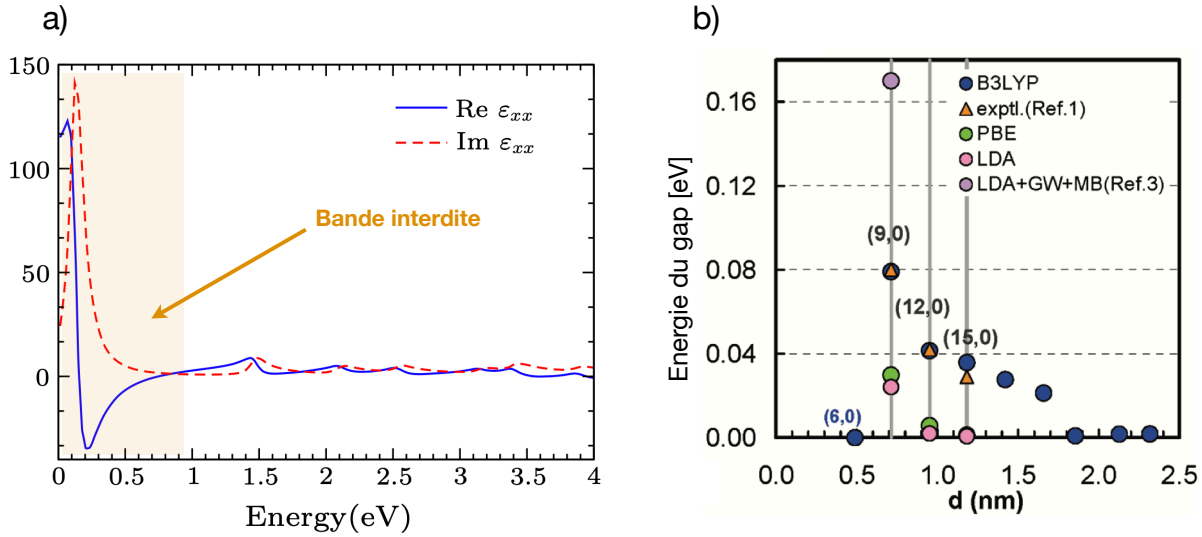

FIGURE 1.25 – a) Partie réelle (bleu) et imaginaire (rouge - tirets) de la constante diélectrique de nanotubes de carbone semi-métalliques (15,0) pour une polarisation parallèle à l'axe du nanotube. Figure adaptée de [108]. b) Bande interdite de nanotubes de carbone zigzags semi-métalliques (3m,0) en fonction du diamètre pour différentes méthodes de calculs. Figure adaptée de [160].

La deuxième interprétation majeure est fondée sur la résonance plasmonique dans les nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs fortement dopés due à leur longueur finie [133, 137]. Comme nous l'avons discuté section 1.2.4, lorsque le rayonnement incident (dans le térahertz) arrive sur un nanotube métallique ou semi-conducteur dopé de longueur finie, il est prédit qu'il engendre des oscillations collectives de charges (plasmons) le long de l'axe du nanotube de fréquence définie par la densité de charge et la longueur du nanotube [136, 137]. L'impact de la longueur moyenne des nanotubes sur la densité optique pour des nanotubes en fagots et individualisés a été étudié par *Shuba et al* [136]. Un décalage vers le bleu du maximum du pic de conductivité a été constaté pour des ensembles de nanotubes de longueurs moyennes plus courtes, ce qui corrobore l'interprétation de plasmons localisés. Une fois les techniques de tri mieux maîtrisées, *Zhang et al* concluent sur la nature plasmonique du pic de conductivité observé dans le térahertz [138]. D'après leurs conclusions, le pic de conductivité dans le térahertz s'explique uniquement par des contributions de type Drude et plasmons et ils excluent l'hypothèse des transitions interbandes dans la petite bande interdite des nanotubes semi-métalliques.

Dans cet article [138], on trouve la conductivité de nanotubes de carbone triés (partie réelle et partie imaginaire) tracée figure 1.26 entre 0 et 40 THz, ce qui correspond à une mesure dans la gamme [0,0.16] eV. Cet article représente l'étude la plus complète concernant la conductivité / permittivité complexe de nanotubes de carbone triés. Par ailleurs, les effets de dopage *via* des recuits ont également été mis en lumière dans ce papier (voir figure 1.26 a) - b) conductivité mesurée avant recuit et c)- d) conductivité mesurée après recuit). Néanmoins, étant donné que la problématique des auteurs était de discriminer l'origine du pic de conductivité dans le térahertz, la partie à plus haute énergie, celle où la contribution métallique type Drude débute (voir figure 1.24), n'a pas encore été étudiée.

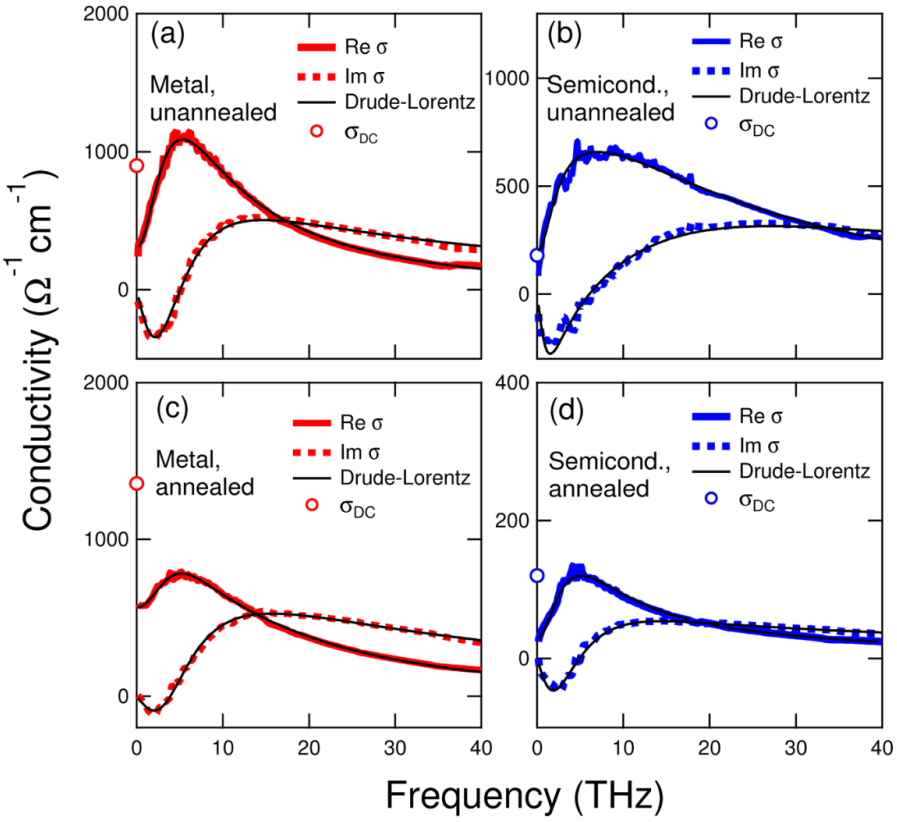

FIGURE 1.26 – Conductivité DC et optique de films enrichis en CNT semi-conducteurs et métalliques à température ambiante avant et après recuit. La partie réelle (lignes pleines) et imaginaire (lignes pointillées) de la conductivité. Les courbes issues de l'ajustement sont représentées par des lignes noires pleines. Les cercles ouverts montrent la conductivité DC (à fréquence nulle) obtenue par des mesures de transport DC. Figure issue de [138].

Bilan

Dans cette section, nous avons vu les différentes contributions à la conductivité optique des nanotubes de carbone, associées aux divers mécanismes d'absorption de la lumière, à savoir les transitions interbandes, excitoniques, intrabandes, les modes de phonons et les plasmons. Ces contributions surviennent à des longueurs d'ondes bien distinctes allant de l'ultraviolet au térahertz. Cette étude a mis en lumière l'existence d'un pic de conductivité dans le térahertz dont l'origine est partagée dans la littérature entre deux interprétations. Des études [136–138] lient ce pic de conductivité aux transitions intrabandes, argumentant que la partie réelle de la constante diélectrique négative est seule responsable. D'autres études [122, 147, 159] relient ce pic à l'absorption par la petite bande interdite à basse énergie, caractéristique des nanotubes semi-métalliques et en lien avec la courbure des nanotubes de carbone.

Nous avons vu que la bande interdite peut se modéliser par une Lorentzienne (constante diélectrique), ce qui *a priori*, en première intuition, paraît incompatible avec une constante diélectrique de partie réelle négative. En revanche, comme nous l'avons démontré dans la section 1.2.3 liée à la description du modèle de Lorentz notamment sur la figure 1.15, si les pertes sont faibles, le modèle de Lorentz peut être à l'origine d'une

partie réelle négative. C'est ce que nous avons décrit avec le cas particulier du bismuth, qui est un semi-métal. Nous arrivons donc à la conclusion que les deux approches ne sont pas irréconciliables et ne sont pas contradictoires. Le pic de conductivité dans le térahertz est lié à une partie réelle de la constante diélectrique négative. Ce résultat illustre l'importance de la connaissance de la constante diélectrique sur une large gamme spectrale.

1.2.6 Motivations

Nous avons vu qu'une large proportion des études concernant la détermination des propriétés optiques de nanotubes de carbone était limitée aux nanotubes de carbone non triés et dans la gamme térahertz pour discriminer l'origine du pic de conductivité observé autour de 3 THz. L'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone triés sont plus récentes et on compte notamment une étude de 2022 très complète sur les nanotubes de carbone semi-conducteurs [165]. Dans notre travail, nous allons nous concentrer sur l'effet de la contribution type Drude sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques principalement dans le moyen-infrarouge.

La constante diélectrique complexe de films de nanotubes de carbone métalliques est une grandeur fondamentale pour étudier notamment la possibilité de faire des antennes plasmoniques ou pour jouer le rôle d'une cavité optique modifiant le taux d'émission spontanée d'un émetteur (voir figure 1.27-b)) en raison de l'effet Purcell. [34] De plus, les applications potentielles des nanotubes de carbone incluent également des domaines comme la biologie ou la médecine (voir figure 1.27-a)) pour lesquels ils peuvent être utilisés pour délivrer des médicaments à l'intérieur des cellules [33]. Plus généralement, les prédictions quantitatives de nombreux phénomènes physiques impliquant les nanotubes de carbone nécessitent la connaissance précise de la constante diélectrique sur une large gamme spectrale. Comme exemple illustratif, nous pouvons citer le transfert de chaleur radiatif (voir figure 1.27-c)) entre deux nanotubes de carbone [37, 38]. Les forces de Van der Waals dominant les interactions à l'échelle moléculaire dans ces systèmes sont de nature électromagnétique et ont un impact majeur sur les propriétés optiques des molécules impliquées [40]. Un calcul quantitatif des forces de Van der Waals agissant sur les nanotubes de carbone peut s'avérer précieux et donner de nouvelles perspectives pour toute application en biologie.

Il y a donc un vrai besoin de connaître cette grandeur dans la littérature sur une très large gamme spectrale non limitée au térahertz [138] et donnant explicitement la partie réelle et imaginaire pour faire des prédictions significatives pour les applications citées ci-dessus. Du fait de l'ensemble des motivations citées ci-dessus, nous allons mesurer la constante diélectrique de nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs triés de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. De plus, nous nous attellerons à comparer les résultats pour les nanotubes de carbone métalliques avec deux prédictions théoriques majeures largement utilisées dans la communauté, ce qui nous permettra de discriminer l'une des deux prédictions et de valider l'autre. Enfin nous discuterons de l'effet du recuit associé au dopage sur les propriétés optiques des films de nanotubes de carbone triés métalliques et semi-conducteurs.

Pour cela, la suite de ce manuscrit sera composée d'un chapitre 2 dans lequel

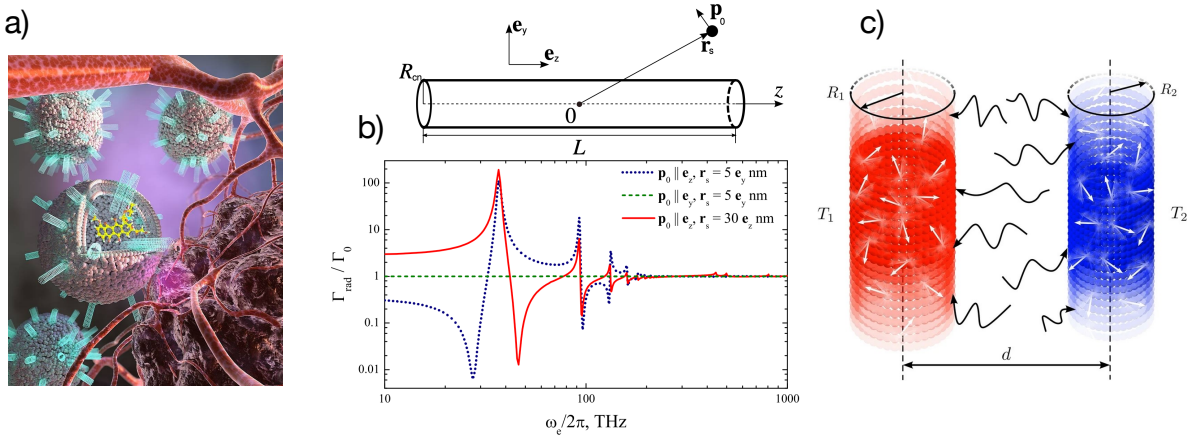

FIGURE 1.27 – a) Image représentant des liposomes parsemés de nanotubes de carbone transportant un médicament de chimiothérapie qui s'amarrent à la surface d'une cellule cancéreuse. Cela provoque la fusion du liposome avec la cellule cancéreuse et l'administration du médicament, tuant la cellule. Image tirée de [166]. b) en haut : représentation schématique d'un émetteur localisé en $\vec{r_s}$ à proximité d'un nanotube de carbone de longueur L, de rayon R_{cn}. en bas : Taux de décroissance radiative spontanée $\frac{\Gamma_{rad}}{\Gamma_0}$ d'un émetteur couplé à un nanotube métallique (15,0). Figure adaptée de [35]. c) Échange radiatif de chaleur entre deux nanotubes de carbone de longueur infinie de rayon R_1 et R_2 et séparés d'une distance d. Les nanotubes sont à deux températures différentes T_1 et T_2.[38]

nous expliciterons le procédé complet de fabrication et de caractérisation des échantillons réalisés. Dans le chapitre 3, nous décrirons en détails la méthode utilisée pour extraire et mesurer rigoureusement la constante diélectrique complexe d'un matériau. Dans cette section la méthode numérique et expérimentale sera validée par une confrontation avec des données connues. Dans le chapitre 4, nous détaillerons les résultats obtenus sur les films de nanotubes de carbone et discuterons de la modélisation des propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques dans le but de les comparer avec 2 prédictions théoriques largement utilisées : le modèle analytique de conductivité de surface et les calculs *ab-initio*. Dans ce chapitre, nous verrons en quoi la comparaison quantitative avec la théorie nous permet d'étudier de plus près les effets de dopage sur les films de nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Enfin, le chapitre 5 sera dédié à l'exposition de résultats préliminaires, faisant office d'ouverture et de perspectives à ce travail, obtenus après avoir mis en contact des boites quantiques et des nanotubes de carbone métalliques.

Chapitre 2

Préparation et caractérisation des échantillons

Ce chapitre est dédié aux différentes techniques expérimentales auxquelles nous avons eu recours dans le but de fabriquer et caractériser les échantillons qui ont été étudiés tout au long de cette thèse. Nous détaillerons les différents protocoles de fabrication de ces échantillons, ce qui a constitué le premier défi expérimental de ce travail : obtenir des films de nanotubes de carbone triés métalliques et semi-conducteurs homogènes. Ensuite, nous expliquerons comment nous avons caractérisé ces échantillons afin de nous assurer qu'ils étaient adaptés aux mesures optiques que nous avons effectué par la suite.

2.1 Techniques expérimentales

Dans cette section, nous introduirons dans un premier temps les différentes techniques expérimentales mises en place ayant permis d'obtenir des films de nanotubes de carbone métalliques triés, déposés sur substrat, et d'épaisseur contrôlée.

2.1.1 Préparation des échantillons

Mise en suspension

Durant leur synthèse, les nanotubes de carbone s'assemblent sous forme de nanocristaux liés par des interactions de Van der Waals. Leur section est une structure bidimensionnelle hexagonale compacte que l'on appelle communément "fagots". Néanmoins, même si ces liaisons sont faibles, cette interaction survient sur toute la longueur des nanotubes. Ils apparaissent ainsi très fortement liés entre eux. Ceci constitue la première problématique à traiter, notamment pour mener à bien les étapes de tri qui vont suivre : l'individualisation des nanotubes. Une méthode expérimentale permettant d'isoler les nanotubes de carbone entre eux a été proposée dans [25]. Elle consiste à disperser des nanotubes de carbone individuellement en les séparant par des tensioactifs dans de l'eau et à les exposer à des ultrasons pour briser ces structures en fagots. En définitive, la partie hydrophobe des molécules de surfactants va interagir avec le nanotube de carbone tandis que la partie hydrophile permettra de réaliser une suspension aqueuse.

De nombreuses études ont visé à déterminer le ratio optimal tensioactif / na-

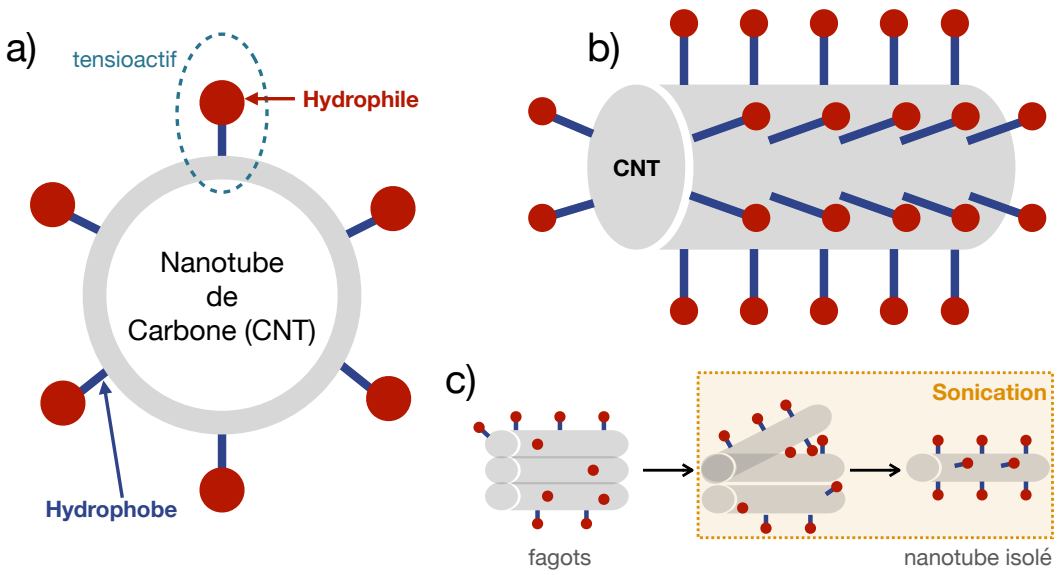

FIGURE 2.1 – a) et b) Schémas d'un nanotube enrobé par des molécules de tensioactif. La partie rouge est schématiquement la tête hydrophile de la molécule et la partie bleue, la tête hydrophobe attachée au nanotube. c) Principe de séparation des fagots de nanotubes de carbone grâce aux ultrasons. Le résultat est l'obtention de nanotubes de carbone entourés de tensioactif et isolés les uns des autres en suspension dans un solvant.

notubes de carbone. De plus, plusieurs paramètres entrent en jeu dans la conception de ces suspensions à savoir : le choix du tensioactif, le ratio tensioactif / nanotubes de carbone, les paramètres de sonication et de centrifugation. Nous avons étudié ces différents paramètres afin de préparer des suspensions dont les caractéristiques nous permettront ensuite de trier les espèces métalliques des espèces semi-conductrices.

L'étape nous permettant d'individualiser les nanotubes dans le tensioactif est cruciale. Nous allons de ce fait détailler les paramètres garantissant le succès des étapes de tri qui suivront. Nous utilisons un doigt à ultrasons pour le procédé de sonication permettant de donner l'énergie nécessaire pour briser les fagots. La sonde est directement immergée dans la solution mêlant tensioactif, nanotubes de carbone HiPCO [1] et le solvant, l'eau. Le tensioactif choisi est le SDS (Sodium Dodécyl Sulfate). Il a été démontré [167] qu'il n'était pas le choix optimal contrairement au DOC (Sodium Déoxycholate) et au BS (sel de bile) pour obtenir des pics d'absorbance assez fins pour mener à bien des études spectroscopiques sur des nanotubes individuels. Néanmoins, il est indispensable aux procédés de tri sur colonne de chromatographie qui vont suivre et constitue une alternative tout à fait satisfaisante.

Le sonicateur permet de disperser et dés-agglomérer efficacement les nanotubes de carbone grâce au phénomène de cavitation. Les ondes qui se propagent créent alors une alternance de cycles haute et basse pression (respectivement compression et raréfaction) qui créent des bulles dans le liquide qui s'effondrent violemment ensuite.[168] Ces implosions engendrent des courants de jets de liquide qui dépassent les forces de liaisons entre nanotubes et brisent les fagots. Les molécules de tensioactif possèdent une tête

1. Nanotubes de carbone synthétisés suivant le procédé *High-Pressure Carbon monoxide* en anglais.

hydrophile et une tête hydrophobe (voir figure 2.1-a. La tête hydrophobe se colle sur la paroi du nanotube et la tête hydrophile la met en suspension dans le solvant (l'eau). La sonication permet simultanément de briser les fagots (figure 2.1-c) et d'obtenir, *in fine*, des nanotubes isolés les uns des autres.

Cette méthode permet notamment de contrôler le temps et la puissance des ultrasons envoyés dans la solution et ainsi éviter de façon systématique d'endommager les nanotubes. Il existe des études [169, 170] qui montrent que plus le temps de soumission aux ultrasons est grand, moins il y a de fagots dans la suspension. Néanmoins, un risque d'exposition trop grand peut engendrer un raccourcissement significatif de la taille des nanotubes de carbone[171]. Les paramètres optimaux que nous avons utilisé sont les suivants :

- Concentration de 1g/L de nanotubes (HiPCO Nanointegris) dans du SDS (Sigma-Aldrich) (1 mg/mL de solution) : 3 fois 30 minutes en cycle continu à 60 % de puissance (Vibra-Cell 75455 - Bioblock Scientific)

Une fois ces fagots désagrégés et les nanotubes individualisés, donc en suspension dans le solvant, les suspensions sont ultracentrifugées. Le principe de l'ultracentrifugation est la séparation de fines particules dispersées dans un liquide par accélération centrifuge, grâce à une rotation à très grande vitesse. Le mélange doit être une suspension. L'usage de l'ultracentrifugation est primordial pour les procédés de tri qui vont suivre [25]. En effet, on se rend compte expérimentalement, notamment sur les spectres d'absorbance, qu'un passage à la centrifugeuse classique n'est pas suffisant pour éliminer les impuretés et autres résidus qui pourraient polluer les colonnes de chromatographie.

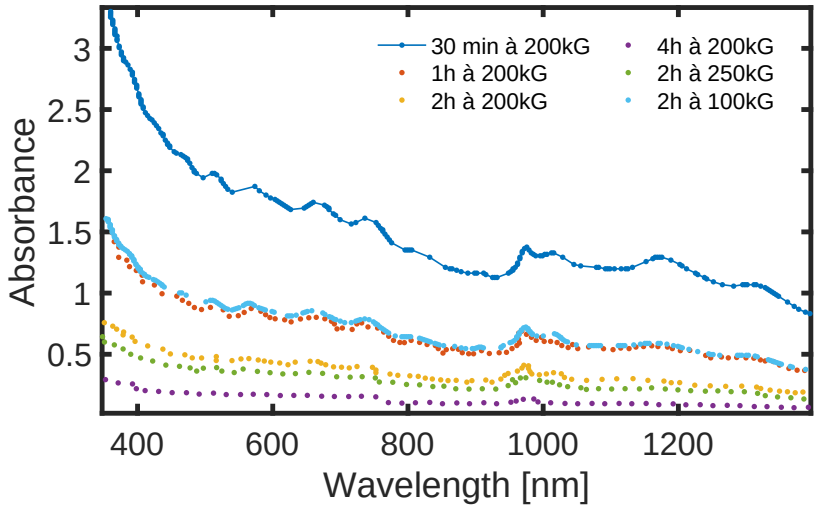

FIGURE 2.2 – Absorbance d'une solution de nanotubes non triés en fonction de la longueur d'onde λ pour différents paramètres d'ultracentrifugation. Le tensioactif utilisé est du SDS.

Désormais, il reste une étape nécessaire à l'obtention de solutions viables pour le tri : l'optimisation des paramètres d'ultracentrifugation. Nous l'avons dit, cet appareil est basé sur la rotation à très grande vitesse d'un rotor, il nous faut donc déterminer le

nombre de rotations par minute (correspondant à la force centrifuge relative) et la durée de l'exposition à cette dernière. Pour cela, nous avons testé un bon nombre de combinaisons de ces deux paramètres, voir figure 2.2, et remarqués qu'au delà d'un certain temps et d'une certaine force centrifuge, le fond diminue et les suspensions commencent à s'effondrer (les pics correspondants aux nanotubes dans le visible tendent à disparaître). Il existe alors un compromis entre la pureté et la quantité de nanotubes dans la suspension finale. L'appareil utilisé est une ultracentrifugeuse Thermo Scientific Sorvall WX80 équipée d'un rotor à godets mobiles (AH-650) allant jusqu'à 50 000 rpm (revolution per minutes = tours/min) ce qui correspond à une force centrifuge relative maximale de 296 000 G. Les paramètres optimaux déduits de l'étude sont les suivants :

- 30 minutes à 200 000 G à 25 degrés.

La caractérisation systématique des solutions de nanotubes, notamment par l'étude des spectres d'absorbance, avant les étapes de tri, est primordiale pour nous assurer que les paramètres choisis donnent lieu à une solution adéquate.

Technique de Tri des nanotubes de carbone

Pour de nombreuses applications, notamment en électronique et en optique pour l'étude des propriétés de luminescence, il est nécessaire que les nanotubes métalliques et semi-conducteurs soient séparés. Différentes méthodes ont été développées telles que la diélectrophorèse [172], la chimie sélective [173], l'extraction avec des polymères [174], l'adsorption sélective en surface [175], la DGU (*Density Gradient Ultracentrifugation* en anglais) [176] et la chromatographie avec de l'ADN [177]. Certaines de ces méthodes permettent également de trier les nanotubes par chiralités [174, 176, 177].

La méthode que nous avons choisi de mettre en place est celle décrite par Tanaka [178–180], la chromatographie sur colonne avec du gel d'agarose. Cette méthode constitue la technique de tri des nanotubes par type (métalliques / semi-conducteurs) ou par chiralité qui nous permet d'obtenir un très bon niveau de pureté (≈95%), une quantité importante de nanotubes dans un temps restreint, une réutilisabilité du gel, ainsi qu'un coût de mise en pratique raisonnable en comparaison avec les autres options existantes. [178] Par ailleurs, de nombreuses méthodes développées par Tanaka utilisant du gel d'agarose ont été testées et ont démontré leur efficacité. L'une d'entre elles consistant à appliquer un champ électrique ou une force mécanique au gel d'agarose contenant la dispersion de nanotubes de carbone a permis d'extraire les nanotubes métalliques (m-SWCNTs) du gel. Néanmoins, les nanotubes semi-conducteurs (sc-SWCNTs) restaient quand à eux piégés dans le gel. Dans [179], Tanaka *et. al* rapportent la méthode ultime de séparation des nanotubes semi-conducteurs et métalliques à l'aide de gel d'agarose basée sur la chromatographie sur colonne. Cette nouvelle méthode a permis de résoudre le problème des précédentes en permettant de récupérer concomitamment les espèces métalliques et semi-conductrices d'une même suspension de départ. Cette information s'avérera précieuse pour la suite de notre étude, notamment la comparaison des propriétés optiques des m-SWCNTs et des sc-SWCNTs.

De nombreuses conditions explicitées dans [179] et expérimentées par nos soins sont à respecter strictement pour que le tri par chromatographie sur colonne fonctionne.

Un certain nombre de paramètres peuvent influencer la réussite de ce processus, notamment la durée de sonication des solutions initiales, la nécessité absolue d'ultracentrifuger les solutions pour ne pas polluer les colonnes de gel avec des résidus de "fagots", le rapport de concentration entre le tensioactif et les nanotubes et la durée totale du processus.

Nous allons de ce fait expliciter le principe de tri des nanotubes de carbone sur colonne de chromatographie. Cette technique de séparation est fondée sur les différences d'affinité entre les composés d'un mélange, à savoir la phase stationnaire et la phase mobile. Cette différence d'affinité est au coeur du processus. Plus un composé aura d'affinité avec la phase stationnaire, plus il restera dans la colonne contenant le gel. A l'inverse, si ce composé n'a pas d'affinité avec le gel présent dans la colonne, il sera élué vers le bas. L'origine de ces affinités a été étudiée par *Clar et al* [181]. C'est grâce à ce paramètre que nous sommes en mesure de séparer les différentes espèces présentes dans la suspension de nanotubes de carbone. On rappelle que les nanotubes sont enrobés d'un tensioactif (le SDS) qui permet de les maintenir en suspension dans le solvant (l'eau).

Cette étape de tri des nanotubes de carbone est très délicate et la maîtriser a été un enjeu considérable du début de notre travail, il apparaît donc primordial de décrire l'ensemble des détails expérimentaux permettant une bonne reproductibilité de l'expérience par le lecteur. Nous explicitons ci-dessous le protocole complet permettant de dissocier les nanotubes métalliques des semi-conducteurs en partant de la solution de référence discutée dans la sous-section précédente :

- Pour préparer la colonne, on utilise une seringue de 6 mL préalablement bouchée avec du coton afin de retenir les billes de gel.
- Ensuite, on remplit la seringue de gel d'agarose (Séphacryl 100HR) en prenant soin de laisser un volume suffisant pour y déposer la suspension de nanotubes de carbone. Le gel d'agarose étant stocké dans de l'éthanol, il va s'écouler par le coton et s'évaporer de façon à ce qu'il ne reste uniquement les billes de gel. Cette étape de pause est cruciale et la suite du procédé ne doit pas être entamée tant que l'éthanol n'a pas été complétement retiré.
- La colonne doit être équilibrée avec du SDS (Sodium Dodécyl Sulfate) à 1% ($\approx$ 10 mL).
- On met environ 2 mL de la suspension de nanotubes ultracentrifugés à 0.1% de SDS sur le haut de la colonne.
- On laisse la solution pénétrer dans le gel, les nanotubes semi-conducteurs restent en haut de la colonne alors que les métalliques commencent à migrer vers le bas.
- On fait passer une solution à 0.1% de SDS dans la colonne pour entraîner les nanotubes métalliques vers le bas de la colonne.
- Une fois tous les nanotubes métalliques extraits, on passe une solution à pH 12 (obtenue avec de la soude) et 2% en masse de DOC (Déoxycholate) dans la colonne. Les semi-conducteurs commencent à migrer vers le bas de la colonne.
- La colonne et le gel sont complètement réutilisables plusieurs fois. Pour réutiliser la colonne, on la rééquilibre à nouveau en faisant passer $\approx$ 10 mL de SDS à 0.5%.

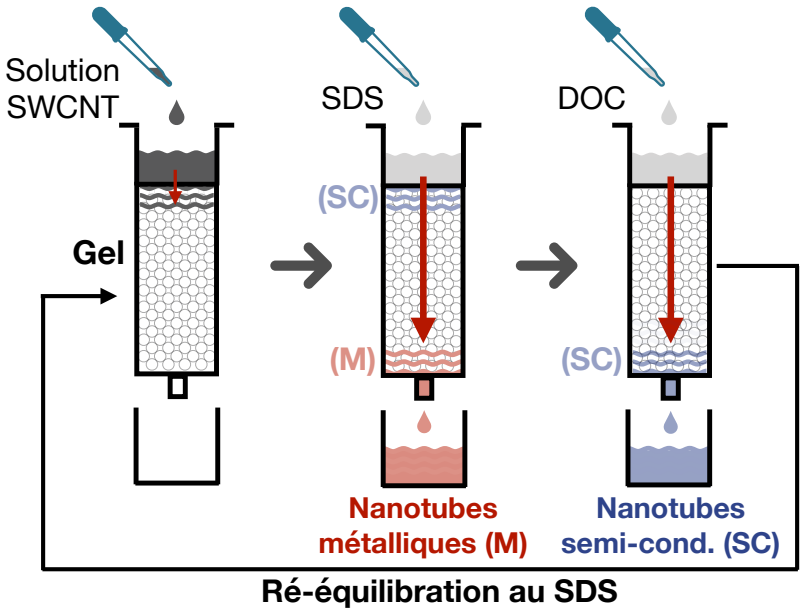

FIGURE 2.3 – Schéma du principe de tri par chromatographie sur colonne dans du gel d'agarose des nanotubes métalliques et semi-conducteurs.

Le principe expérimental est résumé sur la figure 2.3. On schématise les solutions de nanotubes de carbone métalliques rouge / rose et les semi-conducteurs bleu / verts mais ce choix de représentation n'est pas uniquement schématique mais correspond bien à une différence de couleur observée expérimentalement (voir figure 2.5). Nous expliciterons plus en détails l'origine de ces caractéristiques dans la suite de ce manuscrit. Il est à noter qu'après avoir trié ces suspensions, nous récupérons en bas de la colonne des nouvelles suspensions avec un tensioactif inchangé pour les nanotubes métalliques (le SDS) et un nouveau tensioactif pour les nanotubes semi-conducteurs (le DOC). Nous étudierons, dans la suite de ce manuscrit, les spectres d'absorbance de ces solutions et évaluerons la qualité du tri grâce à différentes techniques de caractérisation. Cette méthode de séparation assure, d'après les auteurs [178–180], un taux de pureté de l'ordre de 95% des solutions finales.

Dépôt de couches minces sur substrat

Maintenant que nous avons des suspensions de nanotubes triés, nous allons décrire comment nous avons développé des films (tapis, couches minces) de nanotubes de carbone déposés sur substrat et d'épaisseur controlée. Le principe de fabrication de ces films est résumé figure 2.4. Le protocole est listé ci-dessous :

- Premièrement, on filtre les suspensions à l'aide d'un filtre (une membrane) MF-Millipore en nitrocellulose de 0.1 μm. Il est important d'utiliser de la nitrocellulose car cette membrane sera dissoute ensuite. La filtration se fait classiquement avec un système de filtration et une pompe à très faible puissance. En effet, la puissance de la pompe ne doit pas être trop élevée pour que les nanotubes puissent se répartir de façon homogène et également pour rincer les résidus de tensioactif.

- On place le filtre dans une étuve à 60°C le temps nécessaire pour enlever les résidus de molécules du solvant.
- On découpe une portion du filtre qu'on plonge dans du DCE (Dichloroéthane) et qu'on reporte sur le substrat choisi. Cette opération très minutieuse doit être effectuée très rapidement et avant que le DCE ne s'évapore auquel cas la membrane n'adhérera pas.
- On place le substrat avec la membrane sur un tamis métallique que l'on expose dans un premier temps aux vapeurs d'acétone. Cette étape est nécessaire pour que la membrane commence à se dissoudre sans se décoller.
- On fait progressivement monter le niveau d'acétone (très lentement pour ne pas brusquer la membrane avec les vaguelettes engendrées par la chute des gouttes).
- Une fois l'acétone passé et la membrane complètement dissoute on rince avec de l'IPA (Isopropanol) pour enlever les traces d'acétone résiduelles.

L'application des recommandations ci-dessus assure la reproductibilité de l'expérience et l'homogénéité des films de nanotubes de carbone obtenus.

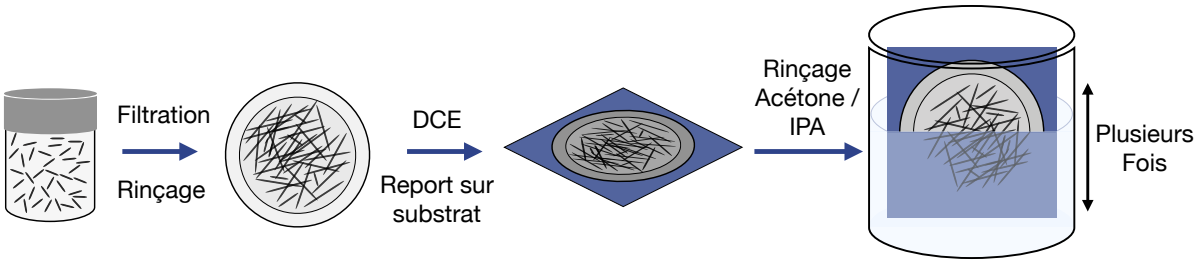

FIGURE 2.4 – Schéma des différentes étapes permettant de passer de la suspension de nanotubes de carbone à un film de nanotubes de carbone déposé sur substrat.

Recuits sous vide

Une fois que les films de nanotubes sont déposés sur substrat, une dernière étape consiste à recuire ces échantillons sous vide. Cette étape permet d'éliminer les molécules d'eau piégées dans le film de nanotubes de carbone, car les nanotubes étaient préalablement en suspension dans l'eau. Le recuit permet également de retirer les résidus de molécules de tensioactif (ici le DOC ou le SDS). Nous verrons, notamment grâce aux mesures optiques, que cette étape a une influence certaine sur les spectres de reflectance et de transmittance et donc sur la caractérisation des propriétés optiques du film de nanotubes de carbone. Le four de recuit nous permet d'atteindre un vide secondaire (10^{-6} Torr). Les échantillons sont classiquement recuits pendant quelques heures (typiquement 2h à 4h) à des températures de 500°C.

2.1.2 Techniques de caractérisation

Dans cette section, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisation des échantillons étudiés au cours de cette thèse, notamment :

a- Absorption optique pour caractériser le tri

b- Spectroscopie Raman pour caractériser le tri, l'homogénéité des nanotubes, évaluer les distribution de diamètre

c- AFM (Microscopie à Force Atomique) pour caractériser les épaisseurs des films de nanotubes de carbone, évaluer leur homogénéité et leur rugosité

d- ATG (Analyse Thermogravimétrique) pour évaluer les températures de combustion des différents composés

a- Absorption optique

Une méthode très classique de mesure de l'absorbance des spectres de nanotubes de carbone de l'UV au proche infrarouge permet de distinguer les différents pics correspondants aux transitions excitoniques des différentes espèces de nanotubes de carbone. Cette quantité est mesurée en fonction de la longueur d'onde incidente λ sur un spectromètre UV-Vis-NIR, Cary 5000 en supposant que la transmittance mesurée satisfait la loi de Beer-Lambert. Les solutions sont déposées dans des cuves d'épaisseur variable selon la concentration (2 mm pour des solutions très concentrées et non diluées et 10 mm pour des solutions peu concentrées) afin d'obtenir du signal (pas de saturation du détecteur). Cet outil est donc une technique fiable de caractérisation du tri puisqu'elle permet de discriminer les pics correspondants aux transitions métalliques et semi-conductrices en fonction de la longueur d'onde. Par ailleurs, cette technique est habituellement utilisée pour caractériser le tri par chromatographie sur colonnes des nanotubes de carbone [178–180].

Sur la figure 2.5, sont présentés les différents échantillons, les films de nanotubes déposés sur substrat. On note des différences de couleurs, les nanotubes de carbone métalliques apparaissants rose / rouge et les semi-conducteurs bleu / vert. Ceci est une première preuve que la séparation a bien eu lieu car les longueurs d'onde d'absorption optique des nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs sont différentes [119] (*cf* figure 2.5). Par ailleurs, on note également que les nanotubes avec différents diamètres présentent également des couleurs différentes. [179] Les différentes transitions optiques correspondant aux nanotubes métalliques sont identifiées dans la zone des M_{11} et celles correspondant aux transitions des nanotubes semi-conducteurs S_{11} et S_{22} en accord avec [119]. L'origine de ces transitions a été discutée dans la section dédiée à la structure électronique des nanotubes au chapitre 1 de ce manuscrit. En fraction, l'absorbance de la M_{11} a clairement augmenté dans la solution de nanotubes métalliques et réciproquement pour la S_{11} et S_{22} dans la solution de nanotubes semi-conducteurs. Ce premier constat est une première preuve de la qualité du tri, l'absorbance étant une grandeur très sensible.

Par ailleurs, la spectroscopie d'absorption a également été utilisée pour caractériser l'individualisation (plus généralement la mise en suspension) des nanotubes de

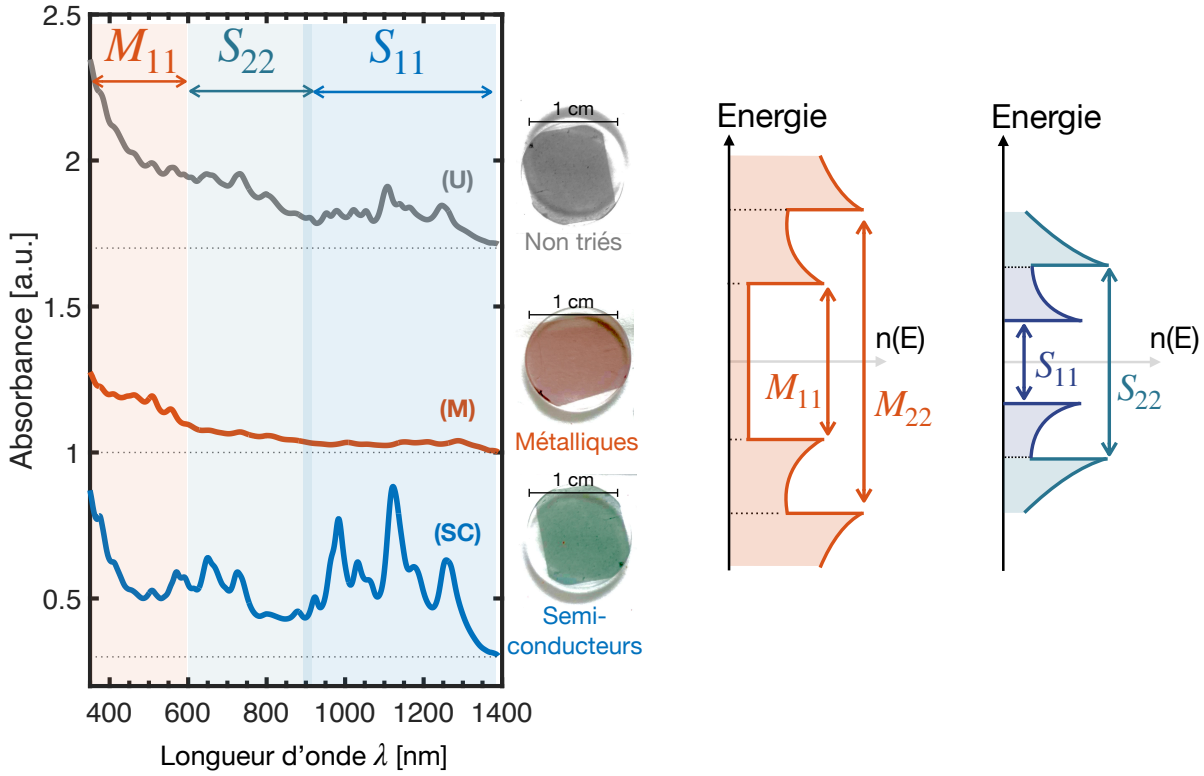

FIGURE 2.5 – Absorbance (unité arbitraire) de solutions de nanotubes de carbone avant le processus de tri (courbe grise), et après le tri avec respectivement les nanotubes métalliques et semi-conducteurs en courbe rouge et bleue. Les différentes gammes des transitions optiques correspondant aux M_{11}, S_{11} et S_{22} sont identifiées par des zones rectangulaires.

carbone et valider les différents paramètres expérimentaux à savoir : la durée d'exposition aux ultrasons, la durée et la force centrifuge de l'ultracentrifugation (*cf* figure 2.2).

b- Spectroscopie Raman

Une autre façon de caractériser le tri et d'extraire habituellement des grandeurs d'intérêt concernant les nanotubes de carbone, comme la distribution des diamètres, est la spectroscopie Raman. En effet, c'est un puissant outil pour évaluer le rapport entre les nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs. Son usage est pertinent notamment pour sonder des propriétés structurales, électroniques et optiques [72]. Nous allons débuter cette partie en rappelant brièvement les bases de la spectroscopie Raman car les processus sont connus, très bien décrits et de manière très complète notamment dans [72].

La diffusion Raman est un processus de diffusion inélastique de la lumière. Elle peut se produire par émission ou par absorption de phonons (respectivement processus de Stokes et anti-Stokes). L'énergie du phonon équivaut à la différence d'énergie entre le photon incident et le photon émis. Si l'énergie du photon incident (ou diffusé) correspond à l'énergie d'une transition électronique, on parle de processus Raman **résonant**. L'absorption (ou l'émission) optique se fait alors vers (ou depuis) un état électronique réel.

Il existe deux conditions de résonance : résonance avec le photon incident ou résonance avec le photon diffusé. Ces cas sont schématisés sur la figure 2.6.

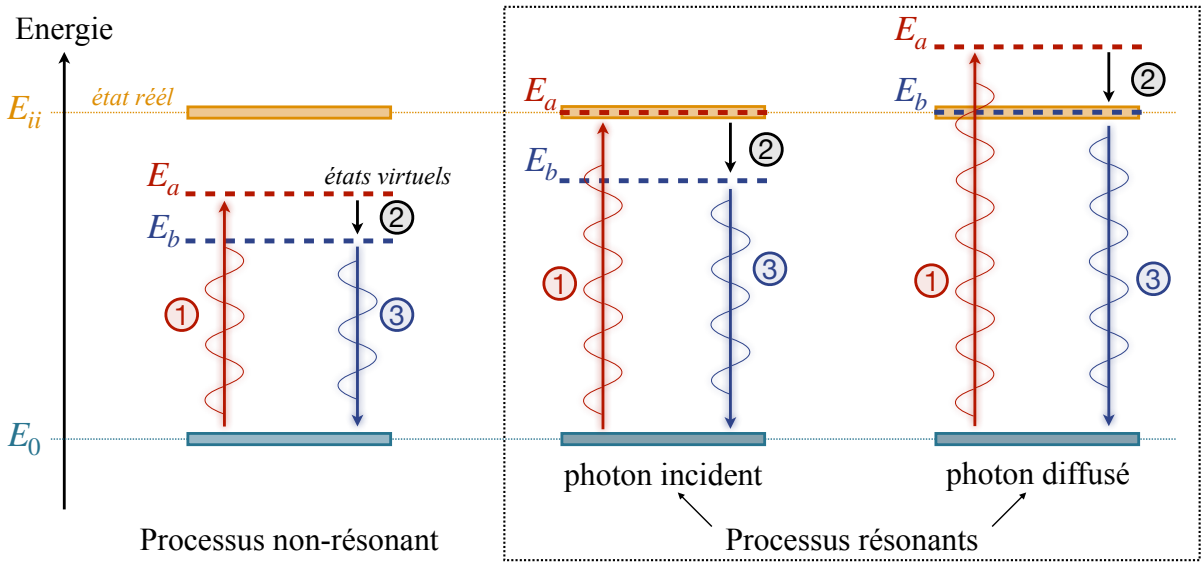

FIGURE 2.6 – Représentation schématique de processus Raman non résonant et résonants (Stokes) de premier ordre. Les deux processus résonants présentés correspondent à un processus résonant au photon incident (gauche) et au photon diffusé (droite).

Si l'énergie du photon incident ne coïncide pas avec une énergie de résonance, la transition optique peut être vue comme une transition depuis un état virtuel. Le processus résultant est alors dit «non-résonant» et le spectre Raman correspondant est d'intensité plus faible que dans le cas résonant [2]. Dans le cas des nanotubes de carbone, quand l'énergie du photon incident (ou diffusé) correspond à l'énergie d'une singularité de Van Hove dans la densité d'états, l'intensité du signal Raman devient très grande. On définit l'ordre des processus de diffusion Raman comme étant le nombre de processus de diffusion se produisant entre l'absorption et l'émission d'un photon. Nous considérerons ici des processus de premier ordre. Néanmoins, il existe des processus d'ordre supérieur.

De ce fait, en mesurant l'intensité de la lumière diffusée en fonction du décalage de fréquence de la lumière diffusée (spectres Raman), on obtient une mesure précise des fréquences de phonons. Ces informations sont à corréler avec la structure géométrique du cristal ou de la molécule en question (*cf* symétries et phonons au chapitre 1). En pratique, nous choisirons des longueurs d'ondes adaptées à la mesure des nanotubes d'intérêt (diamètre de l'ordre de 1 nm pour les nanotubes HiPCO) de façon à profiter de l'exaltation du signal Raman par les processus résonants [3]. Pour se donner une idée des longueurs d'ondes adéquates pour nos gammes de diamètre, un diagramme très utile dit diagramme de Kataura [119] (tracé figure 2.7), est un outil permettant de lier les fréquences des modes de respiration aux diamètres des nanotubes à une longueur d'onde d'excitation donnée. La figure 2.7 présente un diagramme de Kataura calculé avec les paramètres extraits de [182] pour les valeurs des transitions électroniques.

2. Le processus Raman résonant est à l'origine d'une augmentation de l'intensité du signal d'un facteur 10^3 en comparaison avec le cas non-résonant [72].

3. La probabilité de diffusion Raman est plus grande pour les processus résonants et celle par mécanisme Stokes est plus probable que par mécanisme anti-Stokes à température ambiante.

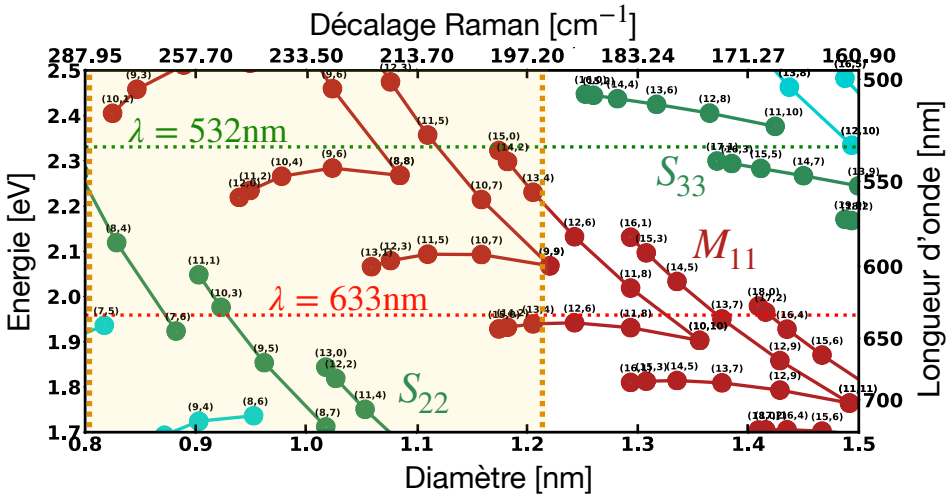

FIGURE 2.7 – Diagramme de Kataura permettant de lier les fréquences des modes RBM des nanotubes correspondant à leur diamètre. On identifie les deux longueurs d'onde λ=633 nm et λ=532 nm qui sont les deux lasers utilisés dans notre étude.

On déduit de l'étude de ce diagramme que pour étudier les nanotubes métalliques (transitions électroniques M_{11}) possédant un diamètre de l'ordre du nanomètre, la longueur d'onde laser adaptée est λ=532 nm. Pour les nanotubes semi-conducteurs, les énergies des transitions électroniques S_{22} se retrouvent dans la gamme d'un laser de longueur d'onde λ= 633 nm.

Les deux signatures dominantes en Raman (*cf* figure 2.8) pour les nanotubes de carbone sont celles dont nous allons discuter : les modes de respiration radiaux (que l'on nommera RBM) aux basses fréquences et les modes tangentiels (que l'on nommera bande G) aux fréquences plus élevées. Ces deux régions sont mises en lumière sur les spectres Raman des nanotubes non triés, métalliques et semi-conducteurs sur la figure 2.8.

Un paramètre déterminant pour la mesure de spectres Raman des nanotubes de carbone est la puissance du laser. En effet, comme nous considérerons des mesures sur des films de nanotubes de carbone (des ensembles) et non des nanotubes isolés, la puissance du laser devra être bien plus faible afin de ne pas chauffer l'échantillon [4]. La position de la bande G sera utilisée comme référence au cours du temps pour témoigner que la puissance choisie pour le laser est optimale. En effet, il a été montré qu'un décalage de la bande G pouvait être induit par un changement de température [183] ou de pression [184]. Ces modes étant sensibles à l'environnement, il est pertinent de les choisir comme référence en pratique pour nous assurer de la stabilité thermique de l'échantillon.

Premièrement, le mode de respiration radiale (RBM) est un mode important pour la caractérisation et l'identification de nanotubes spécifiques. L'importance de ce mode radial provient de la dépendance inverse de sa fréquence avec le diamètre [72, 185, 186], que nous détaillerons par la suite. Les modes RBM correspondent à la vibration cohérente des atomes de carbone dans la direction radiale, comme si le tube « respirait ». Ces modes sont spécifiques aux nanotubes, du fait de leur structure cylindrique, et se produisent

4. Dans le cas des nanotubes uniques, le substrat thermalise ce qui n'est plus le cas pour des tapis de nanotubes.

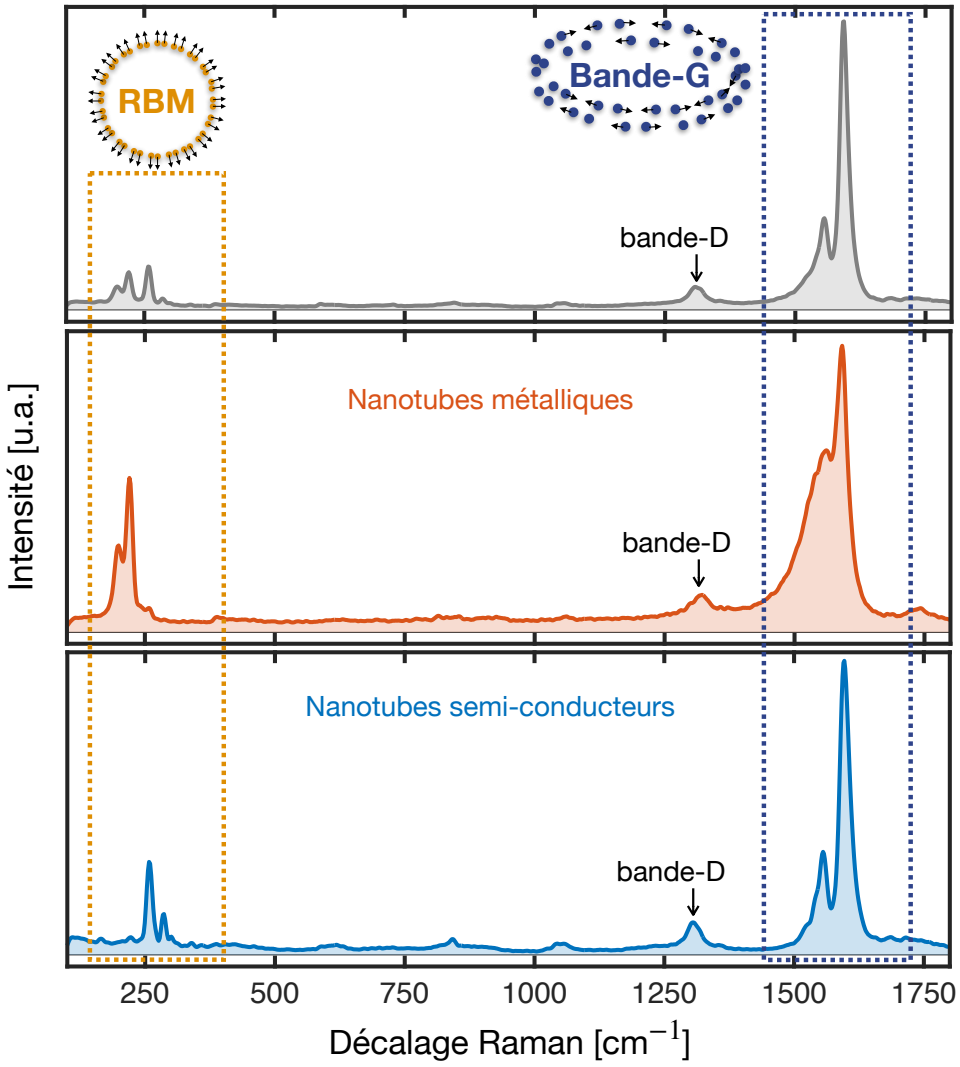

FIGURE 2.8 – Spectres Raman (intensité en unités arbitraires), mesurés avec un laser de longueur d'onde λ= 633 nm, des films de nanotubes de carbone non triés (en haut, courbe grise), triés métalliques (au milieu, courbe rouge) et triés semi-conducteurs (en bas, courbe bleue). La zone encadrée en jaune correspond aux fréquences des modes radiaux de respiration (RBM) et la zone encadrée en bleu aux fréquences des modes tangentiels (bande-G).

entre 120 cm^{-1} et 350 cm^{-1} pour les nanotubes monofeuillets de petit diamètre ([0.7 , 1.2]nm). La figure 2.9 montre les spectres Raman dans les régions des modes RBM [150 , 300] cm^{-1} et des bandes G [1400 , 1700] cm^{-1} pour les nanotubes de carbone avant tri (courbes grises) et après tri (courbes rouges : film de nanotubes métalliques et courbes bleues : films de nanotubes semi-conducteurs).

Pour démontrer la qualité du tri en utilisant les modes RBM visibles sur les spectres Raman, il est nécessaire de tracer les spectres Raman des échantillons avant et après tri (figure 2.9) et d'utiliser au moins deux lasers différents avec des longueurs d'ondes bien distinctes. Tout d'abord, on identifie, de la même manière que ce qui a été fait sur les spectres d'absorbance sur la figure 2.5, les gammes dans lesquelles les pics sont liés aux transitions métalliques (en l'occurrence E_{11}^M) et semi-conductrices (E_{11}^S, E_{22}^S et

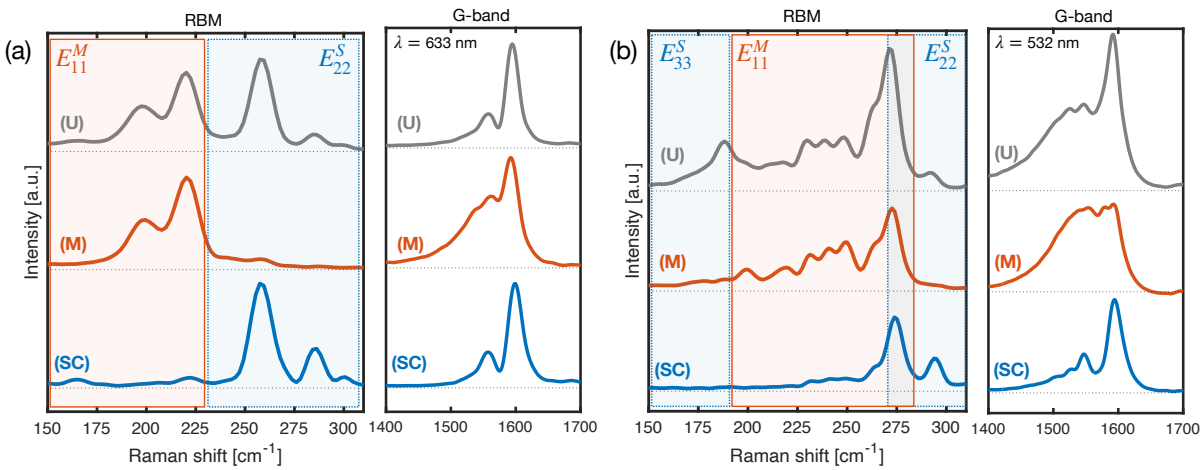

FIGURE 2.9 – Spectres Raman de films de nanotubes (M) métalliques (rouge) et (SC) semi-conducteurs (bleu) comparé avec les (U) non triés (gris) : Modes de respiration (RBM) ([150 , 300] cm^{-1}) et bande G ([1400 , 1700] cm^{-1}). (a) et (b) ont été obtenus respectivement avec un laser de λ=633 nm et λ=532 nm. L'aire délimitée par le rectangle rouge clair correspond à la gamme des transitions métalliques (M_{11}) et l'aire délimitée par le rectangle bleu clair aux gammes des transitions semi-conductrices (S_{22} et/ou S_{33}).

E_{33}^S). On remarque sans ambiguïtés, par exemple figure 2.9-a pour le laser rouge, avant le tri, la présence de 4 pics dont 2 dans la gamme des transitions M_{11} et 2 pics dans la gamme des transitions S_{22}. Après le tri, on note que ces deux pics sont dissociés respectivement dans les deux gammes de transitions attendues. Ceci est une deuxième preuve claire de la qualité du tri.

De plus, un autre élément de preuve, également visible sur la figure 2.9 si l'on regarde les bandes G, atteste de la qualité du tri. La fréquence de la bande G peut être utilisée pour de nombreuses études notamment : distinguer les nanotubes métalliques et semi-conducteurs [187, 188], sonder le transfert de charges. On rappelle que la bande G est liée aux modes de vibrations tangentiels et pour les nanotubes monofeuillets, elle est composée de deux pics (voir figure 2.9). La bande G des nanotubes est scindée en 2 contributions dénotées G^+ et G^-. Ces deux composantes sont associées pour : G^- aux modes TO (étirements des liaisons dans les directions circonférentielles) et G^+ aux modes LO (étirements dans les directions longitudinales). Plus généralement on résumera :

- **Nanotube semi-conducteur et chiral :** G^+ et G^- sont des bandes fines type Lorentziennes. Le mode LO (G^+) est plus intense que le mode TO (G^-).
- **Nanotube semi-conducteur achiral zig-zag :** Une seule composante LO (G^+)
- **Nanotube métallique chiral :** Ecrantage des vibrations du réseau (anomalie de Kohn [189–191]), élargissement de la bande du mode LO qui a un profil asymétrique type Breit-Wigner-Fano (*cf* figure 2.11-b)
- **Nanotube métallique de type zig-zag (n,0) :** Le mode TO n'est pas actif en Raman [192].

- **Nanotube métallique de type chaise (n,n) :** Le mode LO n'est pas actif en Raman [192].

On note que d'après la figure 2.9, pour les deux longueurs d'onde utilisées (λ=633 nm et λ=532 nm), la bande G des nanotubes métalliques présente un caractère métallique dû à la présence de la forme du Breit-Wigner-Fano en dessous de la bande G, ce qui n'est pas le cas pour les films de nanotubes semi-conducteurs. Ceci constitue une troisième preuve de la qualité du tri.

Nous allons désormais regarder de plus près les spectres Raman dans le but d'extraire des informations concernant la distribution de diamètres dans l'échantillon et également l'homogénéité des films de nanotubes de carbone. Les figures 2.10, 2.11 et 2.12 sont les modes radiaux de respiration (*RBM*) et la bande G respectivement des nanotubes non triés, métalliques et semi-conducteurs. Dans un premier temps, nous allons nous intéreresser à la détermination de la distribution de diamètre dans nos échantillons. En effet, bien que les nanotubes soient triés selon s'ils sont possèdent un caractère métallique ou semi-conducteur, les films sont constitués d'un grand nombre de chiralités (et donc de diamètres) différentes. L'objectif de cette première étude sera de borner cette distribution de diamètre notamment en analysant les modes radiaux de respiration (*RBM*) et en utilisant le diagramme de Kataura (figure 2.7).

Les figures 2.10-a, 2.11-a et 2.12-a présentent les modes de respiration des nanotubes de carbone non triés, métalliques et semi-conducteurs obtenus avec deux lasers de longueurs d'onde différentes (λ=532nm en vert et λ=633nm en rouge). Sachant que la loi donnant les fréquences du mode de respiration ω_{RBM} en fonction du diamètre, équation 2.1, est une fonction **monotone**, on peut alors définir les fréquences minimales et maximales mesurées pour chaque laser. On nomme ω_1 et ω_2 respectivement les bornes inférieures et supérieures obtenues avec le laser vert (v) ou rouge (r). Ces valeurs sont reliées au diamètre des nanotubes par la loi suivante [72] dépendante des paramètres α et β déterminés expérimentalement [185, 193–198] ou par calcul *ab-initio* [199] :

$$\omega_{RBM} = \frac{\alpha}{d} + \beta \tag{2.1}$$

Les paramètres α et β ont été mesurés expérimentalement et ont montré des variations selon le diamètre ou l'environnement de la mesure. Ils ont été mesurés pour des nanotubes dispersés dans du SDS [195, 196], déposés sur du quartz [193, 197], suspendus mais également pour des solutions de nanotubes métalliques et semi-conducteurs dispersés dans du SDS [198]. Les valeurs de ces deux paramètres suivant les conditions environnementales des nanotubes et leurs diamètres sont répertoriés notamment dans [200] page 39. Pour notre étude, nous utiliserons les paramètres suivants : α= 217.8 cm^{-1} et β= 15.7 cm^{-1} [182, 197] qui correspondent à des nanotubes déposés sur substrat de quartz. Le tableau 2.1 regroupe les valeurs de ω_1^{v-r} et ω_2^{v-r} pour chaque film de nanotubes (non triés, métalliques et semi-conducteurs) avec les diamètres correspondants.

L'étude des modes radiaux de respiration (tableau 2.1) nous permet de borner la distribution de diamètre à 1.0 $\pm$ 0.3 nm. Ce résultat est cohérent avec ce qui est attendu pour des nanotubes de carbone HiPCo et largement documenté dans la littérature [180].

Maintenant que nous avons discuté de la distribution de diamètres présents dans

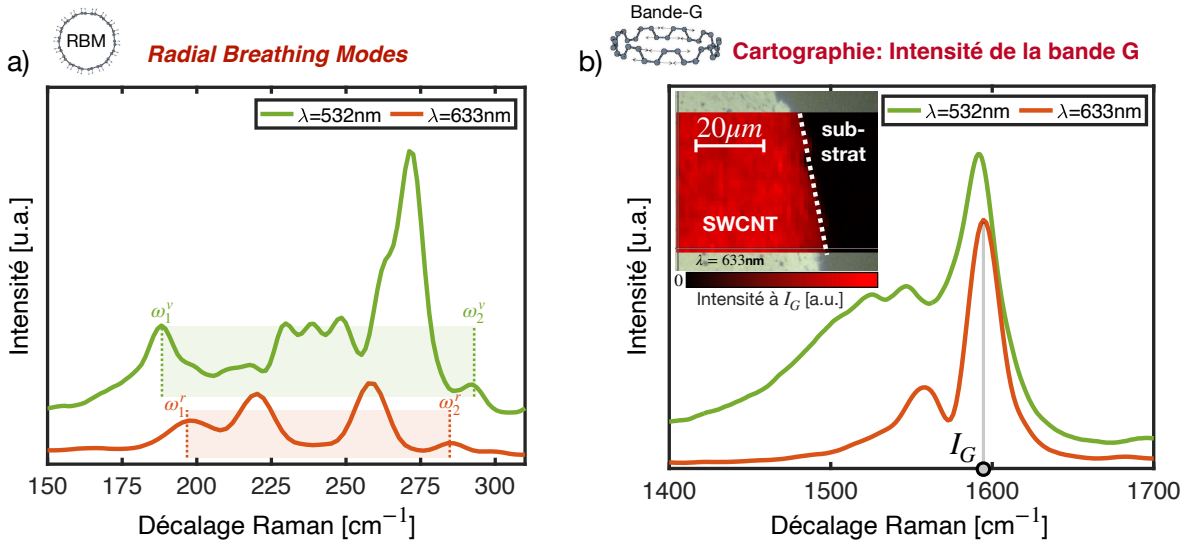

FIGURE 2.10 – a) Modes de respiration (RBM) et bande G mesurés sur le film de nanotubes de carbone non triés comme référence. Les courbes vertes sont obtenues avec un laser de λ=532 nm et les courbes rouges avec un laser de λ=633 nm. L'insert en b) est une cartographie de l'intensité de la bande G à 1590 cm^{-1}, point noté I_G, à la frontière entre le film de nanotubes et le substrat.

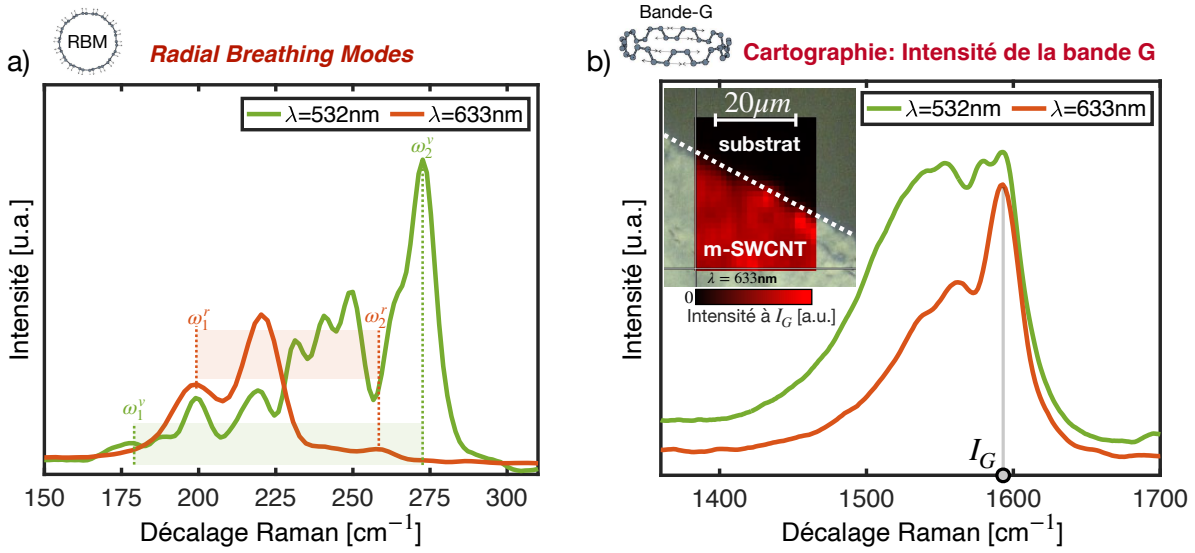

FIGURE 2.11 – a) Modes de respiration (RBM) et bande G mesurés sur le film de nanotubes de carbone triés métalliques. Les courbes vertes sont obtenues avec un laser de λ=532 nm et les courbes rouges avec un laser de λ=633 nm. L'insert en b) est une cartographie de l'intensité de la bande G à 1590 cm^{-1}, point noté I_G, à la frontière entre le film de nanotubes et le substrat.

les différents échantillons, nous allons utiliser les spectres Raman, plus particulièrement la bande G, afin d'analyser l'homogénéité des films de nanotubes de carbone. Pour ce faire, nous présentons sur les figures 2.10-b, 2.11-b et 2.12-b une cartographie de l'intensité de la bande G à divers points du film de nanotubes de carbone. Ces cartographies ont été obtenues avec un laser de longueur d'onde λ=633 nm en polarisation circulaire, en regardant

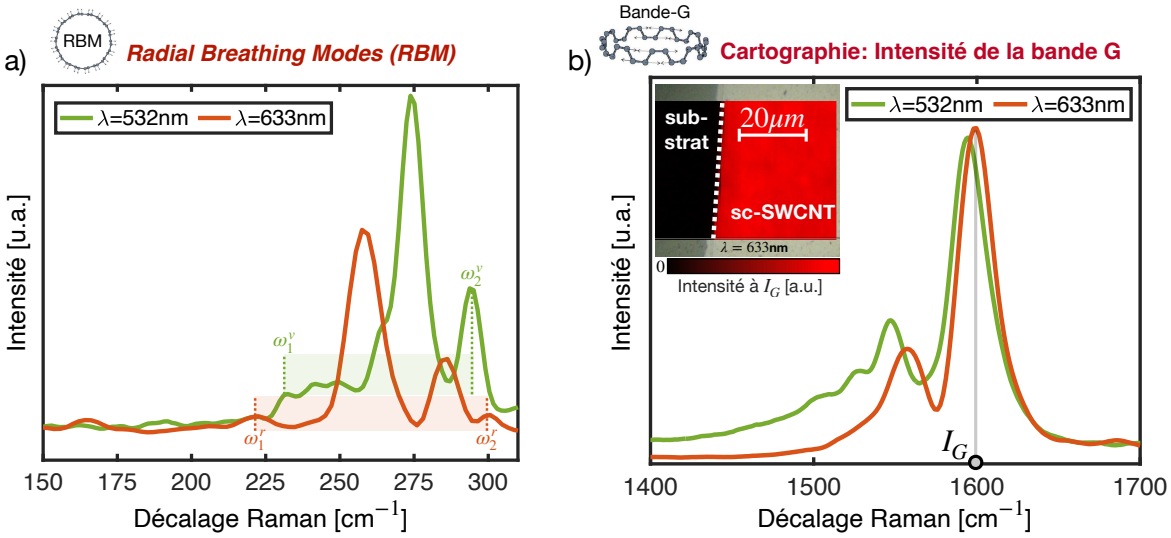

FIGURE 2.12 – a) Modes de respiration (RBM) et bande G mesurés sur le film de nanotubes de carbone triés semi-conducteurs. Les courbes vertes sont obtenues avec un laser de λ=532 nm et les courbes rouges avec un laser de λ=633 nm. L'insert en b) est une cartographie de l'intensité de la bande G à 1590 cm^{-1}, point noté I_G, à la frontière entre le film de nanotubes et le substrat.

	ω_1^v [cm^{-1}], d [nm]	ω_2^v [cm^{-1}], d [nm]	ω_1^r [cm^{-1}], d [nm]	ω_2^r [cm^{-1}], d [nm]	Diamètre [nm]
Nanotubes non triés	≈180, ≈1.3	≈290, ≈0.8	≈190, ≈1.25	≈280, ≈0.8	[0.8,1.3]
Nanotubes métal.	≈180, ≈1.3	≈275, ≈0.8	≈200, ≈1.2	≈260, ≈0.9	[0.8,1.3]
Nanotubes semi-cond.	≈230, ≈1.0	≈290, ≈0.8	≈220, ≈1.05	≈300, ≈0.7	[0.7,1.05]

TABLE 2.1 – Valeurs de ω_{1-2}^{v-r} qui bornent les *RBM* des différents films de nanotubes de carbone et les diamètres correspondants calculés à partir de la loi présentée équation 2.1.

l'intensité en un point I_G (≈1590 cm^{-1} : position du maximum d'intensité de la bande G$^+$) repéré sur les différentes courbes. Cette cartographie témoigne de l'homogénéité du dépôt (ainsi que de l'homogénéité son épaisseur) dans la mesure où l'on n'observe pas de décalage spectral de cette bande en parcourant l'échantillon. Par ailleurs, cette dernière démontre également qu'il n'y a pas de trous ou d'orientation privilégiée des nanotubes de carbone dans le film.

c- Microscopie à force atomique

Dans les sections précédentes nous avons caractérisé le tri des nanotubes de carbone, évalué la distribution des diamètres présents dans les échantillons et également l'homogénéité des films. Un paramètre fondamental, notamment pour l'étude électromagnétique que nous discuterons plus tard dans ce manuscrit, reste à mesurer : l'épaisseur. Pour la déterminer, nous utilisons un AFM (Microscope à Force Atomique) en mode *tapping* (*cf* schéma de principe figure 2.13-d)). Les mesures ont été réalisées à la centrale de technologie en micro et nanoélectronique de l'Université de Montpellier (CTM) - plateforme (Salle blanche et microscopie en champ proche, plateforme technologique) en collaboration avec Michel Ramonda. La mesure de topographie des films de nanotubes de carbone n'est pas évidente car le film peut être facilement endommagé par la pointe et le risque est de récupérer de la matière sur cette dernière, ce qui pourrait aisément fausser les résultats. Pour éviter cela, nous avons mesuré de façon systématique plusieurs "marches" sur le même échantillon afin de confirmer la valeur trouvée.

Les figures 2.13a-b-c présentent les épaisseurs moyennes obtenues sur les trois tapis de nanotubes, à savoir ep = 215 $\pm$ 15 nm pour le film de nanotubes non triés (moyennée sur un rectangle de 10 $\times$ 30 μm), ep = 30 $\pm$ 5 nm (moyennée sur un rectangle de 5 $\times$ 30 μm) pour le film de nanotubes métalliques et ep = 40 $\pm$ 5 nm (moyennée sur un rectangle de 5 $\times$ 30 μm) pour le film de nanotubes semi-conducteurs.

La figure 2.13-e est la topographie au centre d'un film de nanotubes de carbone, mesurée dans ce cas sur le film de nanotubes métalliques. De cette mesure, on peut extraire la rugosité sur une ligne (typiquement la ligne en pointillés bleus). On remarque que la rugosité moyenne R_a calculée est de l'ordre de grandeur du diamètre des nanotubes de carbone, ce qui témoigne de la qualité de la surface des échantillons. De plus, sur la figure 2.13-e on remarque que l'orientation des nanotubes de carbone est aléatoire, on ne distingue pas d'orientation privilégiée (*cf* section 4.2.1). Cette information sera importante pour la suite, notamment lorsque l'on évoquera la modélisation électromagnétique des films de nanotubes de carbone.

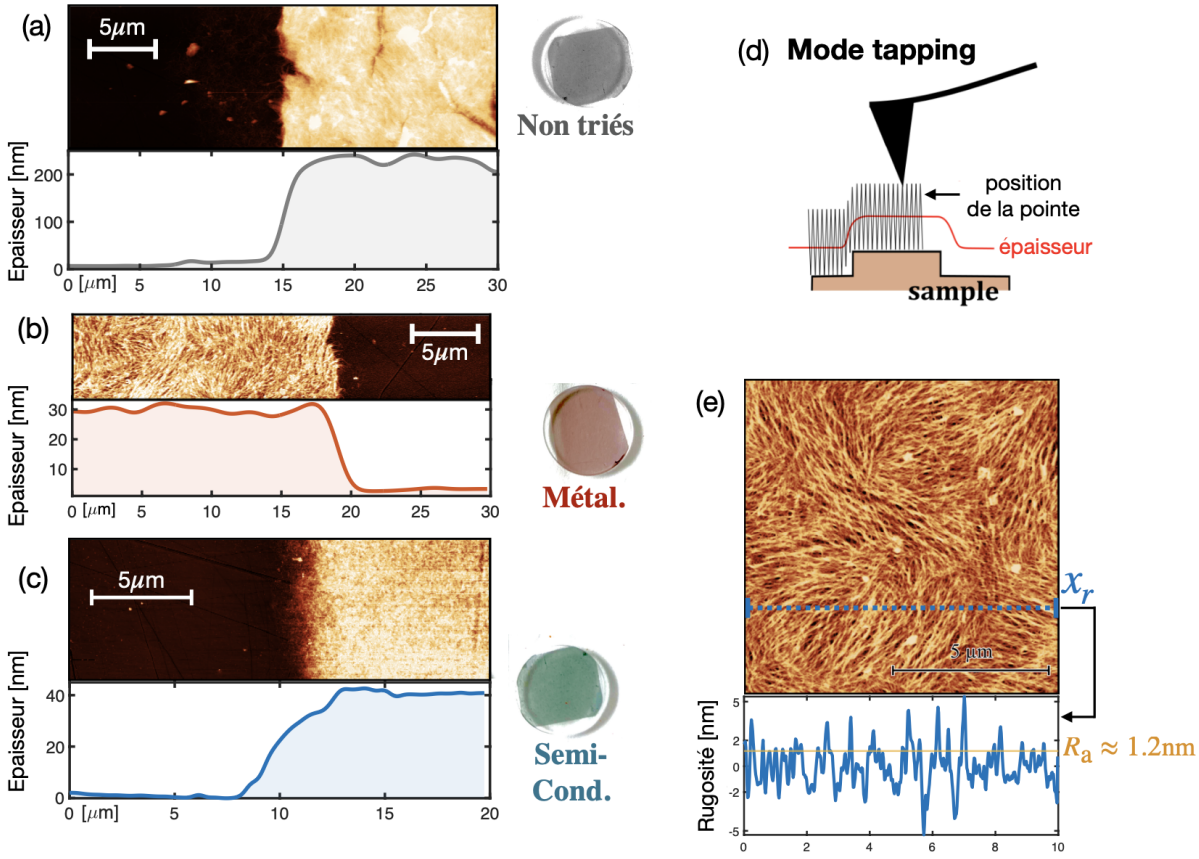

FIGURE 2.13 – Epaisseur des films de nanotubes mesurée par AFM avec a) des nanotubes non triés, b) des nanotubes métalliques et c) des nanotubes semi-conducteurs. L'épaisseur est moyennée sur un rectangle de 5× 10 μm. Les inserts représentent les photographies des échantillons. d) Schéma du mode tapping de l'AFM utilisé pour l'acquisition de la mesure. e) Image AFM du centre de l'échantillon de nanotubes métalliques. La rugosité est mesurée sur une ligne x_r(pointillés bleus) et la rugosité moyenne ($R_{average}$) est notée R_a en [nm].

d- Analyse thermogravimétrique

Comme nous l'avons évoqué au cours de l'exposition du processsus de fabrication des échantillons, la dernière étape consiste à recuire les tapis de nanotubes sous vide poussé (10^{-6} Torr). L'un des arguments évoqué dans la littérature [138] est que cela permet d'éliminer les différentes molécules résiduelles qui doperaient les nanotubes de carbone, comme l'eau et les molécules de tensioactifs (SDS et DOC dans notre cas). Nous avons donc réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG) afin d'estimer les températures auxquelles les composés présents dans nos échantillons auront complètement disparus. L'ATG est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. L'échantillon est placé dans un creuset en matériau inerte, une capsule d'alumine, qui est déposée sur un capteur à l'intérieur d'un four qui peut appliquer des conditions de température et de pression contrôlées (voir figure 2.14-a). Les mesures ont été réalisées sous flux dynamique d'azote afin de s'approcher de la configuration expérimentale du recuit (vide secondaire)

mais il est tout à fait certain que ces conditions ne sont pas reproduites à l'identique. Néanmoins, cette mesure constitue une bonne estimation des températures au dessus desquelles les tensioactifs (DOC et SDS) ne seront plus présents dans l'échantillon.

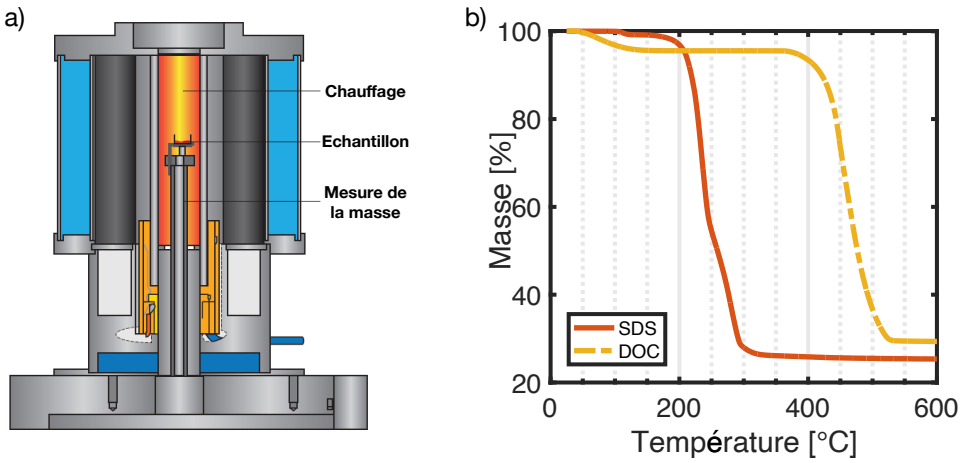

FIGURE 2.14 – a) Schéma du montage pour l'ATG, adapté de [201]. b) Evolution de la masse de Sodium Dodécyl Sulfate en rouge (SDS) et du Sodium Déoxycholate (DOC) en fonction de la température. Les mesures sont réalisées sous flux dynamique d'azote.

Les mesures ont été réalisées sur les poudres de tensioactifs (SDS et DOC), on utilisera un chalumeau entre chaque mesure pour nous assurer que les capsules d'alumine ne contiennent aucuns résidus. Cette technique ne nous permet pas de mesurer la température où les nanotubes commencent à être affectés dans la mesure où elle fonctionne sur le principe de variation de masse (balance). En effet, la masse des nanotubes étant tellement faible, et les nanotubes étant volatiles sous forme de poudre pelucheuse (*NanoIntegris fluffy powder*), leur masse est inférieure à la précision de la balance. Les résultats obtenus sont tracés sur la figure 2.14-b). On conclut de cette étude qu'il faudra exposer les échantillons à une température au minimum égale à 500°C pour être certain de ne plus trouver de tensioactifs dans le film de nanotubes. Par ailleurs, les recuits étant faits sous vide secondaire, il est très fort probable que les températures de combustion des tensioactifs soient plus basses, on considérera alors 500°C comme la limite haute.

2.2 Échantillons

Dans cette dernière section du chapitre dédié à la préparation et à la caractérisation des échantillons, nous allons présenter les échantillons réalisés en rappelant l'ensemble de leurs caractéristiques, et notamment celles dont nous aurons besoin pour l'analyse des spectres de réflectance et de transmittance. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser au choix du substrat, le CaF_2 et notamment à ses propriétés optiques qui seront importantes pour une étude rigoureuse des spectres dans l'infrarouge.

2.2.1 Substrat épais et transparent : CaF_2

Le CaF_2 (Calcium Fluoride)

Comme support pour déposer les films de nanotubes, nous avons choisi de travailler avec un substrat de Calcium Fluoride (fluorure de calcium) CaF_2 (UQG Optics) de 1 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur (figure 2.15-b). C'est un composé inorganique constitué de calcium et de fluor dont la structure est cubique et où chaque atome de calcium est adjacent à 8 atomes de fluor et chaque atome de fluor adjacent à 4 atomes de calcium. [202] On peut voir un schéma de sa structure sur la figure 2.15-a). Nous verrons dans la suite pourquoi les échantillons purs et sans défauts sont fréquemment utilisés en verrerie optique de l'ultraviolet au moyen infrarouge.

Par ailleurs, le CaF_2 étant un matériau connu, on peut trouver sur la base de données optiques *refractiveindex*[5] son indice de réfraction complexe $\tilde{N}$. Différentes sources donnent sa partie réelle et sa partie imaginaire. Une partie de notre travail a été de comparer les différentes prédictions pour les propriétés optiques du CaF_2, nous allons détailler les différences trouvées dans la littérature. De plus, nous discuterons l'influence de ces différences sur nos mesures dans la section dédiée à l'analyse de l'effet du substrat.

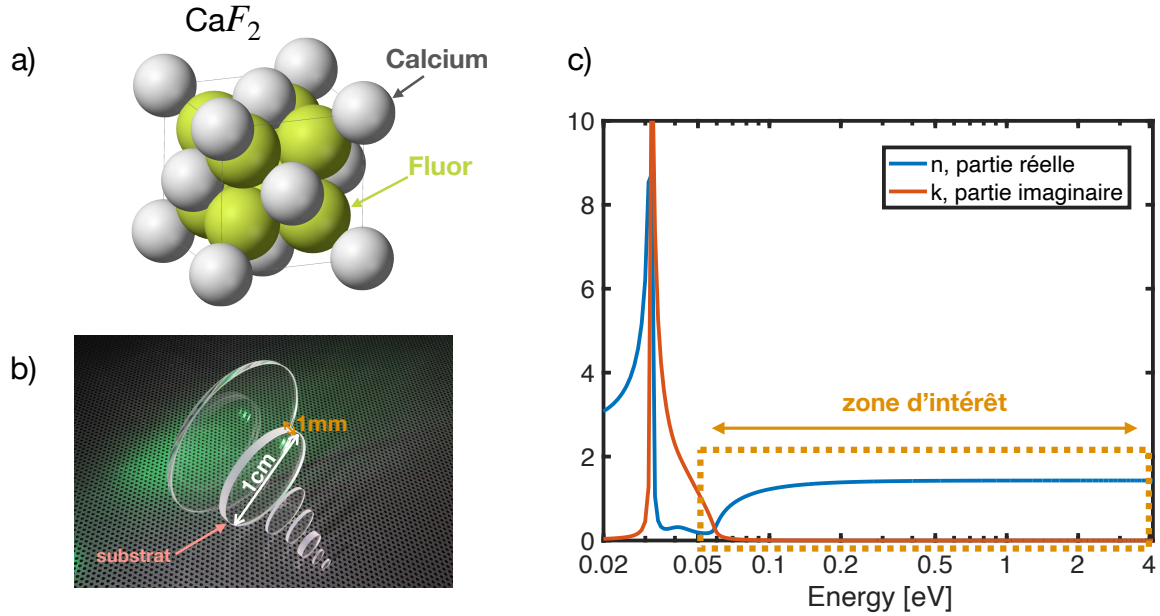

FIGURE 2.15 – a) Structure du CaF_2. Les boules blanches / grises correspondent aux atomes de Calcium et les boules vertes aux atomes de Fluor. b) Image du substrat de CaF_2 adaptée du site internet du fabricant (**uqgoptics**). La fenêtre optique mesure 1cm de diamètre et 1mm d'épaisseur. c) Indice de réfraction du CaF_2 sur une large gamme spectrale. La partie réelle n est la courbe bleue et la partie imaginaire k, la courbe rouge.

5. https ://refractiveindex.info

Deux modèles de constante diélectrique

Dans la littérature, il existe 2 modèles principaux pour décrire l'indice de réfraction complexe du CaF_2. Le premier [203], est un modèle analytique type modèle de Lorentz publié par Kaiser *et al.* (validé par une confrontation avec des mesures expérimentales) donné par la constante diélectrique relative complexe $\tilde{\varepsilon}$:

$$\tilde{\varepsilon}(\sigma) = \varepsilon_\infty + \sum_j \rho_j \frac{1}{1 - (\frac{\sigma}{\sigma_j})^2 - i\gamma_j(\frac{\sigma}{\sigma_j})} \tag{2.2}$$

σ est le nombre d'onde (en cm^{-1}), γ_j est le coefficient d'amortissement de la transition j (en cm^{-1}), ρ_j est la force d'oscillateur de la transition j et σ_j est la fréquence de résonance (en cm^{-1}) de la transition j, la résonance impliquée est un mode de vibration transverse.

Les valeurs de ces paramètres sont rassemblées dans le tableau 2.2 et ce modèle sera dénommé modèle de *Kaiser*.

j	$\sigma_j(cm^{-1})$	$\gamma_j(cm^{-1})$	ρ_j
1	257	0.018	4.2
2	328	0.35	0.4

TABLE 2.2 – Paramètres du modèle dit de "*Kaiser*" pour le CaF_2 [203]

L'indice de réfraction présenté figure 2.15-c est issu de l'équation 2.2. Un autre modèle [204] pour décrire l'indice de réfraction complexe existe sous la forme d'un modèle analytique plus complexe prenant en compte des effets de relaxation à plusieurs phonons. Cette description tient compte de l'anharmonicité du réseau conduisant à des effets non-linéaires où la transition optique peut s'accompagner de l'émission de plusieurs phonons à de fréquences différentes. En effet, l'amortissement γ_j du modèle classique n'est plus une simple constante mais dépend fortement de la fréquence à cause des interactions multiphonons. L'effet de cette interaction multiphonons peut être prise en compte via un modèle avancé [205] où le terme d'amortissement est remplacé par une fonction $P_j(\omega)$ consistant en une série de pics reproduits par des fonctions gaussiennes. L'ajout de nombreux paramètres à déterminer complique l'approche, l'objectif étant de garder le minimum de paramètres à ajuster qui seront déterminés grâce aux mesures expérimentales de réflectivité [204].

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \Omega_j^2}{\Omega_j^2 - \omega^2 - 2\Omega_j P_j(\omega)} \tag{2.3}$$

Avec $P_j(\omega)$ fonction de ω :

$$P_j(\omega) = \sum_n \tilde{g}_{n,j}(\omega) \tag{2.4}$$

$\tilde{g}_{n,j}(\omega)$ est défini par :

$$\tilde{g}_{n,j}(\omega) = \frac{2A_{n,j}}{\sqrt{\pi}}[D(\frac{2\sqrt{\ln(2)}(\omega+\omega^0_{n,j})}{\gamma_{n,j}}) - D(\frac{2\sqrt{\ln(2)}(\omega-\omega^0_{n,j})}{\gamma_{n,j}})]+ \tag{2.5}$$

$$iA_{n,j}\exp\left\{-\frac{4\ln(2)(\omega-\omega^0_{n,j})^2}{\gamma^2_{n,j}}\right\} - iA_{n,j}\exp\left\{-\frac{4\ln(2)(\omega+\omega^0_{n,j})^2}{\gamma^2_{n,j}}\right\} \tag{2.6}$$

$A_{n,j}$, $\omega^0_{n,j}$ and $\gamma_{n,j}$ sont respectivement l'amplitude, la position et le terme d'amortissement des gaussiennes et D(x) est l'intégrale de Dawson donnée par :

$$D(x) = \exp\{-x^2\}\int_0^x \exp\{t^2\}dt \tag{2.7}$$

Les valeurs des différents paramètres sont donnés dans le tableau 2.3 à température ambiante. Ce modèle sera dénommé modèle de *Echegut*.

	j=1	j=2	j=3	j=4	j=5	j=6
$A_{1,j}(\mathrm{cm}^{-1})$	9.83	8.65	11.145	2.33	12.95	9.94
$\omega_{1,j}(\mathrm{cm}^{-1})$	54.67	332.74	370.78	413.56	448.59	640.11
$\gamma_{1,j}(\mathrm{cm}^{-1})$	260.19	31.34	58.39	18.61	104.74	483.71

TABLE 2.3 – Paramètres du modèle semi-classique utilisés pour ajuster les spectres infrarouges du CaF_2 à température ambiante [204].

Nous allons désormais comparer les prédictions de ces deux modèles en dénommant respectivement les données de la façon suivante :

- **Modèle de Kaiser** : Modèle analytique type Lorentz : paramètres donnés dans le tableau 2.2 [203]
- **Modèle de Echegut** : Modèle dit *semi*-quantique : paramètres donnés dans le tableau 2.3 [204]

La figure 2.16 présente la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe prédit par les deux modèles (Kaiser et Echegut) décrits précédemment. On remarque que pour des énergies supérieures à 0.1 eV, les indices de réfraction sont égaux, ce qui est satisfaisant sachant que ceci sera notre gamme d'intérêt pour étudier les propriétés optiques des nanotubes de carbone. En revanche, si l'on regarde la partie imaginaire, on remarque des différences (très faibles mais mises en lumière par l'échelle logarithmique sur les ordonnées) dans cette gamme. Par ailleurs, les parties imaginaires de l'indice de réfraction prédites par les deux modèles ne tendent pas vers 0 avec la même tendance dans le moyen infrarouge. Nous étudierons l'impact de cette différence dans la section dédiée à l'étude de l'effet du substrat. Enfin, dans le but de voir quel modèle décrit le mieux notre échantillon, nous allons comparer les prédictions de ces deux modèles pour la transmittance d'une lame de CaF_2 avec les mesures expérimentales.

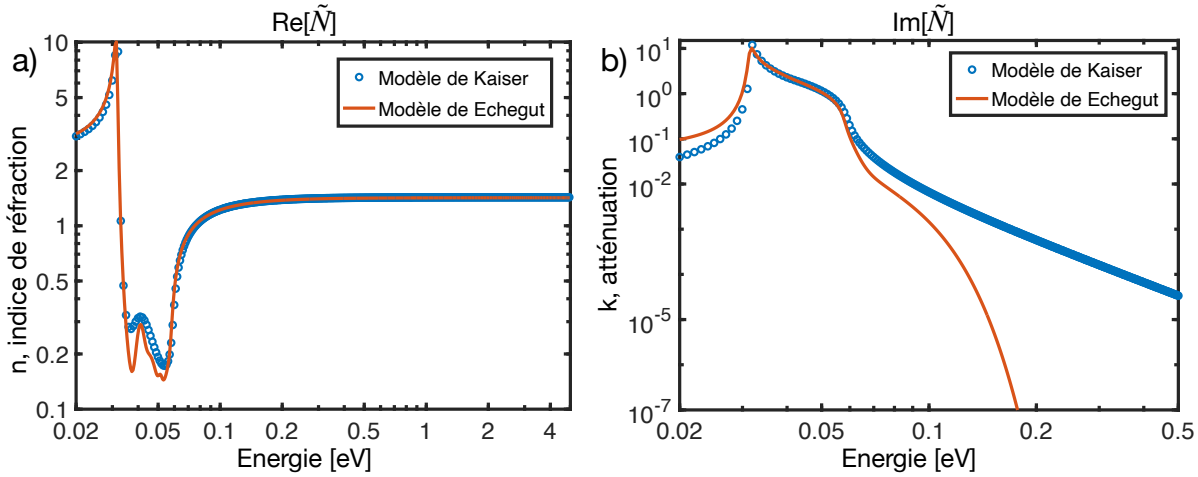

FIGURE 2.16 – Comparaison des deux prédictions par les modèles de Kaiser et Echegut pour l'indice de réfraction complexe du CaF_2 avec a) partie réelle (n) et b) partie imaginaire (k).

Comparaison modèles / mesures expérimentales : spectres de transmittance

On trace la transmittance d'une lame de CaF_2 de 1 millimètre d'épaisseur sur la figure 2.17. Sur cette dernière, on compare les prédictions des deux modèles précédemment décrits pour les spectres de transmittance calculés à partir des indices de réfraction complexes avec une mesure expérimentale réalisée dans l'infrarouge. La transmittance a été calculée via la méthode des matrices de transfert en lumière incohérente (que nous détaillerons plus loin dans ce manuscrit) pour les prédictions théoriques. En ce qui concerne le spectre expérimental, il a été mesuré avec un spectromètre à transformée de Fourier. Nous reviendrons sur ces mesures dans la section dédiée aux mesures de spectres de réflectance et de transmittance. Néanmoins, si on analyse la figure 2.17, on remarque que les prédictions issues du modèle d'Echegut se superposent très bien à la courbe expérimentale. En revanche, on note que la prédiction du modèle d'indice de réfraction de Kaiser est radicalement différente de la courbe expérimentale. Or, si on revient sur les comparaisons entre les deux modèles en regardant l'indice de réfraction dans cette gamme (*cf* figure 2.16), on se rend compte que bien que les différences paraissent très faibles entre les deux modèles (partie imaginaire), elles sont à l'origine d'une modification significative du spectre de transmittance dans le moyen infrarouge.

De plus, on remarque en regardant l'indice de réfraction du CaF_2 une très forte singularité dans l'infrarouge lointain (autour de 40 μm soit 0.03 eV). Cette singularité est reportée dans la littérature sous le nom de bande de Reststrahlen [6] [206] et a notamment été observée dans le BaF_2 [207]. Ce phénomène engendre une très forte augmentation de la réflectance (inhabituelle pour des matériaux diélectriques), voire une réflexion totale dans cette bande, dans le moyen infrarouge pour certains cristaux polaires proches des

6. L'effet Reststrahlen («rayons résiduels» en allemand) est un phénomène de réflectance, suite auquel un rayonnement électromagnétique, dans une bande étroite d'énergie (bande de Reststrahlen), ne peut pas se propager dans un milieu donné en raison d'un changement d'indice de réfraction qui survient simultanément à une bande d'absorption spécifique du matériau.

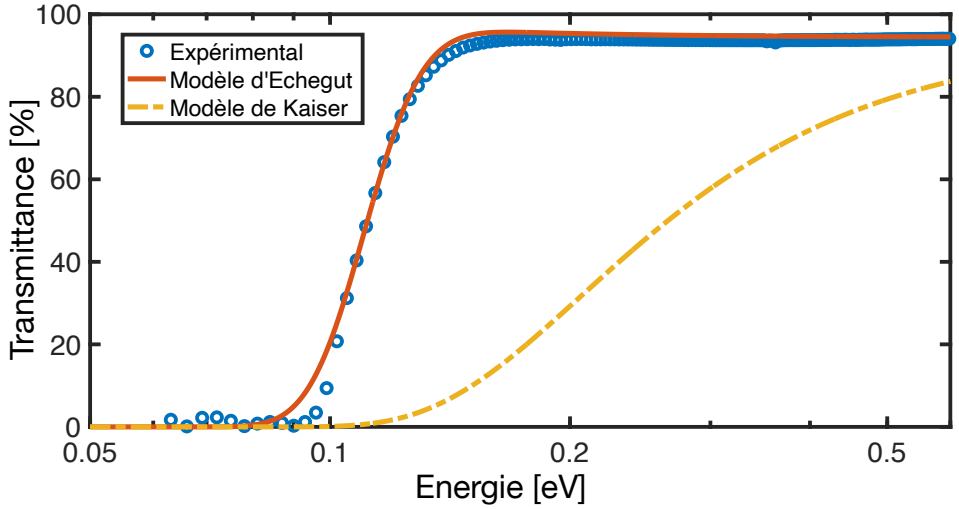

FIGURE 2.17 – Transmittance [%] d'une lame de CaF_2 de 1 mm d'épaisseur dans le moyen infrarouge. Les cercles bleus correspondent à la mesure expérimentale et les traits aux prédictions théoriques des deux modèles (Kaiser en pointillés jaunes et Echegut en trait plein rouge).

résonances de phonons optiques [7]. De ce fait, notre gamme d'intérêt se limitera à [0.05,4] eV pour ne pas être désavantagé par la forte contribution du substrat dans l'infrarouge lointain. En revanche, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, étant donné que les relations de Kramers-Kronig nécessitent une mesure large gamme spectrale nous mesurerons cette résonance du substrat dans l'infrarouge lointain mais ne présenterons les résultats uniquement dans la gamme d'intérêt présenté figure 2.18).

Bilan

Nous avons vu que ce substrat présentait un avantage intéressant du l'ultraviolet au moyen infrarouge (début de l'infrarouge lointain), plus généralement pour des énergies inférieures à 0.05 eV. En effet, la partie réelle de l'indice de réfraction est constante et la partie imaginaire très faible de l'ultraviolet au moyen infrarouge. Ce matériau est alors *quasi*-transparent sur une bonne partie de la gamme d'intérêt (voir figure 2.18). Le substrat transmet sur une fenêtre allant d'une longueur d'onde de 130 nm à 10 μm (0.12 eV). Pour des longueurs d'ondes supérieures à 10 μm, la transmission est nulle. La réflectance prévue par le fabricant est de 5.4 % à 5 μm, ce qui suggère que la face arrière du substrat pourra avoir une contribution dans le moyen-infrarouge et que pour une étude très rigoureuse, le substrat ne pourra pas être considéré comme semi-infini (réflectance autour de 3 % pour un milieu semi-infini - voir figure 2.18). Nous verrons dans la section 3.2.3 comment traiter la réflectance afin de nous affranchir de la contribution de la face arrière.

7. L'influence de l'épaisseur du matériau sur ce phénomène a été très récemment étudiée sur du hBN puisqu'il était principalement connu dans le bulk. [208]

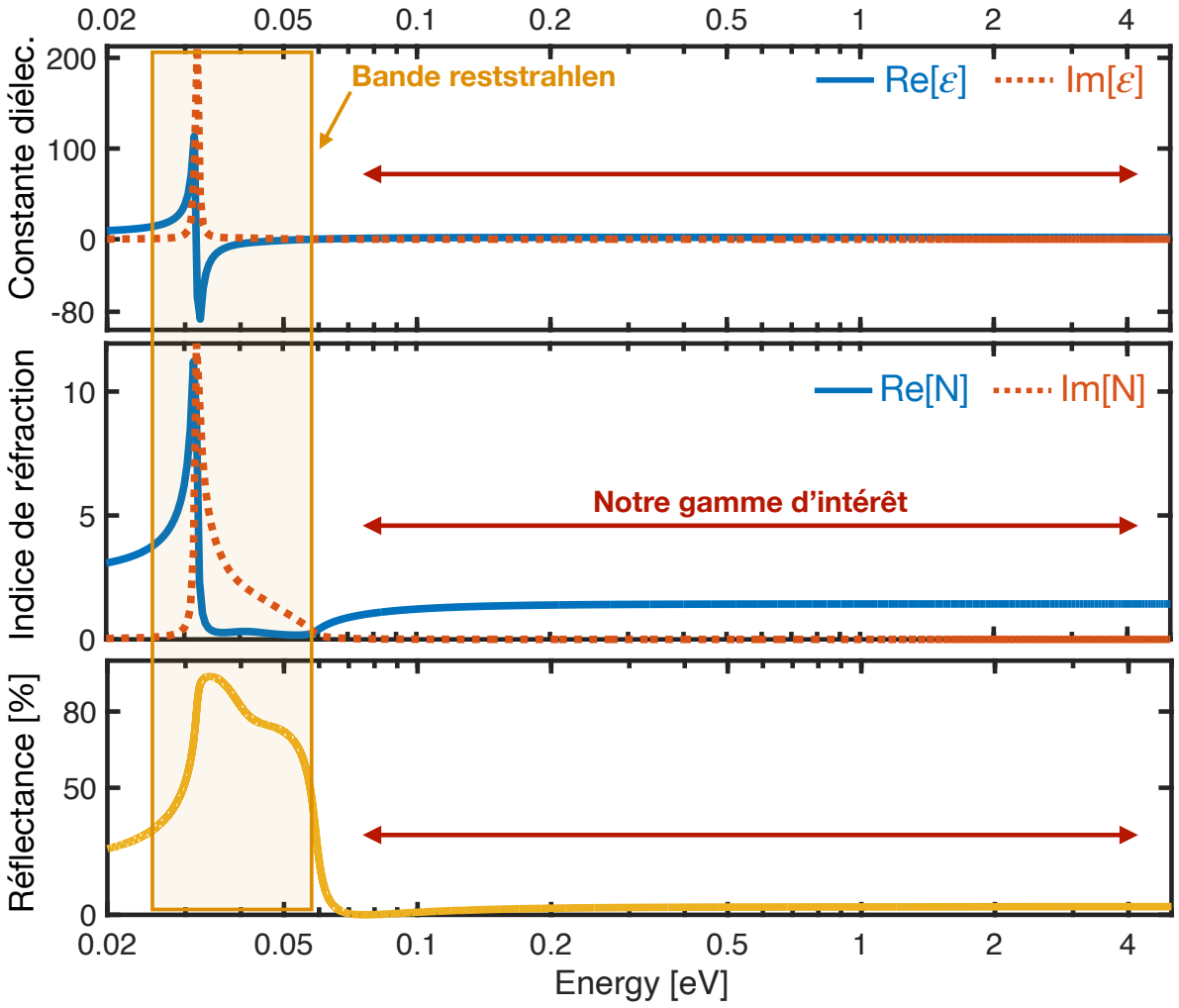

FIGURE 2.18 – En haut : Constante diélectrique complexe du CaF_2 avec en bleu la partie réelle et en pointillés rouge la partie imaginaire. Au milieu : Indice de réfraction complexe du CaF_2 avec en bleu la partie réelle et en pointillés rouge la partie imaginaire. En bas : Réflectance du CaF_2 considéré comme semi-infini. La zone encadrée en jaune correspond à la bande de Reststrahlen et la flèche rouge indique la gamme d'intérêt de notre étude.

2.2.2 Sommaire des échantillons préparés

Dans cette partie, nous allons résumer brièvement la géométrie et les différents échantillons qui ont été fabriqués pour la suite de l'étude des propriétés optiques des nanotubes de carbone triés métalliques et semi-conducteurs. La géométrie et la composition de nos différents échantillons sont résumés sur la figure 2.19. On rappelle que l'échantillon de nanotubes non triés est la solution initiale ayant engendré les solutions triés métalliques et semi-conductrices présentées sous forme de films sur la figure 2.19.

Dans le chapitre suivant nous allons détailler la méthode nous permettant de déterminer les propriétés optiques de matériaux. Nous présenterons la méthode théorique, les résultats et vérifications numériques nous permettant d'extraire rigoureusement la constante diélectrique de nos films de nanotubes. Nous expliquerons également la méthode expérimentale qui nous a permis d'accéder aux paramètres d'intérêt.

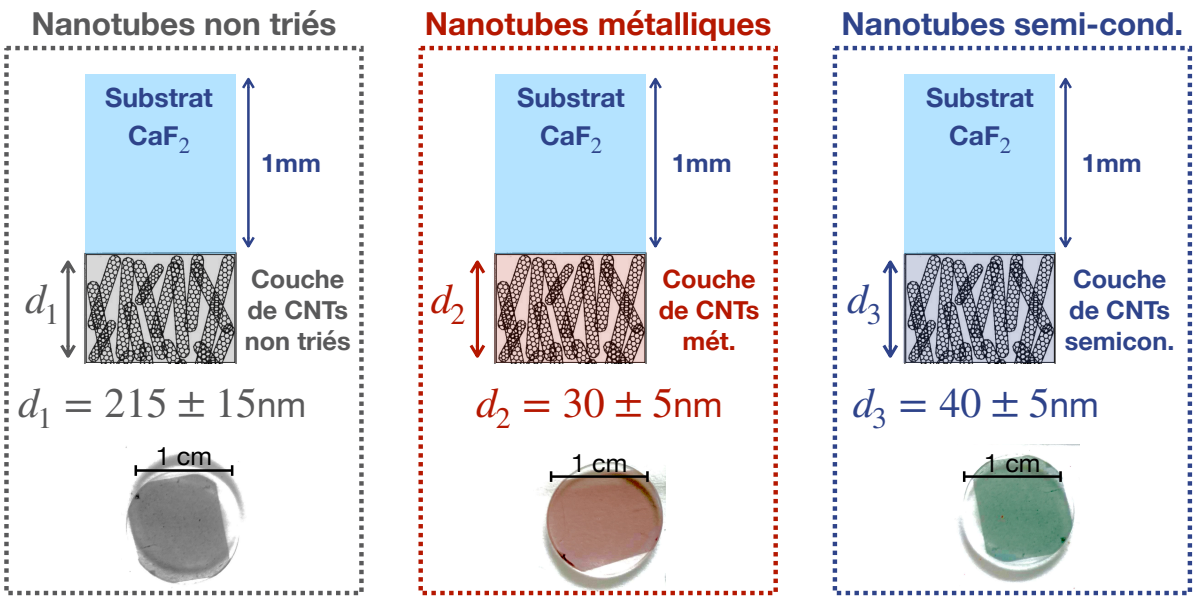

FIGURE 2.19 – A gauche : notre échantillon de nanotubes de carbone avant les étapes de tri, déposés sur un substrat de CaF_2. Au milieu : notre échantillon de nanotubes métalliques, déposés sur un substrat de CaF_2. A gauche : notre échantillon de nanotubes semi-conducteurs, déposés sur un substrat de CaF_2.

Chapitre 3

Détermination des propriétés optiques

Dans ce chapitre, nous allons exposer la méthode mise en place pour extraire l'indice de réfraction complexe de la couche de nanotubes de carbone dont la fabrication et la caractérisation ont été exposées au chapitre précédent. Ce chapitre est divisé en deux parties :

- Partie A : *Aspects théoriques et implémentation numérique*
- Partie B : *Méthode expérimentale*

Dans un premier temps, nous commencerons par discuter de l'indice de réfraction complexe et nous verrons à quelles autres grandeurs ce dernier est lié. L'objectif de cette étude sera de démontrer le lien entre la grandeur que l'on souhaite connaître (indice de réfraction ou constante diélectrique complexe) avec une grandeur mesurable expérimentalement qui nous servira de base pour notre analyse. Cette grandeur mesurable est la réflectance *via* les coefficients de Fresnel à plusieurs interfaces qui seront discutés. La géométrie des échantillons nous mènera à la description d'une méthode de calculs de spectres de réflectance et de transmittance pour des systèmes à interfaces multiples, la méthode des matrices de transfert. Nous verrons que cette dernière peut-être adaptée pour tenir compte du caractère incohérent de la lumière incidente, en adéquation avec la géométrie de l'échantillon considéré. Ceci nous permettra de traiter la problématique liée à l'usage d'un substrat épais et transparent. Enfin, nous verrons que le lien existant entre le coefficient de Fresnel complexe et la grandeur mesurable qu'est la réflectance est assuré par une relation de Kramers-Kronig. De ce fait, la fin de cette partie dédiée aux *Aspects théoriques et implémentation numérique* sera consacrée aux relations de Kramers-Kronig pour l'optique et à la précision de leur implémentation numérique.

Dans la seconde partie dédiée à la *méthode expérimentale*, nous détaillerons la méthode de mesure des spectres de réflectance et de transmittance de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. De manière à couvrir l'ensemble de cette vaste gamme spectrale, nous exposerons les dispositifs expérimentaux employés entre autres un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (communément abbrévié *FTIR*).

A - Aspects théoriques et implémentation numérique

3.1 Réflexion et transmission de la lumière

La réflexion et la transmission de la lumière sont déterminées par les indices de réfraction complexes (constantes diélectriques complexes) des milieux en question. Dans cette section, nous décrirons les principes de base de la réflexion et de la transmission de la lumière, y compris les équations de Fresnel. De plus, nous présenterons également les interférences optiques dans les structures comprenant des couches minces et des multicouches car nous verrons que cela aura une importance certaine dans l'analyse des spectres de réflectance des échantillons à étudier. Nous évoquerons également la mise en place d'un code de calcul de spectres via la méthode des matrices de transfert en lumière cohérente et incohérente.

Cette section vise à présenter les concepts théoriques qui constitueront les fondements de la méthode d'extraction de données optiques d'un matériau, en l'occurrence, l'indice de réfraction complexe. Les propriétés optiques d'un milieu sont généralement obtenues par des mesures (spectroscopiques par exemple) telles que la réflectance ou la transmittance dépendantes de la longueur d'onde. Cependant, des mesures de constantes optiques ou des mesures de variations de l'indice de réfraction avec la longueur d'onde ne sont pas toujours réalisables. Lorsque l'on étudie les propriétés d'un matériau il est essentiel d'avoir tous les outils en main afin de pouvoir extraire le maximum d'informations des mesures expérimentales. Afin d'extraire l'indice de réfraction complexe $\tilde{N}(\omega)$ (où $\tilde{N}(\omega) = n(\omega) + \mathrm{i}k(\omega)$), nous réaliserons des mesures de réflectance et de transmittance. L'objectif a été de mettre en place une procédure de mesure des paramètres optiques qui soit fiable. A partir d'une seule mesure de réflectance $\mathrm{R}(\omega)$ nous allons déterminer deux inconnues que sont la partie réelle $n(\omega)$ et la partie imaginaire $k(\omega)$ de l'indice de réfraction complexe.

3.1.1 Fonctions de réponse optique

Tout d'abord, nous allons consacrer le début de ce chapitre au rappel de ce qu'est la signification physique de la constante diélectrique dont nous avons pu voir des expressions analytiques dans la section 1.2.3 dédiée au modèle de Drude et Lorentz. Dans la suite de ce manuscrit nous allons discuter de l'indice de réfraction complexe et/ou de la constante diélectrique complexe.

Les interactions entre la lumière et la matière jouent un rôle crucial en science et en technologie. L'émission et l'absorption de la lumière constituent la base de nom-

breuses technologies incluant les lasers, diodes électroluminescentes, photodiodes, cellules solaires, etc. Ces interactions lumière-matière sont fondamentalement de l'électrodynamique quantique et peuvent être décrites comme des transitions quantiques par des électrons, accompagnées de l'émission, d'absorption ou de diffusion de *quanta* du champ électromagnétique dans le vide (photons). Cette théorie qui décrit les interactions entre les électrons et les photons a été formulée par *P. Dirac* [209] en 1927 et reformulée par *E. Fermi* [210] en 1932.

Équations de Maxwell

Traditionnellement, cette description a été suffisante pour décrire les *quanta* électromagnétiques comme composés d'ondes planes se déplaçant à la vitesse de la lumière et de longueur d'onde beaucoup plus grande que que la longueur typique des fonctions d'onde électroniques dans les atomes [211]. Dans le cadre de cette thèse, la sonde électromagnétique varie de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain, soit des longueurs d'onde comprises dans l'intervalle [0.3-62] μm, beaucoup plus grandes que les paramètres nanométriques des objets étudiés. Nous pouvons alors définir des fonctions de réponse optique pour décrire le comportement électromagnétique de ces matériaux. Ces dernières peuvent être définies à partir des équations de Maxwell en l'absence de charges ou de sources de courant :

$$\vec{\nabla}\times\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \qquad \vec{\nabla}\times\vec{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c}\vec{J} \tag{3.1}$$

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{D} = 0 \qquad \vec{\nabla}\cdot\vec{B} = 0 \tag{3.2}$$

avec $\vec{J}$ la densité de courant induit par le champ électromagnétique, $\vec{D}$ est le vecteur déplacement électrique relié au champ électrique $\vec{E}$ et la polarisabilité électrique $\vec{P}$:

$$\vec{D} = \varepsilon_0\vec{E} + 4\pi\vec{P} \tag{3.3}$$

Le milieu est supposé non magnétique ($\vec{B}$=$\vec{H}$). $\vec{P}$ et $\vec{J}$ sont les effets produits dans le matériau par le rayonnement incident et dépendent alors de sa réponse optique. Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, ces deux quantités sont proportionnelles au champ électromagnétique selon les relations :

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}\vec{E} \qquad \vec{J} = \tilde{\sigma}\vec{E} \tag{3.4}$$

avec $\tilde{\alpha}$ et $\tilde{\sigma}$ respectivement la polarisabilité et la conductivité du milieu. Si l'on reprend l'équation 3.3, on peut réécrire :

$$\vec{D} = (\varepsilon_0 + 4\pi\tilde{\alpha})\vec{E} = \tilde{\varepsilon}\vec{E} \tag{3.5}$$

où $\tilde{\varepsilon}$ est la constante diélectrique complexe. Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par les fonctions de réponse optique que sont l'indice de réfraction

complexe $\tilde{N}(\omega)$, la constante diélectrique $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ et la conductivité $\tilde{\sigma}(\omega)$. Ces trois fonctions complexes sont équivalentes et décrivent toutes les propriétés optiques d'un matériau. Elles sont reliées par les équations suivantes :

$$\tilde{N}(\omega) = \sqrt{\tilde{\varepsilon}} \tag{3.6}$$

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_\infty + i\frac{4\pi}{\omega}\tilde{\sigma}(\omega) \tag{3.7}$$

où ε_∞ est la contribution à la constante diélectrique à haute fréquence.

Indice de réfraction

En optique, l'indice de réfraction d'un milieu est un nombre sans dimensions qui donne une information sur le comportement et notamment la propagation de la lumière à travers celui-ci. Cette grandeur est dépendante de divers paramètres comme la température et la fréquence. L'indice de réfraction est une grandeur complexe dans un milieu absorbant avec la partie imaginaire qui est associée à l'atténuation (extinction) de l'onde électromagnétique. Il existe pléthore de façons d'écrire l'indice de réfraction complexe dont l'une d'elle, qui est celle que nous utiliserons, est la suivante [1] : $\tilde{N} = n + i\,k$, avec n la partie réelle (indice de réfraction) et k la partie imaginaire (atténuation).

La partie réelle est souvent définie comme le rapport de la vitesse de la lumière dans l'espace libre avec la vitesse de la phase dans le milieu. Cette définition est souvent à l'origine de malentendus associés au fait que rien ne pourrait aller plus vite que la lumière et donc que cette valeur ne peut être inférieure à 1. Or, il n'en est rien et n peut prendre n'importe quelles valeurs et notamment 0, cette vitesse de phase n'étant pas soumise aux limites imposées par la relativité restreinte [212]. Pour définir l'indice de réfraction, nous nous contenterons de voir cette grandeur comme étant une fonction de réponse, ou simplement étant liée à des fonctions de réponse comme la permittivité et la perméabilité. C'est une manifestation macroscopique de la réponse microscopique de la matière à une force motrice périodique [212]. Ces quantités (constantes diélectriques et indices de réfraction) sont couramment appelées constantes optiques. Néanmoins, elles n'ont rien de constantes et dépendent fortement de la longueur d'onde.

La partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe k est associée à l'atténuation de l'onde électromagnétique. Il est intéressant pour bien le comprendre de l'exprimer en fonction du coefficient d'absorption α, de la longueur d'onde λ :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{3.8}$$

L'inverse de cette grandeur est la profondeur de pénétration du rayonnement $\delta \propto 1 \,/\, k$, c'est à dire la distance parcourue par l'onde dans un milieu avant d'être diminuée d'un facteur e comme schématisé sur la figure 3.1. Pour avoir une idée, pour k égal à 0.01, cette distance est de l'ordre de 5 mètres dans le visible.

1. Une autre convention existe : $\tilde{N} = n$ - $i\,k$ mais nous ne l'utiliserons jamais dans ce manuscrit.

Le coefficient d'absorption α est communément employé dans le cadre de la loi de (Boguer-) Beer–Lambert. Cette dernière, bien connue, lie l'absorbance à la transmittance par une relation logarithmique. Les limitations de l'usage de la loi de Beer-Lambert, intensément utilisée notamment par les spectroscopistes et dont les conditions d'application n'ont pas systématiquement été clarifiées, ont été largement discutées par *T. Mayerhöfer et J. Popp* dans plusieurs articles [213–215]. De façon générale, le travail des auteurs a consisté à quantifier les erreurs introduites par l'usage de cette approximation, erreurs qui peuvent être très significatives [213], notamment lorsque l'objectif est de reconstruire l'indice de réfraction complexe à partir de la mesure d'absorbance. Pour résumer, nous pouvons citer un passage de [216] par *Bohren et Huffman* «...if quantitative data are to be extracted from transmission measurements, some care must be taken. It takes little experimental ability to insert a sample into a spectrophotometer and press the scan button. Some kind of spectrum will dutifully emerge from the instrument. But it is an entirely different matter to extract from such spectra accurate numerical values for n and k.»

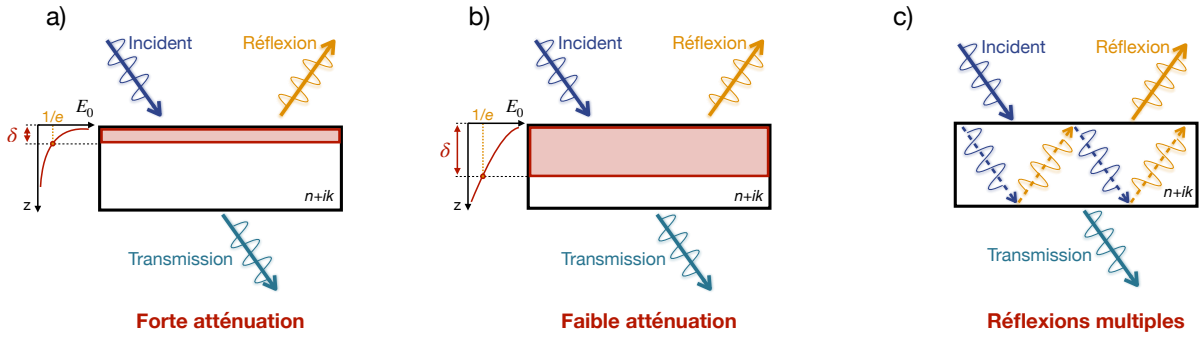

FIGURE 3.1 – Représentation schématique de la profondeur de pénétration du rayonnement δ dans le cas a) d'une forte atténuation et b) d'une faible atténuation. c) Réflexions multiples.

Nous verrons que l'étude de l'atténuation de l'onde électromagnétique dans un matériau nous a motivé à considérer l'influence de la face arrière du substrat dans l'expérience de réflectance. En effet, nous avons discuté dans le chapitre précédent de l'indice de réfraction du substrat et de son caractère *quasi*-transparent dans le visible au vu de la très faible valeur de la partie imaginaire. Néanmoins, nous verrons que du fait de la très faible atténuation de l'onde électromagnétique sur un millimètre (épaisseur du substrat) directement liée aux valeurs de l'indice de réfraction complexe, nous ne pourrons négliger la contribution de la face arrière en **réflectance**. En effet, lorsque l'onde incidente se propage dans le matériau sur une certaine distance, la profondeur de pénétration du rayonnement est très grande (*cf* figure 3.1-b). En revanche, si l'atténuation de l'onde électromagnétique est grande, la profondeur de pénétration du rayonnement δ sera bien plus faible (*cf* figure 3.1-a). De plus, dans le cas d'un matériau de taille finie, on observera des phénomènes de réflexions multiples à l'intérieur de la couche qui amplifieront dotant plus le signal en réflexion si l'atténuation dans le matériau est faible (*cf* figure 3.1-c).

On rappelle que l'indice de réfraction complexe $\tilde{N}$ est lié à la constante diélectrique complexe $\tilde{\varepsilon}$ via la relation : $\tilde{N} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}$. Ces grandeurs sont fondamentales pour décrire, comprendre et prédire les réponses des matériaux notamment en optique. Pour preuve, dans la littérature [41], on retrouve des mesures clés qui ont été identifiées pour

une réponse optique maximale. À n'importe quelle fréquence, on peut diviser le paysage des matériaux non magnétiques en deux catégories : ceux dont les constantes diélectriques $\varepsilon(\omega)$ ont des parties réelles négatives, pouvant ainsi supporter des résonances plasmoniques, et ceux qui ont des parties réelles positives. La constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ est liée à la susceptibilité électrique $\chi(\omega)$ ($\chi(\omega)$=$\varepsilon(\omega)$-1) utilisée pour définir ce qui a été introduit comme le «facteur de mérite du matériau» f(ω) (FOM) [42]. Cette métrique du matériau f(ω) résume le compromis entre l'amélioration de la résonance et l'absorption et détermine les matériaux souhaitables (ou à éviter) pour optimiser la réponse optique indépendamment de la géométrie du matériau :

$$f(\omega) = \frac{|\chi(\omega)|^2}{\mathrm{Im}[\chi(\omega)]} \tag{3.9}$$

Intuitivement, la métrique du matériau f(ω) indique que des susceptibilités absolues plus importantes impliquent la capacité de supporter des courants induits importants, tandis que la partie imaginaire de la susceptibilité amortit la réponse résonante. La constante diélectrique complexe et par extension la susceptibilité, capturent alors à elles seules les points d'intérêt de la communauté *via* la définition de cette métrique [2] appuyant la nécessité de leur connaissance précise. Il existe une base de données en ligne [3] qui répertorie les différentes valeurs pour une vaste quantité de matériaux (mesures expérimentales et paramètres des modèles), ce qui est très utile en pratique notamment car ils y sont facilement accessibles. Une autre référence très utilisée est le livre *Handbook of Optical Constants of Solids* [217] par *E. Palik*.

3.1.2 Les coefficients de Fresnel

Les coefficients de Fresnel jouent un rôle essentiel dans l'étude des phénomènes de réflexion et de transmission de la lumière à l'interface entre deux milieux. En effet, lorsque la lumière rencontre une interface, une partie est réfléchie et l'autre est transmise. Nous allons nous intéresser aux coefficients de Fresnel dans le cas plus complexe des interfaces multiples, où la lumière traverse diverses interfaces successives entre des milieux différents. Cette configuration (multicouches) est la plus probable dans de nombreux domaines de la physique et de l'optique (optique des couches minces, interférométrie) et concerne précisément notre cas d'étude.

Les coefficients de Fresnel à plusieurs interfaces permettent de décrire analytiquement les amplitudes des ondes réfléchies et transmises aux différentes interfaces entre milieux. Ils dépendent notamment de l'angle d'incidence, des indices de réfraction des milieux impliqués et des propriétés de polarisation de la lumière. Les coefficients de Fresnel sont définis pour des ondes planes.

2. On peut définir également le facteur de qualité qui dépend uniquement de la susceptibilité $\chi(\omega)$ [41, 42].

3. https ://refractiveindex.info

Polarisation TE et TM

Lorsque la lumière est réfléchie ou transmise par un échantillon avec un angle d'incidence non nul, on la classe selon sa polarisation (TE, également appelée polarisation s ou TM, également appelée polarisation p) :

- Transverse magnétique (TM) : le champ magnétique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence et le champ électrique est dans le plan d'incidence, schématisé figure 3.2-a.
- Transverse électrique (TE) : le champ électrique incident est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence et le champ magnétique est dans le plan d'incidence, schématisé figure 3.2-b.

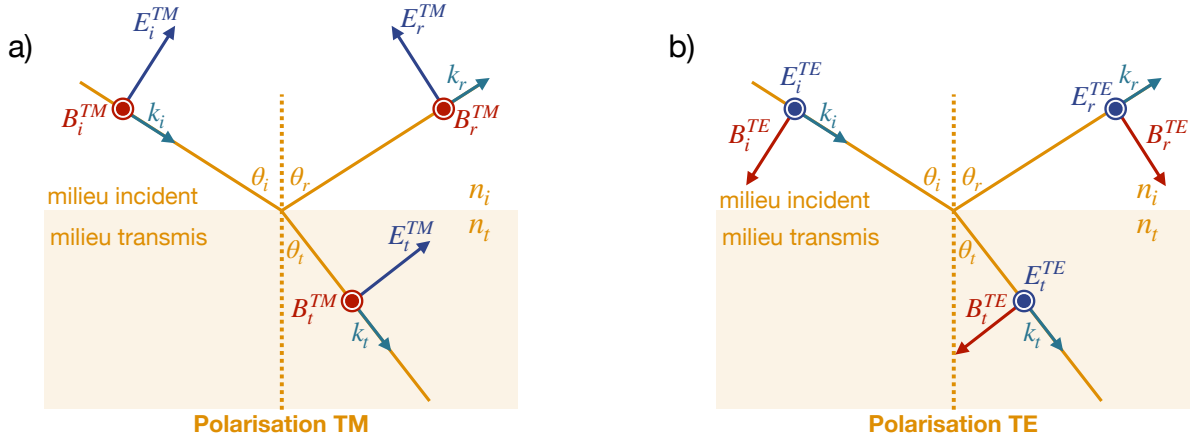

FIGURE 3.2 – a) Propagation entre deux milieux d'indice de réfraction différents des champs électrique $\vec{E}$ (bleu) et magnétique $\vec{B}$ (rouge). Les angles dans les milieux incident, réfléchi et transmis sont respectivement notés θ_i, θ_r et θ_t. $\vec{B}$ dans la figure a) et $\vec{E}$ dans la figure b) sont perpendiculaires au plan de la feuille et pointent le lecteur.

Sur la figure 3.2, la réflexion et la transmission des ondes sur l'échantillon sont représentées par les vecteurs champ électrique $\vec{E}$ et champ magnétique $\vec{B}$. Les conditions aux limites des ondes électromagnétiques imposent que les composantes de $\vec{E}$ et $\vec{B}$ parallèles à une interface soient continues à l'interface. Cette continuité s'exprime en fonction de la polarisation comme :

$$E_i^{TM}\cos\theta_i - E_r^{TM}\cos\theta_r = E_t^{TM}\cos\theta_t \tag{3.10}$$
$$B_i^{TM} + B_r^{TM} = B_t^{TM} \tag{3.11}$$
$$E_i^{TE} + E_r^{TE} = E_t^{TE} \tag{3.12}$$
$$-B_i^{TE}\cos\theta_i + B_r^{TE}\cos\theta_r = -B_t^{TE}\cos\theta_t \tag{3.13}$$

Les indices i, r et t représentent respectivement l'incidence, la réflexion et la transmission de la lumière. On définit les coefficients de réflexion r et transmission t selon la polarisation [218] comme :

$$r^{TM} = \frac{E_r^{TM}}{E_i^{TM}} = \frac{n_t \cos\theta_i - n_i \cos\theta_t}{n_t \cos\theta_i + n_i \cos\theta_t} \qquad t^{TM} = \frac{E_t^{TM}}{E_i^{TM}} = \frac{2n_i \cos\theta_i}{n_t \cos\theta_i + n_i \cos\theta_t} \quad (3.14)$$

$$r^{TE} = \frac{E_r^{TE}}{E_i^{TE}} = \frac{n_i \cos\theta_i - n_t \cos\theta_t}{n_i \cos\theta_i + n_t \cos\theta_t} \qquad t^{TE} = \frac{E_t^{TE}}{E_i^{TE}} = \frac{2n_i \cos\theta_i}{n_i \cos\theta_i + n_t \cos\theta_t} \quad (3.15)$$

Ces équations sont connues sous le nom de coefficients de Fresnel et sont valables également si les indices de réfraction sont complexes. Dans le cas des indices de réfraction complexes, les coefficients de Fresnel deviennent des grandeurs complexes [219]. Ces quatres équations mettent en lumière le lien existant entre les coefficients de Fresnel et les indices de réfraction, mais également avec des grandeurs mesurables expérimentalement : la réflectance et la transmittance dont nous allons discuter.

Réflectance et Transmittance

La réflectance R mesurée communément par l'expérience est définie par le ratio entre l'intensité de la lumière réfléchie I_r et l'intensité de la lumière incidente I_i : $R=I_r/I_i$. On peut exprimer la réflectance R en fonction de la polarisation :

$$R^{TM} = \frac{I_r^{TM}}{I_i^{TM}} = \left|\frac{E_r^{TM}}{E_r^{TM}}\right| = |r^{TM}|^2 \qquad R^{TE} = \frac{I_r^{TE}}{I_i^{TE}} = \left|\frac{E_r^{TE}}{E_r^{TE}}\right| = |r^{TE}|^2 \quad (3.16)$$

La transmittance est définie par les équations suivantes [220, 221] :

$$T^{TM} = \frac{I_t^{TM}\cos\theta_t}{I_i^{TM}\cos\theta_i} = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right)\left|\frac{E_t^{TM}}{E_i^{TM}}\right|^2 = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right)|t^{TM}|^2 \quad (3.17)$$

$$T^{TE} = \frac{I_t^{TE}\cos\theta_t}{I_i^{TE}\cos\theta_i} = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right)\left|\frac{E_t^{TE}}{E_i^{TE}}\right|^2 = \left(\frac{n_t\cos\theta_t}{n_i\cos\theta_i}\right)|t^{TE}|^2 \quad (3.18)$$

La réflectance pour la lumière non polarisée est donnée par $R=(R^{TM}+R^{TE})/2$. Dans le cadre de nos mesures expérimentales, nous verrons que la lumière sera considérée comme non polarisée.

3.1.3 Interférences optiques

Lorsque des ondes électromagnétiques générées à diverses positions se chevauchent, une interférence optique se produit par la superposition de ces ondes. Elle peut également être observée pour un film mince déposé sur substrat [218] ou pour le substrat lui-même, comme nous le verrons par la suite. C'est notamment grâce à cet effet d'interférences que les épaisseurs des films sont mesurées par ellipsométrie [4] [222].

4. L'ellipsométrie est une technique optique basée sur le changement d'état de polarisation de la lumière suite à la réflexion sur la surface d'un échantillon.

Couches minces

La figure 3.3-a montre un film mince déposé sur substrat dans la géométrie : air / film mince / substrat. On appelle N_0, N_1 et N_2 respectivement les indices de réfraction des couches successives. Lorsque l'absorption de la lumière dans le film mince est faible ($\mathcal{I}m[\tilde{N}]\approx 0$), l'onde incidente est réfléchie à la surface du film (faisceau primaire) et également à l'interface film / substrat (faisceau secondaire). Nous verrons plus tard que ce phénomène sera observé à l'interface substrat / air de nos échantillons (face arrière du substrat de CaF_2). Si l'on revient à l'interface film / substrat, du fait de cette réflexion on observe des interférences optiques, l'amplitude de l'onde devient alors plus grande.

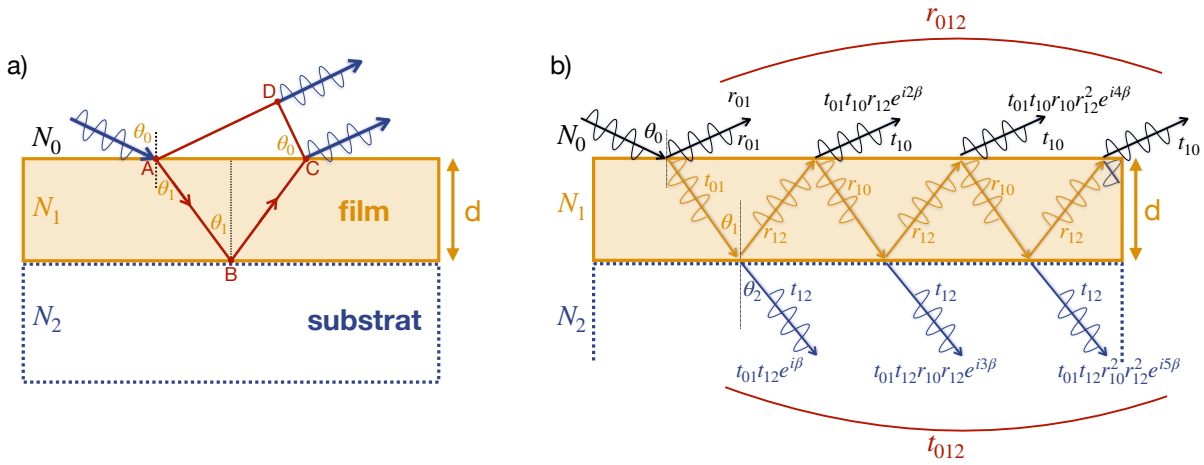

FIGURE 3.3 – Interférences optiques dans un film faiblement absorbant suivant la géométrie air / film mince / substrat.

La différence de phase entre les faisceaux primaires et secondaires peut être obtenue de la façon suivante [218, 221]. On considère que le faisceau primaire est réfléchi au point A et atteint le point D. Le faisceau primaire s'exprime comme : $E=E_0e^{i(k_0x-\omega t+\delta)}$ avec k_0 le vecteur d'onde dans l'air. La variation de phase induite par la distance $\overline{AD}$ pour la position x s'écrit $k_0\overline{AD}$. D'un autre côté, la variation de phase pour le faisceau secondaire est donnée par $k_1(\overline{AB}+\overline{BC})$, avec k_1 le vecteur d'onde dans le film. Comme on le voit sur la figure 3.3-a, la différence de chemin optique entre les faisceaux primaires et secondaires est donnée par $\overline{AB}+\overline{BC}$-$\overline{AD}$. De ce fait, en utilisant $k=2\pi N/\lambda$:

$$\alpha = \frac{2\pi N_1}{\lambda}(\overline{AB}+\overline{BC}) - \frac{2\pi N_0}{\lambda}\overline{AD} \tag{3.19}$$

On peut l'exprimer en fonction des angles (*cf* figure 3.3-a) en utilisant la loi de Snell :

$$\alpha = \frac{4\pi d N_1}{\lambda}\left(\frac{1-\sin^2\theta_1}{\cos\theta_1}\right) = \frac{4\pi d N_1\cos\theta_1}{\lambda} \tag{3.20}$$

α montre la variation de phase totale, d est l'épaisseur du film. En général, pour exprimer le déphasage entre la surface et l'interface, on définit β avec $\alpha=2\beta$:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} N_1 \cos\theta_1 = \frac{2\pi d}{\lambda}\sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2\theta_0} \tag{3.21}$$

La figure 3.3-b illustre également les interférences optiques dans la couche mince, on montre les coefficients de Fresnel en réflexion et transmission aux interfaces (*cf* section 3.1.1). Comme le montre cette figure, l'amplitude du coefficient de réflexion pour le faisceau primaire est noté r_{01}. En revanche, la variation de phase causée par la différence de chemin optique est donnée [218] par [5] $e^{i2\beta}$. On obtient $t_{01}\ t_{10}\ t_{12}\ e^{i2\beta}$ pour le faisceau secondaire (*cf* figure 3.3-b). L'amplitude du coefficient de réflexion pour la configuration présentée figure 3.3-b s'écrit alors :

$$r_{012} = r_{01} + \frac{t_{01}t_{10}r_{12}e^{i2\beta}}{1 - r_{10}r_{12}e^{i2\beta}} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{i2\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{i2\beta}} \tag{3.22}$$

De façon similaire, le coefficient de transmission t_{012} est donné par (figure 3.3-b) :

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}e^{i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{i2\beta}} \tag{3.23}$$

Pour résumer, les équations (3.22) et (3.23) sont les coefficients de réflexion et de transmission de la géométrie de notre échantillon. Ils permettent notamment de calculer la réflectance et la transmittance d'une telle configuration (et dépendent de la polarisation TE ou TM de l'onde incidente) qui sont des paramètres accessibles expérimentalement.

Multicouches

De façon à généraliser ce résultat à une configuration contenant davantage de couches (multicouches), on présente un modèle optique sur la figure 3.4. On calcule dans un premier temps les coefficients pour la deuxième couche et le substrat en appliquant les équations (3.22) et (3.23) :

$$r_{123} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{i2\beta_2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i2\beta_2}} \qquad t_{123} = \frac{t_{12}t_{23}e^{i\beta_2}}{1 + r_{12}r_{23}e^{i2\beta_2}} \tag{3.24}$$

La variation de phase β_2 est donnée par $\beta_2 = 2\pi \mathrm{d}_2 \mathrm{N}_2 \cos\theta_2/\lambda$, avec d_2 l'épaisseur de la deuxième couche (*cf* figure 3.4-a). A partir de ces résultats on obtient les coefficients de réflexion et transmission pour une configuration multicouches :

$$r_{0123} = \frac{r_{01} + r_{123}e^{i2\beta_1}}{1 + r_{01}r_{123}e^{i2\beta_1}} \qquad t_{0123} = \frac{t_{01}t_{123}e^{i\beta_1}}{1 + r_{01}r_{123}e^{i2\beta_1}} \tag{3.25}$$

β_1 est donné par $\beta_1 = 2\pi \mathrm{d}_1 \mathrm{N}_1 \cos\theta_1/\lambda$, avec d_1 l'épaisseur de la première couche.

5. $e^{i[(kx+2\beta)-\omega t+\delta]} = e^{i[\omega t - kx+\delta]}\ e^{i2\beta}$. Si on travaille avec la convention (ω t-kx) alors on utilise $e^{-i2\beta}$.

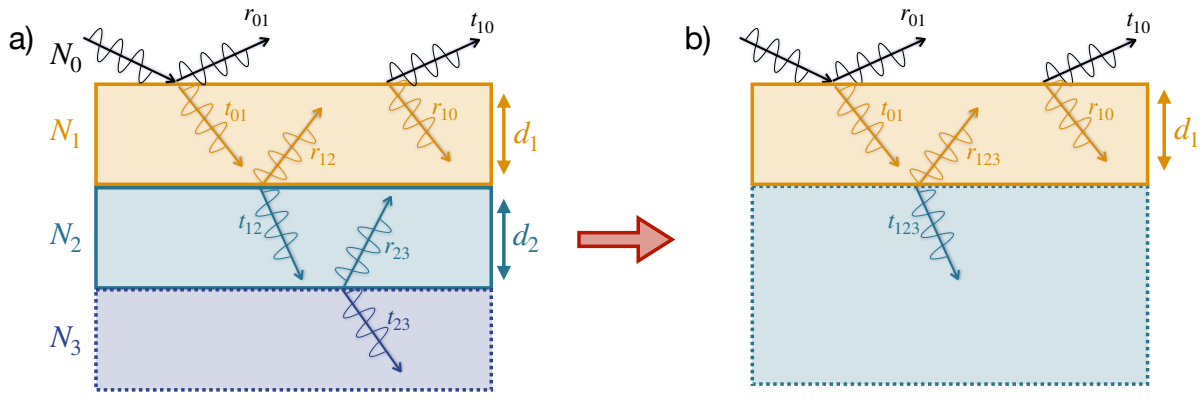

FIGURE 3.4 – Interférences optiques dans des systèmes multicouches.

Bien que cette méthode soit élégante dans le cas d'un faible nombre de couches, de tels calculs deviennent rapidement lourds lorsque le nombre de couches dans la géométrie augmente. Du fait de la linéarité des équations de Maxwell (pour les milieux LHI : Linéaires Homogènes Isotropes) et de leurs conditions aux limites, plusieurs méthodes de matrice de transfert [220, 221] ont été développées pour calculer la propagation des champs électromagnétiques dans les milieux stratifiés.

3.1.4 Méthode des matrices de transfert

Dans cette section, nous verrons comment décrire la propagation d'une onde électromagnétique dans un système multicouches 1D dans le but de construire un code de calcul numérique qui nous servira à prédire la réflectance et la transmittance des échantillons que nous étudions. Soient les équations de Maxwell, $\vec{j}$ et ρ respectivement le courant et la densité de charges libres que l'on considérera comme étant nuls par la suite :

$$\vec{\nabla}\times\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \qquad \vec{\nabla}\times\vec{H} = \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \tag{3.26}$$

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{D} = \rho \qquad \vec{\nabla}\cdot\vec{B} = 0 \tag{3.27}$$

Soient les relations constitutives pour un milieu LHI :

$$\vec{D} = \varepsilon\varepsilon_0\vec{E} \qquad \vec{B} = \mu\mu_0\vec{H} \tag{3.28}$$

D'après les relations de continuité (conditions aux limites) on sait que les composantes tangentielles de $\vec{E}$ (notée $\vec{E}_{tan}$) et de $\vec{H}$ (notée $\vec{H}_{tan}$) sont continues. Si l'on considère une dépendance temporelle en $e^{-i\omega t}$, l'équation d'onde dans un milieu LHI infini s'écrit de la façon suivante avec $\vec{u}$ qui peut être $\vec{E}$ ou $\vec{H}$.

$$\begin{cases} \vec{B} = \vec{B}\,e^{-i\omega t} \\ \vec{E} = \vec{E}\,e^{-i\omega t} \end{cases} \qquad \begin{cases} \vec{H} = \vec{H}\,e^{-i\omega t} \\ \vec{D} = \vec{D}\,e^{-i\omega t} \end{cases} \tag{3.29}$$

$$k_0 = \frac{\omega}{c} = \omega\sqrt{\varepsilon_0\mu_0} = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{3.30}$$

$$\Delta\vec{u} + \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon\mu\vec{u} = 0 \tag{3.31}$$

Les solutions en ondes planes de cette équation s'écrivent $e^{i(\vec{k}.\vec{r}-\omega t)} = e^{i(\alpha x+\beta y+\gamma z-\omega t)}$, on obtient finalement l'équation suivante :

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = k_0^2\varepsilon\mu \tag{3.32}$$

$$k_x = k_0\sin(\theta)\sqrt{\varepsilon\mu} \qquad \& \qquad k_z = k_0\cos(\theta)\sqrt{\varepsilon\mu} \tag{3.33}$$

$$k_x^2 + k_z^2 = k_0^2\varepsilon\mu \quad \Longrightarrow \quad k_z = \pm\sqrt{k_0^2\varepsilon\mu - k_x^2} \quad \text{ou} \quad k_z = \pm i\sqrt{k_x^2\varepsilon\mu - k_0^2} \tag{3.34}$$

$\mu = 1$. On considère désormais un système multicouches 1D (N couches) invariant suivant y, d'où la dérivée partielle par rapport à y nulle ∂_y=0, présenté figure 3.5-b . Les solutions en ondes planes sont schématisées sur la figure 3.5-a.

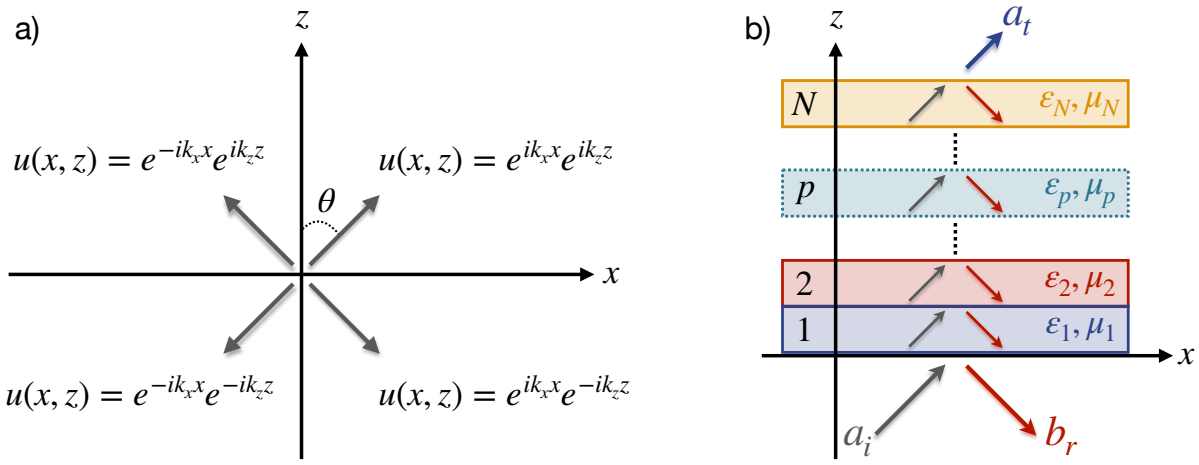

FIGURE 3.5 – a) Solutions en onde plane. b) Système multicouches 1D.

$$-\partial_z E_y = i\omega\mu_0 H_x \qquad -\partial_z H_y = -i\omega\varepsilon\varepsilon_0 E_x \tag{3.35}$$

$$\partial_z E_x - \partial_x E_z = i\omega\mu_0 H_y \qquad \partial_z H_x - \partial_x H_z = -i\omega\varepsilon\varepsilon_0 E_y \tag{3.36}$$

$$\partial_x E_y = i\omega\mu_0 H_z \qquad \partial_x H_y = -i\omega\varepsilon\varepsilon_0 E_z \tag{3.37}$$

En polarisation TE : $\vec{E} = (0,E_y,0)$ et $\vec{H} = (H_x,0,H_y)$. En polarisation TM : $\vec{E} = (E_x,0,E_z)$ et $\vec{H} = (0,H_y,0)$.

$$\Delta u_p(x,z) + \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_p\mu_p u_p(x,z) = 0 \tag{3.38}$$

$$\begin{cases} u_0(x,z) = a_i e^{i(\alpha x+\beta_0 z)} + b_r e^{i(\alpha x-\beta_0 z)} \\ u_p(x,z) = a_p e^{i(\alpha x+\beta_p z)} + b_p e^{i(\alpha x-\beta_p z)} \\ u_{N+1}(x,z) = a_t e^{i(\alpha x+\beta_{N+1}(z-z_n))} + 0 e^{i(\alpha x-\beta_{N+1}(z-z_n))} \end{cases} \tag{3.39}$$

Les calculs dans le système multicouches permettant d'arriver finalement à l'équation 3.40 sous forme matricielle sont détaillés en Annexe A. La forme matricielle suivante permet de construire le code numérique de calcul [6] :

$$\begin{bmatrix} a_i \\ b_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \tau_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_t \\ 0 \end{bmatrix} \implies \begin{cases} a_t = \tau_{11}^{-1} a_i \\ b_r = \tau_{21} a_t \end{cases} \tag{3.40}$$

D'après les conditions aux limites, en **polarisation TE**, à l'interface (z=z_p) entre 2 couches d'indice p et p+1, $u(x,z)$ et $\partial_z\, u(x,z)$ sont continus en z=z_p, on a :

$$\begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \tau_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_0 & -\beta_0 \end{bmatrix}^{-1} \times T_1 \times T_2 \times ... \times T_N \times \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_{N+1} & -\beta_{N+1} \end{bmatrix} \tag{3.41}$$

$$T_p = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_p & -\beta_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\beta_p(z_{p+1}-z_p)} & 0 \\ 0 & e^{i\beta_p(z_{p+1}-z_p)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_p & -\beta_p \end{bmatrix}^{-1} \tag{3.42}$$

D'après les conditions aux limites, en **polarisation TM**, à l'interface (z=z_p) entre 2 couches d'indice p et p+1, $u(x,z)$ et $\partial_z\, u(x,z)$ /ε sont continus en z=z_p, on a :

$$\begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \tau_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \frac{\beta_0}{\varepsilon_0} & -\frac{\beta_0}{\varepsilon_0} \end{bmatrix}^{-1} \times T_1 \times T_2 \times ... \times T_N \times \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \frac{\beta_{N+1}}{\varepsilon_{N+1}} & -\frac{\beta_{N+1}}{\varepsilon_{N+1}} \end{bmatrix} \tag{3.43}$$

$$T_p = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \frac{\beta_p}{\varepsilon_p} & -\frac{\beta_p}{\varepsilon} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\beta_p(z_{p+1}-z_p)} & 0 \\ 0 & e^{i\beta_p(z_{p+1}-z_p)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \frac{\beta_p}{\varepsilon_p} & -\frac{\beta_p}{\varepsilon} \end{bmatrix}^{-1} \tag{3.44}$$

Finalement on peut en déduire deux paramètres qui seront fondamentaux pour la comparaison avec les données expérimentales : la réflectance R et la transmittance T.

$$R = |b_r|^2 \qquad T = Re\left(\frac{\beta_{N+1}}{\beta_0}\right)|a_t|^2 \tag{3.45}$$

3.1.5 Etude en lumière incohérente

Dans cette section, nous verrons pourquoi il est important de traiter le cas où la lumière est incohérente, notamment dans le but de comparer nos prédictions théoriques avec les mesures expérimentales.

6. Le code a été implémenté sur *Matlab*.

Cohérence

En physique, la notion de cohérence implique des propriétés essentielles des systèmes ondulatoires. Dans notre cas, nous allons nous intéresser au sens premier de la cohérence entre deux ondes, à savoir la possibilité de donner lieu à des interférences. Généralement, on peut définir la cohérence temporelle et spatiale entre deux ondes ou la même onde à respectivement deux temps ou endroits différents. Nous allons voir que la longueur de cohérence d'une source lumineuse conditionne l'observation ou la non-observation d'interférences.

On définit la longueur de cohérence l_c comme étant la distance parcourue par le rayonnement pendant le temps de cohérence τ_c. En d'autres termes, l_c est la distance maximale entre deux fronts d'onde cohérents et est donnée par :

$$l_c = c\tau_c = \frac{c}{|\Delta f_c|} \tag{3.46}$$

Sachant que $\lambda{=}c/f$:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = -\frac{df}{f} \tag{3.47}$$

Ce qui mène à l'expression suivante pour la longueur de cohérence l_c :

$$l_c = \frac{c\lambda}{f\Delta\lambda} = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \tag{3.48}$$

Nous notons donc que la longueur de cohérence l_c est liée de façon directe à la dispersion en longueur d'onde du spectre de la source lumineuse. Dans le cas d'un substrat à faces parallèles, la condition d'observation de franges d'interférences est réunie lorsque l'épaisseur du substrat est inférieure à la longueur de cohérence l_c du rayonnement incident.

Par opposition avec la cohérence, on peut définir l'incohérence. Dans ce cas, lorsque des ondes incohérentes interagissent, on observe pas de phénomènes d'interférences. Le signal observé est alors la moyenne des intensités qui se sont ajoutées.

Méthode des matrices de transfert généralisées

La réflectance et la transmittance d'une structure multicouches en lumière cohérente a été présentée dans la section 3.1.4. Pour un rayonnement incident cohérent, elles s'expriment sous la forme d'un produit matriciel, une matrice de transfert. Cette méthode suppose que la structure multicouches soit composée de couches optiquement isotropes et homogènes, à faces planes et parallèles. L'hypothèse d'une propagation cohérente de la lumière, par la matrice de transfert classique, peut conduire à des oscillations de type Fabry-Pérot étroites dans les spectres de réflectance et de transmittance calculés (*cf* figure 3.6). Ces oscillations se produisent lorsqu'au moins une des couches de la structure est épaisse par rapport à la longueur d'onde du rayonnement incident et suffisamment

transparente pour produire de multiples réflexions cohérentes. Dans la mesure où, en pratique, des effets destructeurs d'interférences peuvent exister, tels que des surfaces non parallèles ou une résolution limitée de la détection, ces oscillations ne sont généralement pas mesurables. Il y a des situations où la cohérence n'est pas maintenue car les interfaces peuvent être rugueuses ou les épaisseurs supérieures à la longueur de cohérence de la source. Pour traiter ce cas de manière simple, nous allons utiliser un modèle phénoménologique qui consiste à sommer les intensités des ondes arrivant sur le détecteur et non plus les amplitudes.

Dans la littérature [223, 224], on trouve une méthode de matrice généralisée pour remplacer la matrice de transfert de systèmes cohérents ordinaires et permettre de prendre en compte les réflexions multiples, cohérentes et incohérentes. La suppression des interférences est obtenue dans la matrice généralisée en remplaçant les coefficients de Fresnel dans la matrice cohérente par la valeur absolue au carré des amplitudes (intensités) :

$$\mathbf{T}^{int}_{0/p} = \frac{1}{|t_{0,p}|^2} \begin{bmatrix} 1 & -|r_{p,0}|^2 \\ |r_{0,p}|^2 & (|t_{0,p}t_{p,0}|^2 - |r_{0,p}r_{p,0}|^2) \end{bmatrix} \tag{3.49}$$

$$\mathbf{T}^{int}_{p/(N+1)} = \frac{1}{|t_{p,(N+1)}|^2} \begin{bmatrix} 1 & -|r_{(N+1),p}|^2 \\ |r_{p,(N+1))}|^2 & (|t_{p,(N+1)}t_{(N+1),p}|^2 - |r_{p,(N+1)}r_{(N+1),p}|^2) \end{bmatrix} \tag{3.50}$$

Comme nous l'avons mentionné, l'incohérence complète résulte généralement de la réflexion des faisceaux sur les bords d'un substrat épais. Afin de traiter cela, aucun terme n'est modifié par rapport au cas des matrices de transfert ordinaires, mais les carrés des amplitudes des vecteurs sont utilisées. Cette méthode de généralisation est décrite de façon complète dans la littérature [223]. Lorsque ces coefficients sont remplacés par leurs amplitudes au carré, les matrices modifiées donnent directement la réflectance et la transmittance à la place des coefficients de réflexion et de transmission :

$$\mathbf{T}^{int}_{0/p}\mathbf{P}^{int}_{p}\mathbf{T}^{int}_{p/(N+1)} = \mathbf{T}^{int}_{0/p} \begin{bmatrix} |e^{i\delta_p}|^2 & 0 \\ 0 & |e^{-i\delta_p}|^2 \end{bmatrix} \mathbf{T}^{int}_{p/(N+1)} \tag{3.51}$$

$$\mathbf{T}^{incoh}_{0/(N+1)} \begin{bmatrix} T^{incoh}_{11} & T^{incoh}_{12} \\ T^{incoh}_{21} & T^{incoh}_{22} \end{bmatrix} = \mathbf{T}^{int}_{0/p}\mathbf{P}^{int}_{p}\mathbf{T}^{int}_{p/(N+1)} \tag{3.52}$$

$\mathbf{P}^{int}_{p}$ est la matrice de transfert traitée en lumière incohérente (avec les intensités), ses éléments de matrice étant les amplitudes au carré des éléments respectifs de la matrice de transfert ordinaire. La réflectance et la transmittance du système sont alors données par les éléments de la matrice de transfert incohérente :

$$R_{inc} = \frac{T^{incoh}_{21}}{T^{incoh}_{11}} \qquad T_{inc} = \frac{1}{T^{incoh}_{11}} \tag{3.53}$$

Comparaison avec les spectres expérimentaux

On présente les résultats de ce traitement en lumière incohérente sur la figure 3.6. Sur cette figure, on compare les prédictions pour la réflectance (figure 3.6-a) et la transmittance (figure 3.6-b) pour la fenêtre de CaF_2 d'un millimètre d'épaisseur avec les mesures expérimentales dans le moyen-infrarouge.

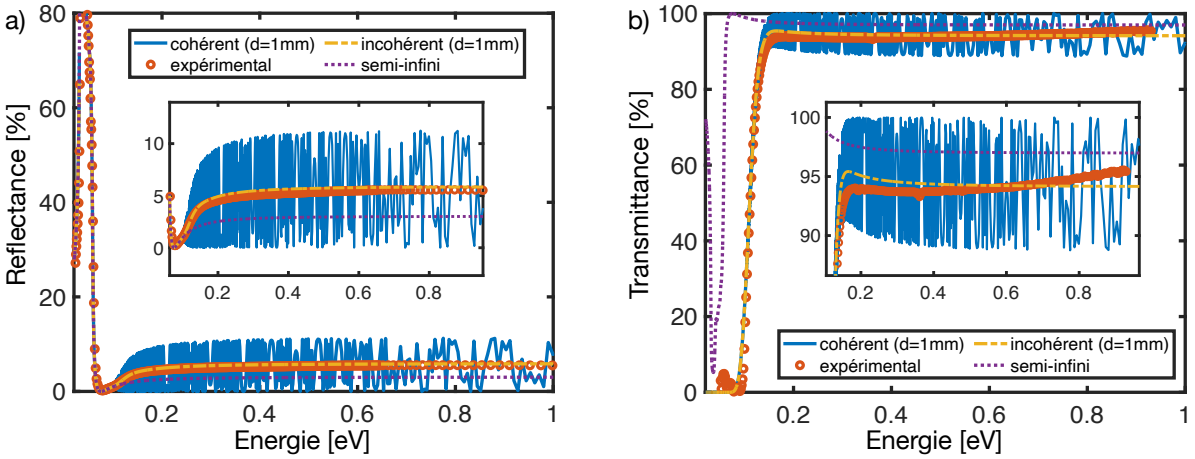

FIGURE 3.6 – a) Réflectance [%] et b) transmittance [%] d'une lame de CaF_2 d'un millimètre d'épaisseur (courbes jaunes et bleues) et dans le cas semi-infini (courbes en lignes pointillées violettes). Les courbes bleues correspondent au cas où la lumière est traitée comme cohérente et les courbes jaunes dans le cas incohérent.

On remarque qu'en lumière cohérente, on observe de nombreuses oscillations dues à la taille finie du substrat et à son épaisseur au regard de la longueur d'onde. En effet, ces oscillations sont dépendantes de la longueur d'onde et du caractère transparent de la couche. On n'observe plus ces oscillations lorsque le matériau devient très réfléchissant dans l'infrarouge lointain. En dessous de 0.1 eV, les prédictions pour la réflectance et la transmittance en lumière cohérente et incohérente se superposent. Par ailleurs, lorsque l'on applique la méthode décrite dans cette section (matrices de transfert généralisées aux intensités), on remarque que le motif oscillatoire n'apparaît plus sur les courbes et la transmittance / réflectance correspondante se situe au milieu [7] des oscillations. Pour comparer, nous avons également tracé les prédictions pour un substrat de CaF_2 semi-infini. La comparaison des prédictions en lumière incohérente et des mesures expérimentales se superposent très bien. Ce constat important implique que le substrat ne peut pas être traité comme étant semi-infini et que son épaisseur apporte une contribution au spectre de réflectance due aux réflexions multiples (*cf* section 3.1.3). La comparaison entre la réflectance attendue pour un milieu semi-infini (courbes violettes en lignes pointillées) et les résultats expérimentaux montre que nous devons tenir compte de son épaisseur finie dans la modélisation. Par ailleurs, la comparaison entre la courbe expérimentale et la modélisation effectuée en supposant la lumière incohérente démontre que cette dernière est pertinente pour décrire la propagation de la lumière au sein du substrat de CaF_2.

7. Si l'on moyenne la courbe obtenue en lumière cohérente, on trouve qu'elle se superpose exactement avec la prédiction en lumière incohérente.

3.2 Relations de Kramers-Kronig pour l'optique

Dans cette section, nous allons répondre à la problématique induite par la méthode d'extraction de l'indice de réfraction choisie *via* une mesure de réflectance, à savoir la nécessité de l'usage des relations de Kramers-Kronig pour la phase du coefficient de Fresnel.

3.2.1 Théorie et implémentation numérique

Nous l'avons vu précédemment, l'indice de réfraction (ou la constante diélectrique) d'un matériau est une grandeur complexe. Nous allons voir dans cette section comment lier la partie réelle d'une fonction à sa partie imaginaire et *vice-versa* en utilisant les relations de Kramers-Kronig.

Aspects théoriques

Les relations de Kramers-Kronig sont des relations intégrales qui lient la partie réelle d'une fonction complexe à sa partie imaginaire sur l'axe réel. Ces relations sont fréquemment utilisées pour décrire les fonctions de réponse de systèmes physiques car la causalité se reflète mathématiquement dans l'analycité (et *vice-versa*). La causalité s'applique à diverses disciplines telles que l'électromagnétisme, la mécanique quantique et statistique, l'optique, la physique des particules, etc.. Une étude intéressante par *T. Dethe et al.* met en lumière l'impact du concept de causalité et sa représentation mathématique dans l'analycité de la fonction de réponse d'un système dans divers domaines de la physique [225]. Les relations de Kramers-Kronig ont été introduites par les physiciens Hendrik Anthony Kramers [226] et Ralph Kronig [227] et leur usage pour la recherche a été étudié en détails notamment dans [228, 229]. En effet, en optique, en utilisant le prolongement analytique de l'indice de réfraction dans la moitié supérieure du plan complexe, Kramers [226] a prouvé que le principe de causalité permet de calculer l'indice de réfraction réel d'un milieu à partir du spectre d'absorption. Kronig [227] a montré que l'existence d'une relation de dispersion est une condition suffisante et nécessaire pour que la causalité stricte soit vérifiée. En revanche, des hypothèses ont été faites sur le comportement holomorphe [8] de la fonction en question. Un énoncé rigoureux de l'équivalence entre la causalité et l'existence de relations de dispersions (et donc d'un lien strict entre les propriétés mathématiques des fonctions décrivant la physique dans le temps et la fréquence[229]) est donné par le théorème de Titchmarsch [230]. Ce théorème relie la causalité d'une fonction a(t) aux propriétés analytiques de sa transformée de Fourier $a(\omega)=F[a(t)]$. De ce fait, la causalité de a(t) ainsi que sa propriété d'être une fonction appartenant à l'espace des fonctions de carré sommable L^2, implique que sa transformée de Fourier $a(\omega)$ est analytique dans le plan complexe supérieur ω et que les parties réelle et imaginaire ne sont pas indépendantes mais sont liées par des relations intégrales non locales sur l'axe réel, les relations de dispersion.

Dans un premier temps, nous allons expliciter les grandes lignes de calculs per-

8. Fonction définie et dérivable en tout point d'un sous-ensemble ouvert du plan complexe.

mettant de retrouver ces grands résultats. Cette démonstration s'inscrit dans le cadre du travail [9] effectué au préalable par E. Rousseau pour éclaircir notamment l'intégration numérique des relations de Kramers-Kronig en analysant la précision de la reconstruction des données optiques *via* cette méthode.

Tout d'abord, on définit f(x) une fonction complexe avec f(x)=a(x)+ib(x) qui satisfait les conditions suivantes :

- **Hypothèse 1** : f(x) est analytique dans la partie supérieure du plan complexe
- **Hypothèse 2** : f(x) $\longrightarrow$ 0 comme $1/|\sigma|^p$ avec $p \geq 1$ quand $|\sigma| \longrightarrow +\infty$

Pour tout $\sigma \in \mathbb{R}$:

$$a(\sigma) = \frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{b(x)}{x-\sigma}dx \tag{3.54}$$

$$b(\sigma) = \frac{-1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a(x)}{x-\sigma}dx \tag{3.55}$$

$\mathcal{P}$ est la valeur principale de Cauchy définie pour une fonction g(x) présentant une singularité en x=σ, avec $\sigma \in$ [a,b] :

$$\mathcal{P}\int_a^b g(x)dx = \lim_{\varepsilon \longrightarrow 0}\left[\int_a^{\sigma-\varepsilon} g(x)dx + \int_{\sigma+\varepsilon}^b g(x)dx\right] \tag{3.56}$$

Pour arriver à ce résultat on considère l'intégrale sur un contour $\mathcal{C}$, schématisé sur la figure 3.7-a, σ est l'intérieur du domaine délimité par $\mathcal{C}$. Par ailleurs, comme on a considéré que la fonction f(x) se devait d'être analytique dans la partie supérieure du plan complexe (Hypothèse 1), il existe un ε positif pour lequel cette fonction ne possède pas de singularité dans $\mathcal{C}$. Finalement, $\frac{f(x)}{x-\sigma}$ ne présente qu'une seule singularité en x=σ. D'après le théorème des résidus :

$$\int_{\mathcal{C}} \frac{f(x)}{x-\sigma}dx = 2i\pi \text{Res}\left[\frac{f(x)}{x-\sigma}\right] = 2i\pi \lim_{x \longrightarrow \sigma} = 2i\pi f(\sigma) \tag{3.57}$$

On remarque que ce résultat est la formule intégrale de Cauchy d'une fonction analytique.

Par la suite, si l'on déforme le contour $\mathcal{C}$ sur le nouveau contour, schématisé figure 3.7-b, on obtient :

$$2i\pi f(\sigma) = \int_{-\rho}^{\sigma-\varepsilon} \frac{f(x)}{x-\sigma}dx + \int_{\mathcal{C}_\varepsilon} \frac{f(x)}{x-\sigma}dx + \int_{\sigma+\varepsilon}^{\rho} \frac{f(x)}{x-\sigma}dx + \int_{\mathcal{C}_\rho} \frac{f(x)}{x-\sigma}dx \tag{3.58}$$

9. Résultats non publiés.

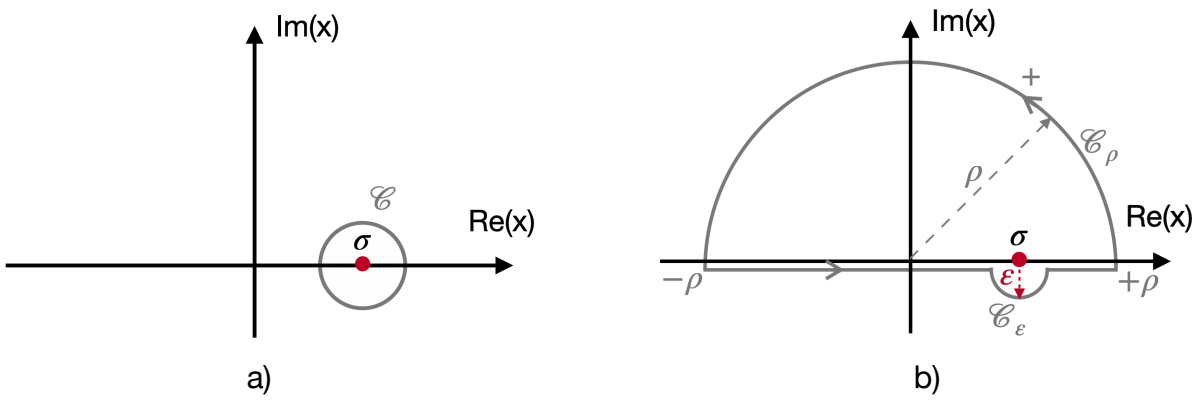

FIGURE 3.7 – a) Contour $\mathcal{C}$ pour l'intégration d'une fonction g(x) analytique. b) Déformation du contour $\mathcal{C}$. Le nouveau contour inclut un contour $\mathcal{C}_\rho$ dans la partie supérieure et un contour $\mathcal{C}_\varepsilon$ dans la partie inférieure du plan complexe.

La contribution sur les deux demi-cercles schématisés figure 3.7-b ($\mathcal{C}_\rho$ et $\mathcal{C}_\varepsilon$) peut alors être calculée. En isolant la partie réelle et la partie imaginaire on retrouve :

$$a(\sigma) + ib(\sigma) = -\frac{i}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{a(x)+ib(x)}{x-\sigma}dx$$
$$a(\sigma) + ib(\sigma) = \frac{1}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{b(x)}{x-\sigma}dx - \frac{i}{\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{a(x)}{x-\sigma}dx$$

En prenant en compte ces conditions, si l'on suppose que a(x) est paire, a($-x$)=a(x) et b(x) est impaire, b($-x$)=$-$b(x) (afin de réduire l'intervalle d'intégration), pour tout $\sigma \in \mathbb{R}$ les **relations de Kramers-Kronig** [226, 227] sont les suivantes :

$$\boxed{a(\sigma) = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty}\frac{xb(x)}{x^2-\sigma^2}dx} \tag{3.59}$$

$$\boxed{b(\sigma) = \frac{-2\sigma}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty}\frac{a(x)}{x^2-\sigma^2}dx} \tag{3.60}$$

Au cours de notre étude, nous appliquerons ces relations de Kramers-Kronig notamment à l'indice de réfraction. Nous noterons $\tilde{N}(\omega)$ l'indice de réfraction complexe avec $n(\omega)$ sa partie réelle et $k(\omega)$ sa partie imaginaire. De même la permittivité diélectrique sera notée $\tilde{\varepsilon}(\omega)$:

$$\tilde{N}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) \qquad \tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\mathrm{r}}(\omega) + \mathrm{i}\varepsilon_{\mathrm{i}}(\omega) \tag{3.61}$$

La pertinence des relations de Kramers-Kronig est plus que conceptuelle [229] puisque les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité sont liées à des phénomènes qualitativement différents, respectivement la dispersion et l'absorption de la lumière. Par ailleurs, on souligne également que toute fonction qui modélise la susceptibilité d'un

matériau ainsi que tout ensemble de données expérimentales (parties réelle et imaginaire de la susceptibilité), doit respecter les relations de Kramers-Kronig qui constituent un test fondamental d'*auto*-cohérence [219, 231–234].

Méthode d'intégration numérique

Afin d'implémenter numériquement les relations de Kramers-Kronig nous allons nous appuyer sur les résultats présentés par *Ishida et al* [235]. Dans ces travaux, différentes méthodes d'intégration telles que la formule d'Euler Maclaurin, la méthode de Simpson, la méthode des trapèzes ainsi que la méthode de double transformation de Fourier successives sont proposées et comparées. La méthode dite "d'Euler-MacLaurin" correspond en réalité à une somme de Riemann. La conclusion des auteurs est que la méthode des **sommes de Riemann** donne le résultat le plus précis et le temps de calcul le plus court, nous la retiendrons donc pour l'intégration [10]. Si l'on considère les relations de Kramers-Kronig, par exemple la formule liant la partie réelle n de l'indice de réfraction complexe à la partie imaginaire k avec $\mathcal{P}$ l'intégrale en valeur principale on a :

$$n(\omega_i) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega k(\omega)}{\omega^2 - \omega_i^2} d\omega \tag{3.62}$$

Les valeurs du spectre $k(\omega)$ peuvent être discrétisées. Soient k_j les m valeurs de ω_j à intervalles égaux (h est le pas d'intégration) :

$$\begin{aligned} \omega_1, \omega_2, \ldots, \omega_j, \ldots, \omega_{m-1}, \omega_m \\ k_1, k_2, \ldots, k_j, \ldots, k_{m-1}, k_m \\ h = \omega_{j+1} - \omega_j \quad (j = 1, 2, .., m-1) \end{aligned}$$

Sachant que les données expérimentales seront accessibles uniquement dans une gamme de fréquence donnée (allant de ω_{inf} à ω_{sup}) nous considérerons que $k(\omega)$ est nul en dehors de l'intervalle [11]. Nous pouvons alors réécrire l'intégrale de l'équation (3.62) par :

$$I(\omega_i) = \frac{2}{\pi} P \int_{\omega_{inf}}^{\omega_{sup}} \frac{\omega k(\omega)}{\omega^2 - \omega_i^2} d\omega \tag{3.63}$$

L'intégrale de l'équation (3.62) a donc un pôle en $\omega = \omega_i$, ce qui rend l'intégration numérique complexe. Afin de s'affranchir de ce pôle, l'une des méthodes consiste à utiliser la formule des sommes de Riemann [235] pour approximer l'équation (3.62) :

10. Le code a été implémenté sur *Matlab*.
11. La section suivante sera dédiée à l'étude de la précision de la reconstruction des données optiques en lien notamment avec cette approximation.

$$I_i = \frac{2}{\pi} \times 2h \times \sum_j f_j = \frac{2}{\pi} \times 2h \times \sum_j \frac{\omega_j k_j}{\omega_j^2 - \omega_i^2} \tag{3.64}$$

$$\frac{\omega_j k_j}{\omega_j^2 - \omega_i^2} = \frac{1}{2}\left(\frac{k_j}{\omega_j - \omega_i} + \frac{k_j}{\omega_j + \omega_i}\right) \tag{3.65}$$

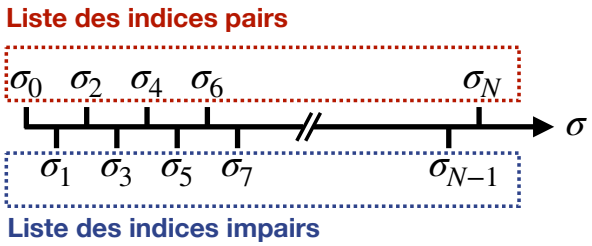

FIGURE 3.8 – Principe de l'intégration numérique dans l'approximation de la somme de Riemann. La liste des σ est divisée en deux listes des indices pairs et impairs.

L'idée de cette méthode est de sommer sur une liste de fréquences dont le point de départ dépend de la parité de i afin d'éviter le calcul en $i{=}j$ (pôle). Quand i est impair, j est un entier naturel pair, $j \in \{2n | n \in \mathbb{N}\}$. En revanche, lorsque i est pair, j est un entier naturel impair, $j \in \{2n+1 | n \in \mathbb{N}\}$. De ce fait, l'intégrale $I(\omega_i)$ peut être calculée sans considérer les pôles. Cela revient à diviser la liste de nombres d'onde σ en deux sous-listes selon la parité de l'indice σ_i comme schématisé figure 3.8.

Limitations - problèmes de précision

L'usage des relations de Kramers-Kronig présente certaines limitations qu'il est important de mentionner pour les employer dans un cadre rigoureux [219]. Premièrement, une problématique évidente émerge : les mesures et intégrations numériques se font uniquement sur un intervalle de fréquence fini. En effet, on définit les bornes d'intégration entre 0 et $+\infty$ mais on ne pourra connaître la fonction que sur un intervalle restreint $[\sigma_{inf},\sigma_{sup}]$. Expérimentalement, nous avons accès à un intervalle de fréquence fini noté $[\sigma_{min},\sigma_{max}]$. De façon à couvrir l'ensemble de l'intervalle $[\sigma_{inf},\sigma_{sup}]$ il est d'usage d'extrapoler les données au delà de $[\sigma_{min},\sigma_{max}]$.

$$a(\sigma) = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty} \frac{xb(x)}{x^2-\sigma^2}dx \tag{3.66}$$

$$a(\sigma) = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\sigma_{inf}} \frac{xb(x)}{x^2-\sigma^2}dx + \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_{\sigma_{inf}}^{\sigma_{sup}} \frac{xb(x)}{x^2-\sigma^2}dx + \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_{\sigma_{sup}}^{\infty} \frac{xb(x)}{x^2-\sigma^2}dx \tag{3.67}$$

$$a(\sigma) \approx \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_{\sigma_{inf}}^{\sigma_{sup}} \frac{xb(x)}{x^2-\sigma^2}dx \tag{3.68}$$

Il est possible d'estimer, *via* une étude numérique, l'erreur commise lorsque l'on néglige $S_{inf}(\sigma,\sigma_{inf})$ et $S_{sup}(\sigma,\sigma_{sup})$:

$$S_{inf}(\sigma, \sigma_{inf}) = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\sigma_{inf}} \frac{xb(x)}{x^2 - \sigma^2}dx \tag{3.69}$$

$$S_{sup}(\sigma, \sigma_{sup}) = \frac{2}{\pi}\mathcal{P}\int_{\sigma_{sup}}^{\infty} \frac{xb(x)}{x^2 - \sigma^2}dx \tag{3.70}$$

Une deuxième source d'erreur est le passage de l'intégrale à la somme discrète (somme de Riemann de ce cas) : $\int \longrightarrow \sum$:

$$a(\sigma) \approx \frac{2}{\pi} \times 2h \times \sum_j \frac{\omega_j b_j}{\omega_j^2 - \omega_i^2} \tag{3.71}$$

Dans la section suivante, nous allons étudier l'impact de ces limitations sur la précision de la reconstruction des données optiques des nanotubes de carbone métalliques.

3.2.2 Relations de Kramers-Kronig pour l'indice de réfraction

Dans cette section nous allons appliquer les relations de Kramers-Kronig à l'indice de réfraction complexe d'un film de nanotubes de carbone métalliques et étudier la précision de la reconstruction numérique des données optiques.

Comme nous l'avons évoqué dans la première section de ce chapitre, une grandeur d'intérêt accessible expérimentalement liant le comportement de la lumière et l'influence de son interaction avec la matière est l'indice de réfraction complexe $\tilde{N}(\omega)$, de même que la réflectivité complexe $\tilde{r}(\omega)$ dont nous discuterons dans la section suivante. Nous avons précédemment montré que des relations intégrales type Kramers-Kronig peuvent être établies pour ces grandeurs [226, 227, 229].

Indice de réfraction d'un film de nanotubes de carbone (7,7)

De façon à nous approcher de la réalité expérimentale, pour la vérification de la précision de la reconstruction des données optiques, nous allons appliquer cette analyse à l'indice de réfraction d'un film de nanotubes de carbone métalliques. Pour ce faire, nous allons utiliser les valeurs prédites par calculs *ab-initio* (basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT). Les détails de ces calculs seront donnés dans la section 4.2.3 et nous verrons qu'ils décrivent très bien les résultats expérimentaux. Les calculs de DFT ont été effectués en collaboration avec Patrick Hermet de l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier. Ces calculs prédisent l'indice de réfraction complexe d'un nanotube de carbone de chiralité donnée. Pour la vérification de la méthode, nous allons utiliser un nanotube métallique dont le diamètre est proche du diamètre moyen des nanotubes de carbone de nos échantillons (à savoir [12] $\approx$ 1 nm), c'est à dire un nanotube de chiralité (7,7) [13] de diamètre d = 0.95 nm.

12. *cf* section 2.1.2, spectroscopie Raman
13. Nous verrons dans la section 4.2.5 que la constante diélectrique du nanotube (7,7) décrit bien nos mesures expérimentales.

Nous présentons sur la figure 3.9 l'indice de réfraction d'un film de nanotubes de carbone (7,7). Ces valeurs sont basées sur l'indice de réfraction d'un nanotube unique (7,7) par calculs *ab-initio*. Nous détaillerons dans la section modélisation 4.2.1 comment déterminer l'indice de réfraction d'un film de nanotubes de carbone à partir de celui d'un nanotube individuel *via* l'équation 4.3. En clair, nous allons utiliser l'indice de réfraction présenté sur la figure 3.9, partie réelle en jaune et partie imaginaire en rouge, pour étudier la précision de la reconstruction des données optiques par une analyse de Kramers-Kronig.

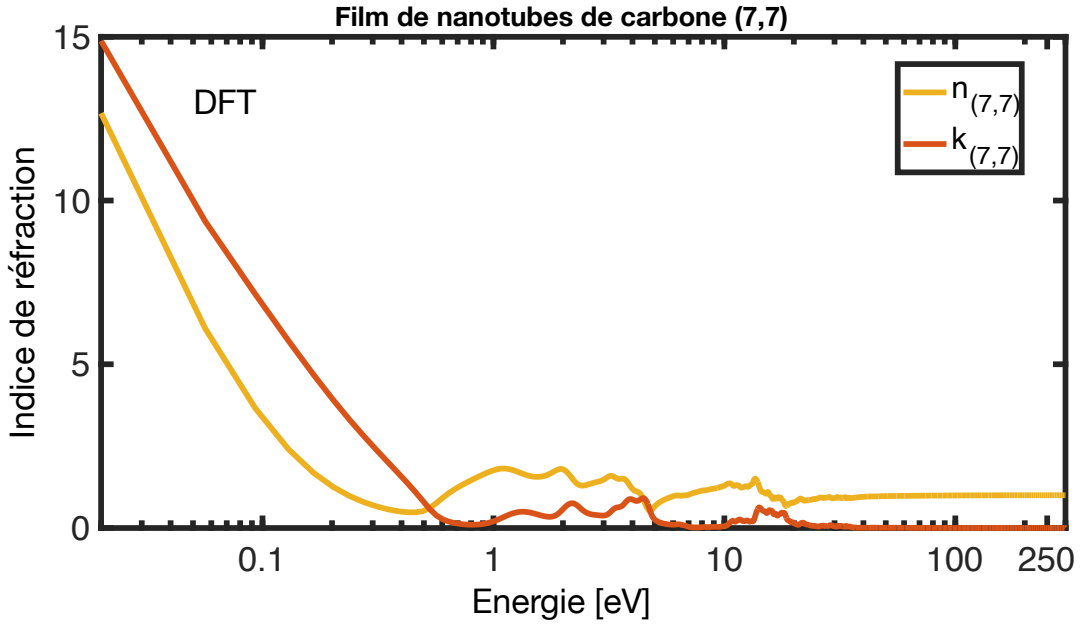

FIGURE 3.9 – Indice de réfraction complexe d'un film de nanotubes de carbone (7,7) prédit par calculs *ab-initio*. La partie réelle n est en jaune et la partie imaginaire k en rouge.

L'indice de réfraction présente une série de pics d'absorption entre 1 et 20 eV liés aux transitions interbandes et une contribution majeure pour des énergies comprises dans l'intervalle [0.01,0.5] eV liée à une contribution type Drude pour les transitions intrabandes. Cet indice de réfraction est une base d'étude intéressante car il présente les caractéristiques que nous retrouverons expérimentalement, à savoir la représentation des transitions interbandes et intrabandes (*cf* section 4.3.5). Néanmoins, ces calculs de DFT étant effectués dans le cadre de l'approximation de la phase aléatoire (RPA), il ne prédisent pas la présence d'excitons.

Reconstruction de l'indice de réfraction d'un film de nanotubes (7,7) par les relations de Kramers-Kronig

Nous allons tester et démontrer la précision de la reconstruction numérique par l'analyse de Kramers-Kronig des parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction d'un film de nanotubes de carbone (7,7).

La figure 3.10-a présente la reconstruction de la partie réelle de l'indice de réfraction d'un film de nanotubes (7,7) à partir de la partie imaginaire. Ici, on utilise la

partie imaginaire k (courbe rouge) comme base pour reconstruire la partie réelle n (courbe jaune). Le résultat de l'implémentation numérique d'une relation de Kramers-Kronig est représenté par les cercles bleus. Les bornes d'intégrations sont E_{inf}=0.02 eV et E_{sup} = 250 eV. La précision de cette reconstruction est tracée sur la figure 3.10-b.

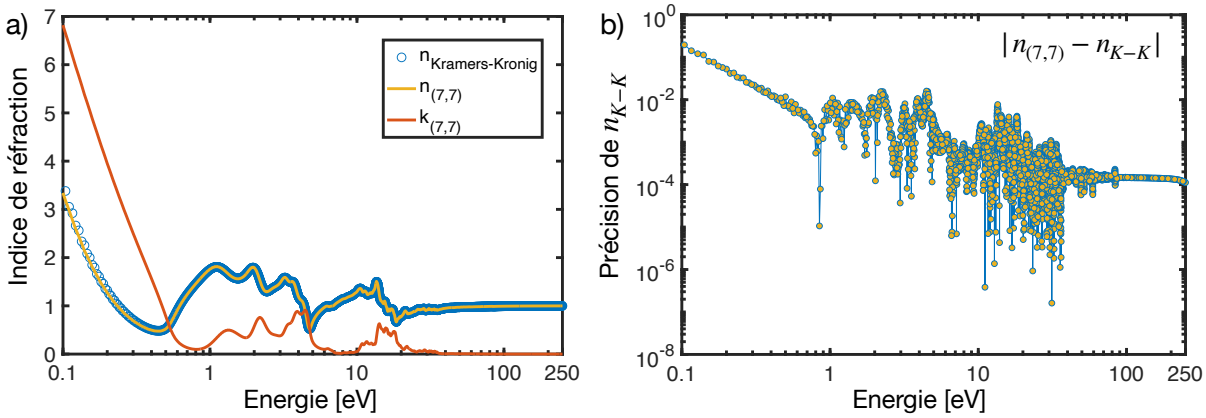

FIGURE 3.10 – a) Reconstruction par implémentation des relations de Kramers-Kronig (K-K) de la partie réelle n (courbe jaune) de l'indice de réfraction d'un film de nanotubes (7,7) à partir de sa partie imaginaire k (courbe rouge). Le résultat de l'implémentation numérique n_{K-K} est représenté par des cercles bleus dans la zone d'intérêt [0.1 , 250] eV. b) Précision de la reconstruction de la partie réelle sur la gamme [0.1 , 250] eV. Les bornes d'intégrations sont E_{inf}=0.02 eV et E_{sup} = 250 eV.

Dans un premier temps, nous remarquons que la précision de la reconstruction est satisfaisante (de l'ordre de 10^{-3}-10^{-4}) sur l'ensemble de la gamme d'énergie, y compris dans la région des transitions interbandes où les pics d'absorption sont étroits. Par ailleurs, on remarque que la précision de la reconstruction de la partie réelle stagne à 10^{-4} à haute énergie, y compris au niveau de la borne supérieure E_{sup} = 250 eV. Nous attribuons cette stagnation aux valeurs prises par la partie imaginaire k dans cette gamme qui est constante et proche de 0.

En revanche, à basse énergie, là où la contribution type Drude domine, la partie imaginaire k augmente et n'est plus constante, ce qui contribue à l'augmentation de l'imprécision de la reconstruction de la partie réelle de l'indice de réfraction.

La figure 3.11-a présente la reconstruction de la partie imaginaire de l'indice de réfraction d'un film de nanotubes (7,7) à partir de la partie réelle n. On utilise la partie réelle n (courbe jaune) comme base pour reconstruire la partie imaginaire k (courbe rouge). Le résultat de l'implémentation numérique d'une relation de Kramers-Kronig est représenté par les cercles bleus. Les bornes d'intégrations sont E_{inf}=0.02 eV et E_{sup} = 250 eV. La précision de cette reconstruction est tracée sur la figure 3.11-b.

Nous notons que sur la figure 3.11-b, en comparaison avec la 3.10-b, une précision à E=10 eV moins bonne de 4 ordres de grandeur que pour la reconstruction de la partie réelle de l'indice de réfraction. Nous attribuons cette diminution de la précision aux valeurs prises par la partie réelle, notamment lorsque l'on s'approche de la borne supérieure, où elle n'est plus proche de 0 comme la partie imaginaire, mais tend vers une constante non nulle.

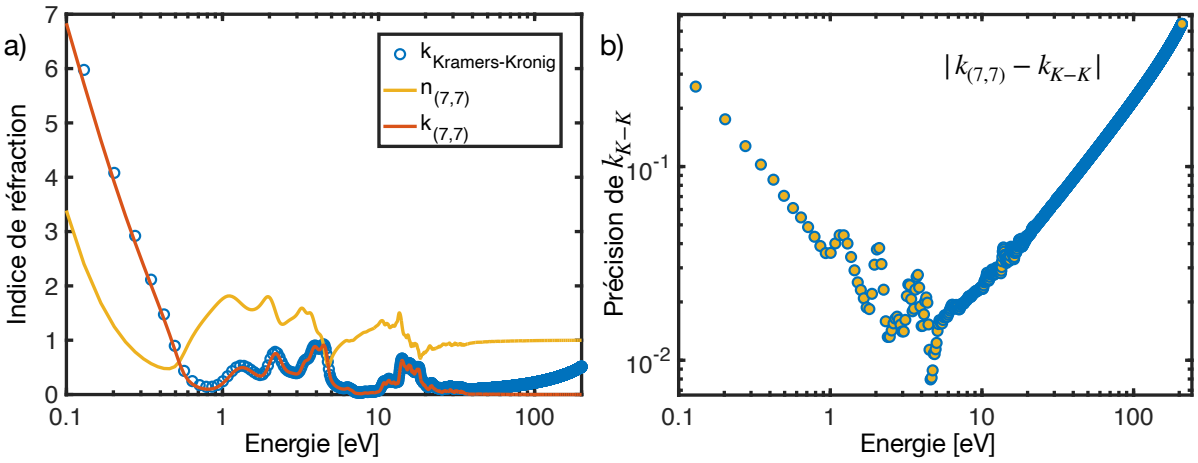

FIGURE 3.11 – a) Reconstruction par implémentation des relations de Kramers-Kronig (K-K) de la partie imaginaire n (courbe rouge) de l'indice de réfraction d'un film de nanotubes (7,7) à partir de sa partie réelle n (courbe jaune). Le résultat de l'implémentation numérique k_{K-K} est représenté par des cercles bleus dans la zone d'intérêt [0.1 , 250] eV. b) Précision de la reconstruction de la partie réelle sur la gamme [0.1 , 250] eV. Les bornes d'intégrations sont E_{inf}=0.02 eV et E_{sup} = 250 eV.

Bilan

Nous retenons de cette étude que pour avoir une précision optimale de la reconstruction de la partie réelle (respectivement imaginaire) de l'indice de réfraction, il nous faut connaître la partie imaginaire (respectivement réelle) sur la plus large gamme d'énergie possible. De plus, la borne inférieure s'avère être un point crucial car dans cette gamme, de part la présence d'un modèle de Drude, les valeurs prises par l'indice de réfraction sont importantes. Pour optimiser la précision de la reconstruction de l'indice de réfraction, idéalement les valeurs prises par le paramètre auquel est appliqué la relation de Kramers-Kronig doivent tendre vers 0 pour les bornes supérieures et inférieures. Nous allons désormais nous intéresser à l'application de ces relations de Kramers-Kronig à la réflectance.

3.2.3 Relations de Kramers-Kronig pour la réflectance

Dans cette section nous allons étudier une variante des relations de Kramers-Kronig explicitées précédemment appliquée à la réflectance. Cette relation constitue l'un des points les plus importants pour notre analyse, à savoir qu'elle lie la constante diélectrique à des paramètres que l'on peut mesurer expérimentalement.

Phase du coefficient de Fresnel $\theta(\omega)$

D'après ce que nous venons d'évoquer, l'objectif d'utiliser les relations de Kramers-Kronig est de relier la partie réelle d'une quantité mesurable à sa partie imaginaire. Cette quantité peut être par exemple la réflectance $\mathrm{R}(\omega) = |\tilde{r}(\omega)|^2$ avec $\tilde{r}(\omega)$ le coefficient de

Fresnel en réflexion ou la transmittance $\mathrm{T}(\omega) \propto |\tilde{t}(\omega)|^2$ avec $\tilde{t}(\omega)$ le coefficient de Fresnel en transmission. Dans notre étude nous nous concentrerons uniquement sur la réflectance. L'astuce proposée par *Jahoda* [236] est d'écrire $\tilde{r}(\omega)$ de la façon suivante, en fonction de son amplitude $|r(\omega)|$ et de sa phase $\theta(\omega)$ et de prendre le logarithme de la quantité obtenue :

$$\tilde{r}(\omega) = |r(\omega)|\mathrm{e}^{i\theta(\omega)} \qquad \ln[\tilde{r}(\omega)] = \ln|r(\omega)| + i\theta(\omega) \tag{3.72}$$

En utilisant cette équation, nous pouvons relier la partie réelle $\ln(\sqrt{R(\omega)})$ à la partie imaginaire $\theta(\omega)$ *via* une relation de Kramers-Kronig. Ce résultat nous permettra de trouver l'indice de réfraction $\tilde{N}(\omega)$ car la réflectance $\mathrm{R}(\omega)$ s'écrit en fonction de l'indice de réfraction. Par exemple, dans le cas d'une seule interface :

$$R(\omega) = \left|\frac{\tilde{N}(\omega) - 1}{\tilde{N}(\omega) + 1}\right| = \left|\frac{n(\omega) + ik(\omega) - 1}{n(\omega) + ik(\omega) + 1}\right| \tag{3.73}$$

La réflectance est le paramètre mesuré expérimentalement. Il nous reste donc à déterminer deux inconnues que sont $n(\omega)$ et $k(\omega)$. Nous aurons donc à déterminer la phase $\theta(\omega)$ à partir de la réflectance grâce à une relation de Kramers-Kronig.

Nous appliquons les relations de Kramers-Kronig à la phase du coefficient de Fresnel $\theta(\omega)$:

$$\theta(\omega) = \theta(0) - \frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_0^{+\infty} \frac{d\ln[R(\omega)]}{d\omega} \ln\left|\frac{\omega + \omega_0}{\omega - \omega_0}\right| d\omega \tag{3.74}$$

Nous noterons que de nombreuses formules ont été trouvées dans la littérature [228, 236–240], pour $\theta(\omega)$ [14], à savoir 6 formules différentes pour la réflectance. Nous retiendrons la formule donnant la meilleure précision, soit l'équation (3.74), pour plus d'informations concernant les diverses équations, se référer à l'Annexe B où ces dernières seront discutées et comparées.

De façon à vérifier l'implémentation numérique mise en place pour la phase du coefficient de Fresnel, nous avons appliqué l'équation 3.74 dans le cadre de deux modèles connus : le modèle de Drude et le modèle de Lorentz afin d'étudier la précision de la reconstruction des données optiques. Ces deux modèles n'ont pas été choisis au hasard car comme nous l'avons décrit au chapitre 1 (*cf* section 1.2.3), ils sont utilisés pour décrire des propriétés optiques dominées par des transitions intrabandes pour le modèle de Drude et interbandes (et excitoniques) pour le modèle de Lorentz. Par ailleurs, on rappelle que dans le cas de notre objet d'étude, les nanotubes de carbone, les transitions interbandes et intrabandes contribuent toutes deux à la constante diélectrique de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Les résultats obtenus ainsi que la précision de la reconstruction par Kramers-Kronig sur ces deux modèles appliqués à deux matériaux connus sont décrits dans l'Annexe B.

14. Les différentes formules sont étudiées et comparées en Annexe B.

Réflectance d'un film de nanotubes de carbone (7,7) déposé sur substrat de CaF_2

Dans cette partie, nous allons discuter de la réflectance d'un film de nanotubes de carbone (7,7) déposé sur substrat de CaF_2. Pour tracer la réflectance, nous utiliserons la méthode des matrices de transfert en lumière incohérente décrite dans la section 3.1.4. En ce qui concerne l'indice de réfraction du CaF_2, nous utiliserons le modèle décrit dans la section 2.2.1 qui est conforme à nos mesures expérimentales. L'indice de réfraction utilisé pour la couche de nanotubes est celui présenté dans la section précédente (*cf* figure 3.9). La géométrie de l'échantillon est présentée figure 3.12 et la réflectance correspondante sur la figure 3.13. Dans le cas que nous considérons d_1=30 nm (film de nanotubes de carbone (7,7)) et d_2=1 mm (substrat de CaF_2). Cette géométrie correspond aux échantillons fabriqués (*cf* section 2.2).

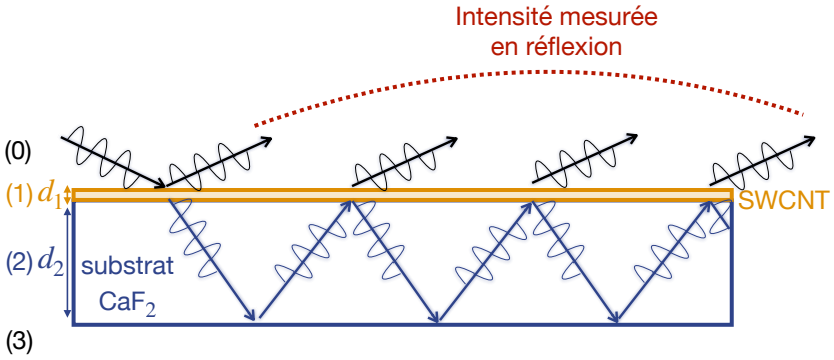

FIGURE 3.12 – Géométrie de l'échantillon air / couche mince de nanotubes de carbone (7,7) calculés par calcul *ab-initio* avec d_1=30 nm / substrat de CaF_2 d'épaisseur d_2=1 mm.

On trace la réflectance dans le cas où le substrat est semi-infini (ligne rouge en pointillés) et dans le cas où il est de taille finie mais la lumière est incohérente dans l'épaisseur du substrat (courbe jaune). En lumière incohérente, on remarque que la contribution de la troisième interface, soit la face arrière du substrat de CaF_2, est visible principalement pour des énergies comprises entre [0.2,5] eV. Dans l'intervalle [0.02,0.2] eV, les deux courbes sont parfaitement superposées. On en déduit alors que la contribution de la face arrière du substrat n'est pas négligeable dans une partie de notre gamme d'intérêt, à savoir du moyen infrarouge à l'ultraviolet.

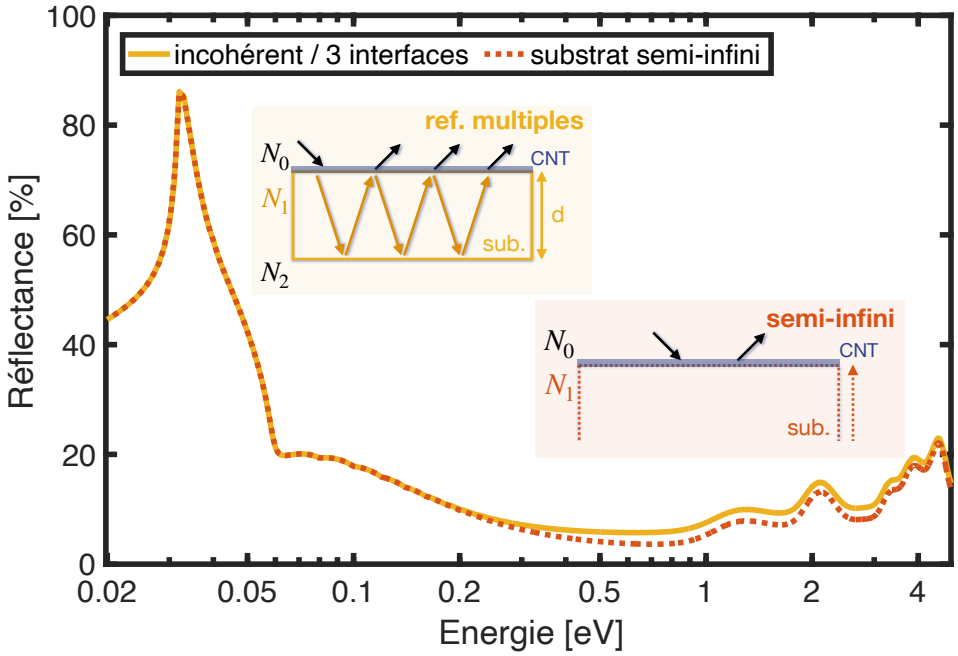

FIGURE 3.13 – Réflectance [%] de la géométrie présentée sur la figure 3.12 dans le cas où le substrat est semi-infini (courbe rouge en pointillés) et dans le cas où le substrat est de taille finie (courbe jaune).

3.3 Méthode d'extraction de l'indice de réfraction

Dans cette section, nous allons détailler la méthode nous permettant d'extraire l'indice de réfraction (ou la constante diélectrique) des nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs à partir de spectres de réflectance. Nous avons précédemment vu que la géométrie de l'échantillon impliquait que la contribution de la face arrière du substrat n'était pas négligeable. L'étape cruciale de ce travail est de relier la réflectance expérimentale r_{03} au coefficient de Fresnel r_{02} décrivant la réflexion d'une onde plane dans une géométrie à 2 interfaces (air / couche de nanotubes de carbone et couche de nanotubes de carbone / substrat de CaF_2 semi-infini). Ceci est nécessaire pour appliquer les relations de Kramers-Kronig.

Nous rappelons l'objectif qui est de connaître l'indice de réfraction complexe d'un film de nanotubes de carbone triés (métalliques ou semi-conducteurs) déposé sur un substrat de CaF_2 sur une très large gamme spectrale (allant de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain). Nous avons vu dans les sections précédentes que l'indice de réfraction complexe était impliqué dans le calcul des coefficients de Fresnel, à la fois dans la réflexion et la transmission. De plus, l'avantage de ces expressions mathématiques est qu'elles sont analytiques. On peut donc exprimer le coefficient de Fresnel complexe en fonction des indices de réfraction des couches successives dans notre géométrie air / film mince / substrat.

3.3.1 Considérations expérimentales

Pour modéliser la réflectance d'un de nos échantillons typiques (présentés au chapitre 2, section 2.2), les paramètres expérimentaux pertinents sont les suivants :

- L'échantillon est éclairé par un faisceau lumineux faiblement focalisé.
- L'angle d'incidence est faible de sorte que les coefficients de Fresnel en polarisation TE ou TM sont presque égaux.
- Les sources lumineuses sont polychromatiques et leur longueur de cohérence est de l'ordre du micron.

En conséquence de ces considérations expérimentales, la modélisation électromagnétique supposera que le faisceau incident peut être décrit comme une onde plane. De plus, étant donné l'angle d'incidence faible, on considérera que la lumière incidente n'est pas polarisée (les coefficients de Fresnel en polarisation TE et TM prennent des valeurs *quasi*-équivalentes lorsque l'angle d'incidence est faible).

Nous avons vu la géométrie de l'échantillon sur la figure 3.12, à savoir un film de nanotubes de carbone sur substrat de CaF_2 dans l'air. L'épaisseur du film de nanotubes est notée d_1 et celle du substrat d_2. Le coefficient de Fresnel pour la première interface entre l'air (indice 0) et le film de nanotube (indice 1) est noté r_{01} et celui à la deuxième interface r_{12}. Le coefficient de Fresnel à la dernière interface, entre le substrat et l'air est noté r_{23}. L'épaisseur des films de nanotubes sera de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et celle du substrat est d_2=1mm.

3.3.2 Modélisation électromagnétique

Comme nous l'avons vu dans la section liée à la description des coefficients de Fresnel, en réflexion le coefficient de Fresnel à 2 interfaces s'écrit comme :

$$r_{02} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{2i\gamma_1 d_1}}{1 + r_{01}r_{12}e^{2i\gamma_1 d_1}} \tag{3.75}$$

Avec γ_1 la constante de propagation dans le milieu définie par $\gamma_i = \frac{\omega}{c}\sqrt{\tilde{n_i}^2 - \sin^2\alpha}$, $\tilde{n_i}$ est l'indice de réfraction du milieu (i), ω est la fréquence, c la vitesse de la lumière dans le vide et α l'angle d'incidence.

Par ailleurs, ce coefficient de Fresnel ne décrit pas l'échantillon suffisamment précisémment dans la mesure où il n'inclut pas la réflexion de la lumière par la face arrière du substrat. Nous avons vu que le substrat ne pouvait être traité comme purement semi-infini bien que son épaisseur soit grande (1 millimètre) devant celle du films de nanotubes car il est transparent avec très peu de pertes pour des énergies supérieure à 0.5 eV. Nous allons considérer que la face arrière du substrat réfléchit la lumière de façon incohérente [15], ce qui entraînera une contribution sur les spectres de réflectance de

15. Ce traitement en lumière incohérente est justifié dans la mesure où l'on observe pas d'oscillations (Fabry-Pérot) sur les spectres de réflectance du substrat (*cf* figure 3.6-a)

l'échantillon. L'expression analytique de la réflectance décrivant cette géométrie est la suivante :

$$R = R_{02} + T_{02}R_{23}e^{-4\mathrm{Im}[\gamma_2]d_2}\frac{1}{1 - R_{02}R_{23}e^{-4\mathrm{Im}[\gamma_2]d_2}} \tag{3.76}$$

R_{02}=$|r_{02}|^2$, R_{23}=$|r_{23}|^2$ et T_{02}=$|t_{02}|^2$ $\mathrm{Re}\left[\frac{\gamma_2}{\gamma_0}\right]$ avec t_{02} le coefficient de Fresnel en transmission à 2 interfaces.

L'indice de réfraction complexe peut être extrait du coefficient de Fresnel $\tilde{r}(\omega)$. Ce dernier étant un nombre complexe, il peut s'écrire en fonction de son module $|r(\omega)|$ et de sa phase $\theta(\omega)$ comme :

$$\tilde{r}(\omega) = |r(\omega)|e^{i\theta(\omega)} \tag{3.77}$$

Nous avons vu dans la section 3.2.3, que le module et la phase du coefficient de Fresnel peuvent être liées par une relation de Kramers-Kronig [236, 240] :

$$\theta(\omega) = \theta_0 - \frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_0^{+\infty}\frac{d\ln[R(\omega)]}{d\omega}\ln\left|\frac{\omega+\omega_0}{\omega-\omega_0}\right|d\omega \tag{3.78}$$

R est la réflectance et θ_0=-π[239]. L'important dans l'utilisation de cette équation est que la phase du coefficient de Fresnel dépend uniquement de la réflectance (grandeur accessible expérimentalement).

3.3.3 Substrat transparent d'épaisseur finie : méthode itérative

L'équation 3.76 décrivant la réflectance n'est pas le module au carré d'un nombre complexe R(ω) $\neq$ |r(ω)|^2. De ce fait, l'équation 3.78 ne peut pas être utilisée pour déterminer sa phase. L'indice de réfraction complexe de la couche de nanotubes de carbone $\tilde{N}_1$ apparaît dans r_{01}, r_{12} et γ_1. On peut réécrire le coefficient de Fresnel $|r_{02}|e^{i\theta_{02}}$:

$$|r_{02}|e^{i\theta_{02}} - \frac{r_{01}(\tilde{N}_1) + r_{12}(\tilde{N}_1)e^{2i\gamma_1(\tilde{N}_1)d_1}}{1 + r_{01}(\tilde{N}_1)r_{12}(\tilde{N}_1)e^{2i\gamma_1(\tilde{N}_1)d_1}} = 0 \tag{3.79}$$

r_{02} est fonction de $\tilde{N}_1$ et de $\tilde{N}_2$. Une résolution numérique de l'équation 3.79 permet d'obtenir la valeur de l'indice de réfraction du film de nanotubes $\tilde{N}_1$ si on connaît la valeur numérique du nombre complexe r_{02} de cette même équation. Ainsi, tous les paramètres de cette équation sont connus à l'exception de l'indice $\tilde{N}_1$.

On résout cette équation pour tout ω et on trouve l'indice de réfraction complexe de la couche de nanotubes de carbone. La quantité $\tilde{r}_{02} = |r_{02}|e^{i\theta_{02}}$ est obtenue par une méthode itérative. On note [241, 242] que $R_{02} = |r_{02}|^2$:

$$R_{02} = R - \frac{T_{02}}{1 - R_{02}R_{23}e^{-4Im[\gamma_2]d_2}}R_{23}e^{-4Im[\gamma_2]d_2} \tag{3.80}$$

On propose l'algorithme itératif suivant pour extraire l'indice de réfraction complexe $\tilde{N}_1$ à partir de spectres de réflectance R :

Étape (k)

$$R_{02}^{(k)} = R - \frac{T_{02}^{(k-1)}}{1 - R_{02}^{(k-1)}\, R_{23} e^{-4Im[\gamma_2]d_2}} R_{23} e^{-4Im[\gamma_2]d_2} \tag{3.81}$$

$$\theta_{02}^{(k)}(\omega) = -\pi - \frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_0^{+\infty} \frac{d}{dx}\left[\ln R_{02}^{(k)}\right] \ln\left|\frac{x+\omega}{x-\omega}\right| dx \tag{3.82}$$

$$\tilde{N}_1^{(k)}\text{solution de} \longrightarrow \sqrt{R_{02}^{(k)}} e^{i\theta_{02}^{(k)}} - \frac{r_{01}[\tilde{N}_1^{(k)}] + r_{12}[\tilde{N}_1^{(k)}] e^{2i\gamma_1[\tilde{N}_1^{(k)}]d_1}}{1 + r_{01}[\tilde{N}_1^{(k)}] r_{12}[\tilde{N}_1^{(k)}] e^{2i\gamma_1[\tilde{N}_1^{(k)}]d_1}} = 0 \tag{3.83}$$

Cet algorithme est initialisé par la condition suivante : $R_{02}^{(0)} = R$. L'objectif est de retirer la contribution de la face arrière du substrat afin de s'approcher par itérations de la réflectance du substrat semi-infini. Nous présenterons dans la section suivante l'application de cette méthode.

3.3.4 Application à la configuration expérimentale

Dans cette partie, nous allons appliquer la méthode itérative présentée dans la section précédente à la réflectance de la géométrie présentée sur la figure 3.13. L'objectif ici est de calculer la réflectance d'une structure multicouches : air / couche mince de nanotubes de carbone / substrat de CaF_2 / air équivalente à la géométrie expérimentale. Pour modéliser la couche de nanotubes de carbone, nous utiliserons la constante diélectrique complexe donnée par les calculs *ab-initio*, dont le calcul est explicité dans la section 4.2.3, pour une couche constituée uniquement de nanotubes (7,7) disposés aléatoirement. Nous avons précédemment étudié cet indice de réfraction dans la section 3.2.2.

Impact des itérations sur le spectre de réflectance

Dans un premier temps, nous allons étudier l'impact des itérations sur l'évolution du spectre de réflectance. L'objectif de cette méthode est de retirer la contribution de la face arrière du substrat de CaF_2 en lumière incohérente. Nous avons vu sur la figure 3.13 la différence entre la réflectance à 3 interfaces en lumière incohérente (*cf* figure 3.14) et la réflectance à deux interfaces, supposant un semi-infini (*cf* figure 3.14). Nous rappelons que pour appliquer les relations de Kramers-Kronig à la réflectance, nous avons besoin d'accéder à la réflectance corrigée de la contribution de la troisième interface.

La figure 3.14 montre l'évolution du spectre de réflectance avec le processus d'itération. A l'itération 0, le spectre de réflectance (courbe violette en tirets) est parfaitement superposé au spectre de réflectance à 3 interfaces en lumière incohérente R_{03}^{inc} (courbe jaune). En revanche, après une première itération, le spectre est corrigé (courbe bleue en ligne pointillée) et tend vers la réflectance à deux interfaces R_{02} (courbe rouge).

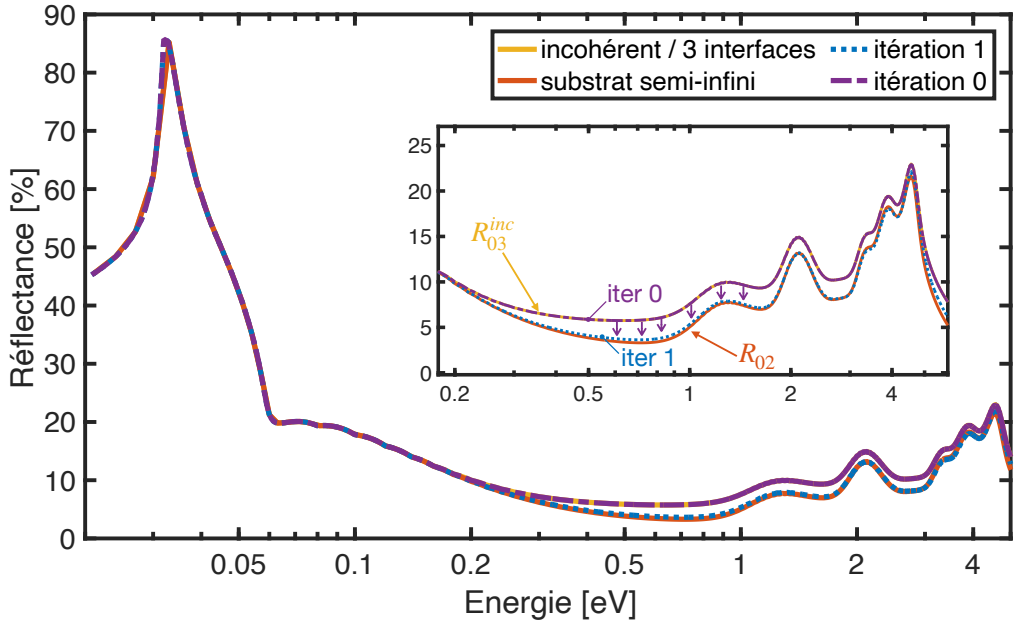

FIGURE 3.14 – Réflectance [%] de la géométrie présentée figure 3.12 en tenant compte de 3 interfaces en lumière incohérente (courbe jaune), de deux interfaces avec un substrat semi-infini (courbe rouge). Le spectre de réflectance à l'itération 0 (après 1 itération) est la courbe violette en tirets (courbe bleue en ligne pointillée).

On trace la différence entre le spectre de réflectance à l'itération 0 et après une itération sur la figure 3.15. On note que dans l'intervalle [0.05,0.15] eV, la différence entre les spectres est nulle (de l'ordre de 10^{-300}). Le processus d'itération agit principalement sur la gamme [0.2,5] eV et représente un décalage de 2 % de la courbe de réflectance à 0.5 eV. Nous allons voir dans la partie suivante comment évolue l'indice de réfraction en fonction du processus itératif et étudier sa convergence.

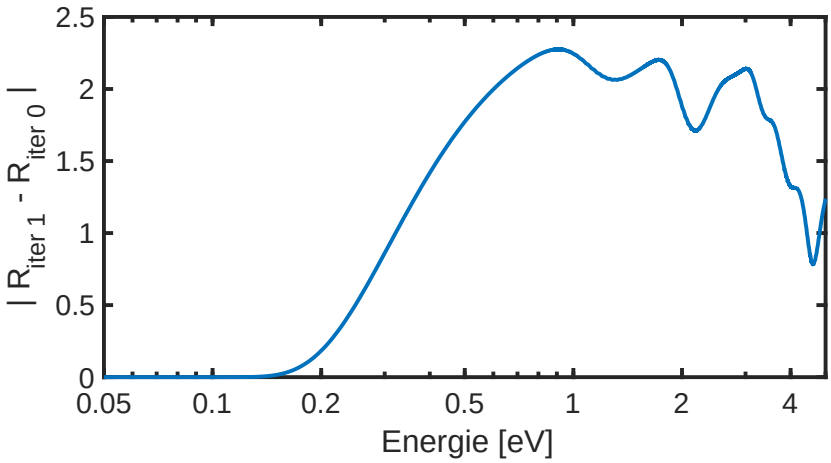

FIGURE 3.15 – Différence entre le spectre de réflectance à l'itération 0 et après 1 itération.

Impact des itérations sur la reconstruction de l'indice de réfraction

Dans cette partie, nous allons étudier l'impact des itérations sur la reconstruction de l'indice de réfraction complexe. Ce dernier est tracé sur la figure 3.16 avec 3.16-a la partie réelle n et 3.16-b la partie imaginaire k. Nous comparons les courbes obtenues par analyse de Kramers-Kronig sur les spectres de réflectance après 0 et 1 itération (respectivement les courbes bleues et violettes) avec l'indice de réfraction initial (courbes jaunes). On remarque qu'après une itération, les courbes tendent vers les valeurs initiales données par la DFT, particulièrement dans la région [0.2,1] eV.

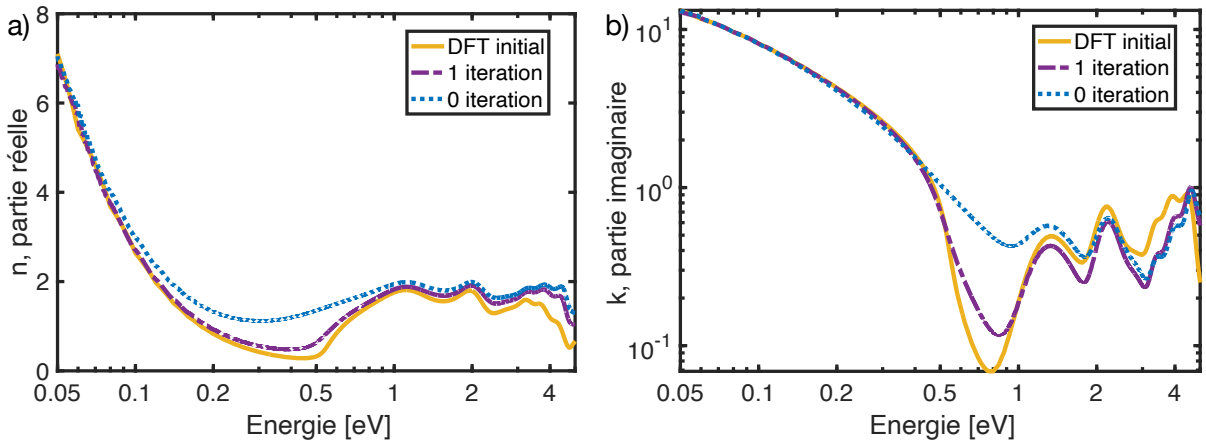

FIGURE 3.16 – a) Partie réelle et b) partie imaginaire de l'indice de réfraction calculées par la DFT (calcul *ab-initio*) en bleu. La courbe jaune (pointillés) correspond à la reconstruction de l'indice de réfraction après une itération (appelée itération 0) et la courbe rouge (pointillés) après deux itérations (appelée itération 1). c) Réflectance [%] de la géométrie air / couche de nanotubes (7,7) d'épaisseur 30 nm / substrat de CaF_2 / air.

Nous allons désormais étudier l'impact du nombre d'itérations afin de vérifier si la convergence est atteinte, et déterminer combien d'itérations sont nécessaires pour y arriver. Pour cela, nous traçons sur la figure 3.17 la différence en valeur absolue entre l'indice de réfraction initial de la DFT et l'indice de réfraction obtenu par analyse de Kramers-Kronig des spectres de réflectance corrigés par les itérations successives. Nous en déduisons dans un premier temps qu'il semblerait que la convergence soit atteinte après un faible nombre d'itérations. Pour préciser ce constat, nous traçons l'écart moyen absolu sur la figure 3.18.

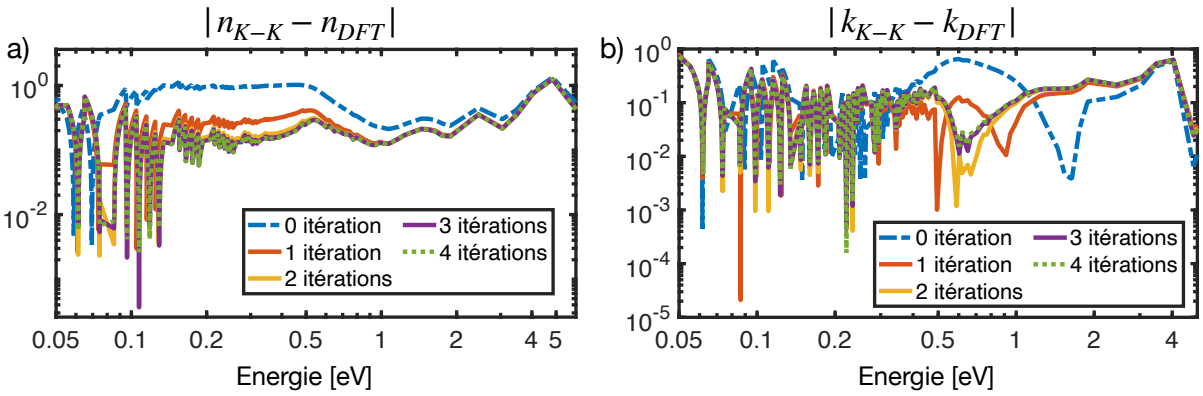

FIGURE 3.17 – Différence en valeur absolue entre l'indice de réfraction obtenu par Kramers-Kronig et l'indice de réfraction initial de la DFT en fonction des itérations. a) partie réelle de l'indice et b) partie imaginaire.

D'après la figure 3.18, nous remarquons la présence d'un plateau lorsque le nombre d'itérations augmente à la fois pour la partie réelle et imaginaire, c'est à dire que la convergence est atteinte après 2 itérations. Ce résultat est très encourageant et démontre qu'*a priori*, une seule itération sera nécessaire sur les spectres expérimentaux pour atteindre une précision satisfaisante.

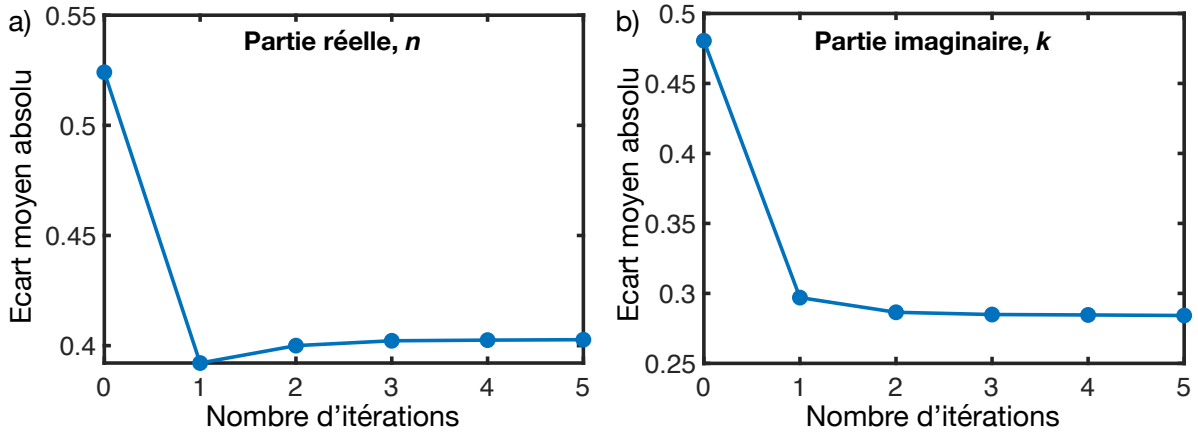

FIGURE 3.18 – Écart moyen absolu en fonction du nombre d'itérations pour a) la partie réelle et b) la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe.

Bilan

La figure 3.19 présente un schéma récapitulatif de la méthode d'extraction de données optiques à partir de mesures expérimentales de réflectance introduite dans cette section.

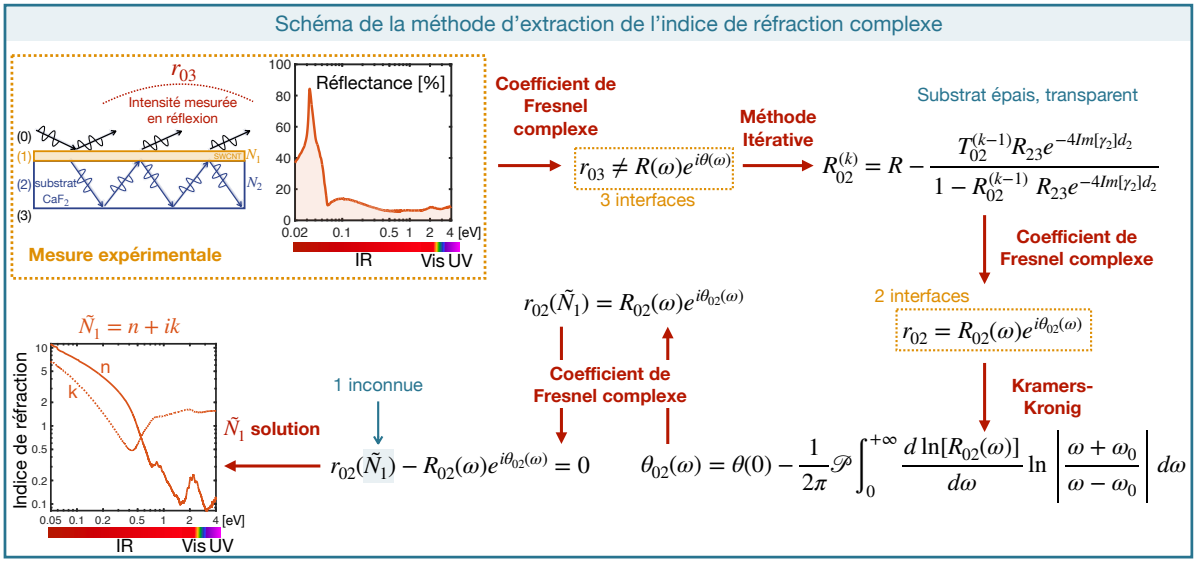

FIGURE 3.19 – Schéma récapitulatif de la méthode d'extraction de l'indice de réfraction complexe d'une couche mince sur substrat épais transparent à partir d'une mesure expérimentale de réflectance.

Pour résumer ce que nous avons vu dans ce premier axe dédié aux aspects théoriques et à l'implémentation numérique :

- La constante diélectrique (de façon équivalente l'indice de réfraction) complexe est liée à la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu. Elle apparaît notamment dans les expressions analytiques des coefficients de Fresnel qui décrivent la réflexion et la transmission d'une onde à une interface entre deux milieux. Par ce biais, la constante diélectrique est le paramètre fondamental qui permet de tracer entre autres la réflectance et la transmittance notamment de systèmes multicouches *via* la méthode des matrices de transfert.

- Nous avons vu que les relations de Kramers-Kronig sont des relations intégrales qui lient la partie réelle d'une fonction à sa partie imaginaire. Elles sont utilisées en optique pour l'indice de réfraction complexe et également pour le coefficient de Fresnel complexe.

- Nous avons traité un cas similaire à notre configuration expérimentale de façon à étudier la précision de la reconstruction des données optiques. Pour cela, nous avons étudié un film de nanotubes de carbone métallique (7,7) dont la constante diélectrique est prédite par des calculs *ab-initio*. La méthode d'extraction de la constante diélectrique dans la géométrie considérée implique la connaissance du coefficient de Fresnel complexe à deux interfaces r_{02}. Étant donné le caractère épais et transparent du substrat, une méthode itérative a permis d'extraire cette quantité des spectres de réflectance.

Cette étude nous permet de conclure sur la précision numérique de la reconstruction de l'indice de réfraction complexe par analyse de Kramers-Kronig attendue dans notre configuration expérimentale et sur notre gamme spectrale d'intérêt. D'après la figure

3.18, après une itération, l'écart moyen absolu entre la partie réelle de l'indice de réfraction reconstruit par Kramers-Kronig et celui attendu est < 0.4 sur la gamme [0.05,5] eV. De plus, nous retiendrons que d'après l'étude de la convergence de la méthode itérative, une itération sera suffisante pour les spectres de réflectance expérimentaux.

B - Méthode expérimentale

3.4 Spectroscopie de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain

Dans cette dernière section du chapitre dédié à la méthode de détermination des propriétés optiques de couches minces (de nanotubes de carbone) sur substrat, nous allons décrire la méthode expérimentale de mesure de spectres de réflectance et de transmittance. En effet, comme nous l'avons vu dans la section dédiée à la méthode d'extraction de l'indice de réfraction, la mesure centrale est la réflectance (*cf* figure 3.19). Nous allons donc voir comment mesurer la réflectance (et la transmittance) d'échantillons de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Pour cela, nous allons décrire les dispositifs expérimentaux, et en particulier les platines de réflexion / transmission adaptées sur les spectromètres. Afin de couvrir la gamme de l'ultraviolet au proche infrarouge, nous avons utilisé un spectromètre UV-Vis-NIR et pour la gamme du proche infrarouge à l'infrarouge lointain un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR). En effet, comme nous venons de le voir dans la section précédente, pour l'analyse *via* les relations de Kramers-Kronig, bien que notre gamme d'intérêt soit principalement dans le moyen infrarouge, il est nécessaire que les mesures soient faites sur une large gamme spectrale.

La spectroscopie est une technique d'étude de la matière *via* son interaction avec la lumière. Elle consiste à mesurer et analyser les propriétés de la lumière émise, absorbée ou diffusée par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde. Les spectromètres permettent d'accéder à une mesure de l'évolution du spectre après interaction avec l'échantillon (par exemple la réflectance, transmittance) qui est liée aux propriétés microscopiques de la matière. Dans la mesure où la puissance du faisceau est suffisament faible, les modifications de l'état de l'échantillon induites par la sonde (lumière) peuvent être négligées et on peut étudier la réponse du système non perturbé.

3.4.1 Spectroscopie UV - Visible - proche Infrarouge

Dans un premier temps, nous allons décrire le principe de la mesure de réflectance et transmittance de l'ultraviolet au proche infrarouge en utilisant un spectrophotomètre.

Principe

Le spectrophotomètre de base comporte un monochromateur (en général équipé d'un réseau de diffraction) pour séparer les différentes longueurs d'onde. Les différentes sources peuvent être un filament de tungstène (350-1700 nm), une lampe à arc au deutérium (190-400 nm) et les détecteurs des barrettes de photodiodes ou des CCD. Le spectrophotomètre que nous utilisons est un *Cary 5000 UV-Vis-NIR*, c'est un spectro-

photomètre dont la gamme spectrale de fonctionnement va de l'ultraviolet (175 nm) au proche infrarouge (3300 nm). Ce dernier fonctionne avec un double faisceau, la lumière est séparée en deux avant d'atteindre l'échantillon. L'un des faisceaux est utilisé comme référence et traverse le même chemin optique que le deuxième excepté l'échantillon. En général, les échantillons pour la spectrophotométrie UV-visible sont des solutions dont on mesure l'absorbance (loi de Beer-Lambert), similairement à ce que nous avons décrit dans le chapitre 2 (section 2.1.2), pour la caractérisation des solutions de nanotubes de carbone. Néanmoins, dans notre cas nous allons mesurer la réflectance d'un échantillon, pour cela nous allons utiliser le module de réflectance.

Module de réflectance

L'accessoire *réflectance spéculaire absolue* est conçu pour mesurer la réflectance d'un échantillon. Il est installé dans le compartiment échantillon, comme montré sur la figure 3.20-a, les éléments optiques sont montés sur une plateforme mobile. Ce module comporte un ensemble de deux blocs symétriques et de miroirs équivalents. Il présente une configuration double VW avec un miroir sphérique (S1) et deux miroirs toroïdaux (T1 et T2) par faisceau. Les miroirs sphériques A et B sont mobiles pour mesurer la référence et le bruit du détecteur. Le bloc contenant le miroir A possède un emplacement pour accueillir le porte échantillon (figure 3.20-b). Le faisceau de référence passe par le bloc contenant le miroir B.

Cet accessoire utilise une modification de la configuration VW décrite pour la première fois par *Strong* [243]. Sur le schéma de la figure 3.20-a, on peut voir les deux faisceaux (configuration «V» en rouge pour la référence et «W» en vert pour la mesure). La figure 3.20-b est un zoom au niveau du bas de l'accessoire (tracé «W» en vert sur la figure 3.20-a) sur la configuration de mesure avec l'échantillon et le miroir connu. La réflectance spéculaire absolue est calculée en utilisant une paire de miroirs appariés comme miroirs de comparaison pour effectuer l'étalonnage et mesurer la réflectance de l'échantillon. Cette méthode suppose que les miroirs de comparaison sont initialement, et peuvent rester, une paire parfaitement appariée. Dans le cas de cet accessoire, du fait du miroir mobile, le même élément est utilisé dans les configurations V et W, ce qui élimine une source d'imprécision. En ce qui concerne le porte échantillon, il a été conçu pour l'échantillon à étudier, à savoir que le point crucial est que l'échantillon et le miroir connu soient dans le même plan lorsque le faisceau les atteint. De plus, on note que l'angle d'incidence α sur l'échantillon dans cette configuration est inférieure à 7°.

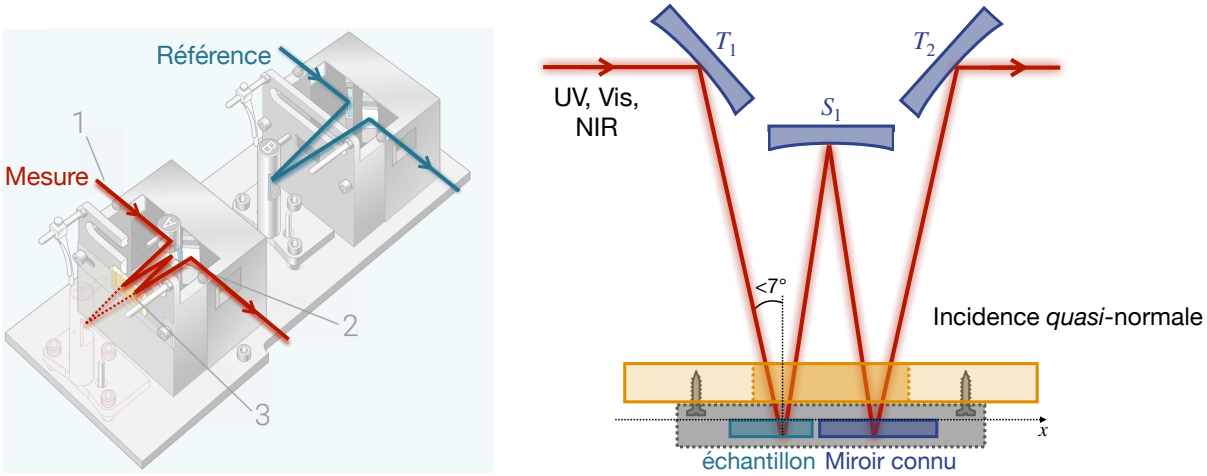

FIGURE 3.20 – a) Schéma du module de réflectance du fabricant avec 1 l'entrée du faisceau, 2 le miroir sphérique mobile monté sur trois points et 3 l'emplacement pour le porte échantillon (configuration «V» en rouge pour la référence et «W» en vert pour la mesure). b) Chemin optique du faisceau dans la configuration «W» avec le miroir connu et le porte échantillon adapté.

En résumé, le montage mobile des miroirs sphériques leur permet d'être utilisés à la fois pour l'étalonnage et la mesure d'échantillons. Par conséquent, les mêmes composants optiques se trouvent dans le trajet lumineux pendant l'étalonnage et la mesure. Lorsqu'un échantillon est monté, le seul changement dans le système est dû à la réflectivité de l'échantillon. On obtient ainsi une valeur absolue de la réflectance.

3.4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Dans un second temps, nous allons décrire le montage expérimental nous permettant de mesurer la réflectance et la transmittance des échantillons du proche infrarouge à l'infrarouge lointain par spectroscopie à transformée de Fourier.

Principe

En spectroscopie infrarouge, la gamme de fréquence des photons s'étend de 5 à 12000 cm^{-1}, soit du proche visible (1.5 eV) à l'infrarouge très lointain (0.0006 eV). Les spectromètres à transformée de Fourier fonctionnent sur la base de la transformée de Fourier qui permet de passer d'une information spatiale à une information spectrale. Dans ce cas, la source lumineuse émet un spectre continu de lumière infrarouge, qui est, par la suite et comme nous le verrons, dirigé vers un interféromètre.

Contrairement au spectromètre dispersif, dans l'interféromètre l'ensemble des longueurs d'onde sont détectées simultanément par un détecteur tandis que les conditions d'auto-interférence sont modifiées dans l'espace et le temps par le mouvement d'un miroir mobile. Le spectre est alors extrait par transformée de Fourier du domaine spatial au domaine fréquentiel. L'interféromètre de Michelson [244] est une configuration interférométrique qui permet de mettre en place la spectroscopie infrarouge à transformée de

Fourier (FTIR). Cet interféromètre est schématisé sur la figure 3.21. Dans un premier temps, la lumière traverse un diaphragme (roue) d'ouverture et est collimatée avant de traverser une lame séparatrice (notée BS sur le schéma). La lame séparatrice idéale est non absorbante et a une réflectance / transmittance équivalente (50 %). La composante transmise par la lame séparatrice est dirigée vers un miroir mobile (à distance L+δ) et la composante réfléchie vers un miroir fixe (à distance L). Du fait de cette différence de marche, les composantes se recombinent avec une différence de phase, à l'origine des interférences. Ainsi, le signal enregistré par le détecteur est fonction du chemin optique δ donnant l'interférogramme I(δ), le spectre est alors obtenu par transformée de Fourier. L'interférogramme est décrit par la superposition cohérente des deux faisceaux retardés de τ [245, 246] :

$$I(\tau) = \frac{c}{8\pi T} \int_{-T/2}^{T/2} dt \left| \frac{\vec{E}(r,t) + \vec{E}(r,t+\tau)}{2} \right|^2 \tag{3.84}$$

où τ=δ/c est le retard entre les deux faisceaux, T est la période d'intégration et $\vec{E}(r,t)$ le champ électrique tel que :

$$\vec{E}(r,t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \sqrt{B(\omega)} e^{i(\omega t - \vec{k}\cdot\vec{r})} \tag{3.85}$$

avec B(ω) la densité spectrale de puissance et $\vec{k}$ le vecteur d'onde. La densité spectrale de puissance peut-être extraite par transformée de Fourier de l'interférogramme mesuré I(τ) :

$$B(\omega) = \frac{32\pi^2 T}{c} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \left(I(\tau) - \frac{I_0}{2} \right) e^{-i\omega\tau} \tag{3.86}$$

I_0 est défini comme I(δ=0) :

$$I_0 = \frac{c}{8\pi T} \int_{-T/2}^{T/2} dt |\vec{E}(r,t)|^2 \tag{3.87}$$

Dans la réalité expérimentale, la transformation de Fourier ne peut pas garantir que le domaine d'intégration s'étende jusque l'infini pour τ. En effet, la longueur L du bras de l'interféromètre a un déplacement maximal du miroir noté δ_{max} et donc par extension un τ_{max}. De plus, I(τ) est connu uniquement pour un ensemble discret de valeurs. Expérimentalement, ces limitations sont surmontées *via* les compromis suivants :

- **Apodisation** : lorsque l'interférogramme est tronqué à τ_{max}, pour rendre cette troncature plus douce, il est multiplié par une fonction d'apodisation (*Blackman-Harris* dans ce cas).
- **Résolution** : δ_{max} (longueur de bras de l'interféromètre finie) limite la résolution de telle sorte que la résolution maximale mesurable est définie par $\Delta\ \omega$=$1/\delta_{max}$.

- **Repliement de spectres** : l'interférogramme est mesuré à intervalles fixes en utilisant comme système de référence une source monochromatique (laser He-Ne dans ce cas) dont le diagramme d'interférence est cosinusoïdal.

En comparaison avec un spectromètre à balayage (dispersif), le spectromètre à transformée de Fourier présente les avantages suivants [247, 248] :

- Avantage multiplexe (ou Fellgett) : recueil simultané de l'information sur toutes les longueurs d'onde, ce qui résulte en un plus haut rapport signal sur bruit pour un temps de balayage donné.
- Débit (avantage de Jacquinot) : le débit de l'interféromètre est déterminé exclusivement par le diamètre du faisceau collimaté venant de la source contrairement à un instrument dispersif (le monochromateur a une ouverture d'entrée et de sortie).

Au vu des deux points précédents, les composantes spectrales sont mesurées en un temps T qui correspond au temps que met le miroir mobile pour parcourir le déplacement maximal L à l'intérieur de l'interféromètre (typiquement en secondes).

La résolution typique des spectromètres à transformée de Fourier est de 4 cm^{-1} (retard maximum de 0.25 cm). Néanmoins, il est possible d'atteindre des résolutions beaucoup plus grandes notamment en remplaçant les miroirs plans par des miroirs coins de cube [16]. En conséquences, en 1966 *Connes* a pu mesurer la température de l'atmosphère de Vénus en enregistrant le spectre du CO_2 vénusien avec une résolution de 0.1 cm^{-1} [249]. Plus récemment, les premières images de spectroscopie infrarouge de Pluton ont été recueillies en 2015 grâce à un instrument d'imagerie Infrarouge-Visible (RALPH) qui comprend une Caméra Infrarouge (LEISA) composée de pixels MCT (détecteur discuté dans la suite) [250].

Dispositif expérimental

Les mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ont été réalisées sur la plateforme IRRAMAN de l'Université de Montpellier sur un spectromètre Bruker IFS 66v/S.

Le spectromètre Bruker IFS 66v/S comprend un interféromètre de Michelson, sa gamme spectrale de fonctionnement s'étend de l'infrarouge lointain ($<$10 cm^{-1}) au visible (30000 cm^{-1}), selon les détecteurs. L'instrument est interfacé *via* le logiciel *OPUS* qui permet de contrôler à distance les différents blocs (contrôle de l'ouverture de la source, alignement de la lame séparatrice de faisceau, changement de la position du miroir mobile de la platine de réflectance) alors que le système reste sous vide. Comme on le voit sur la figure 3.21, le spectromètre possède trois grands compartiments : un compartiment où l'on retrouve l'interféromètre et la source séparé du deuxième compartiment (contenant la platine pour l'échantillon) par une fenêtre en KBr commutable et enfin un compartiment

16. Le faisceau qui sort d'un miroir coin de cube est parallèle au faisceau incident peu importe l'orientation du miroir.

où l'on retrouve l'ensemble des emplacements pour les détecteurs internes au spectromètre (diode Si, DTGS, MCT). De plus, on retrouve également une sortie, dénomée **B** pour un détecteur externe : le bolomètre. L'ensemble de ces compartiments peut être mis sous vide indépendamment grâce à une pompe (*cf* figure 3.21). Le vide est une condition très importante, particulièrement dans le domaine de l'infrarouge où l'air possède une signature caractéristique (absorption de molécules d'eau et de CO_2). La pompe en question permet d'atteindre un vide de l'ordre de 2 mbar.

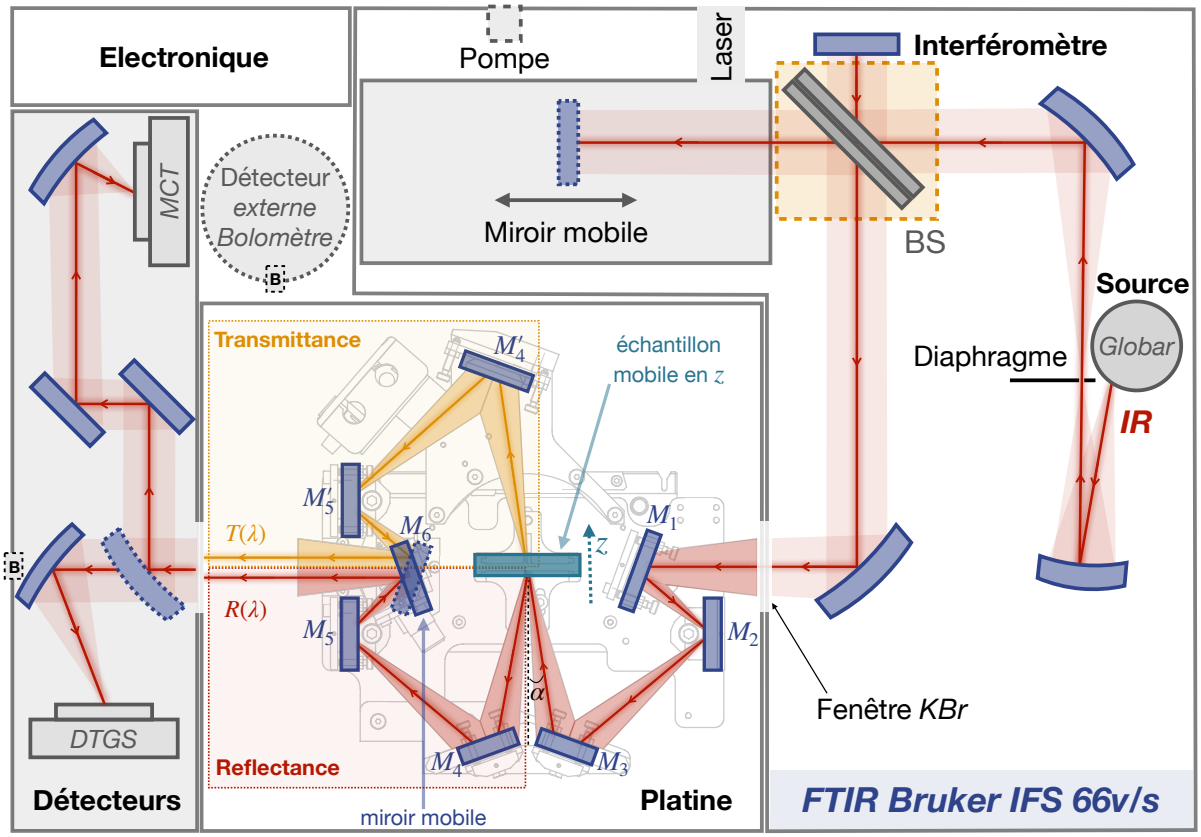

FIGURE 3.21 – Schéma du chemin optique dans le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (*FTIR* Bruker IFS66v/S) adapté avec la plateforme de réflectance / transmittance.

On détaille dans la suite le rôle des différents compartiments présentés sur le schéma figure 3.21 :

- Compartiment 1 (interféromètre de Michelson et source) : Un miroir focalise le faisceau de la lampe (*Globar* dans ce cas, discuté dans la partie suivante) sur une roue de diaphragme dont le diamètre est sélectionné sur le logiciel pilote *OPUS* (3 mm dans ce travail). Un second miroir collimate le faisceau avant qu'il n'entre dans l'interféromètre. La lame séparatrice (notée BS sur le schéma) est amovible et sera changée selon la gamme spectrale d'intérêt (Ge : KBr dans le moyen-infrarouge et Mylar dans l'infrarouge lointain). Le miroir mobile se déplace sur coussin d'azote, ce qui minimise les frottements. Le déplacement maximal du miroir mobile limite la résolution de l'instrument à 0.25 cm^{-1}. Après recombinaison sur la lame séparatrice, le faisceau est dirigé vers le compartiment échantillon.

- Compartiment 2 (platine) : L'unité A 510/Q-T est un accessoire conçu pour mesurer simultanément la réflectance et la transmittance d'un échantillon. Son avantage principal est que ces deux spectres peuvent être acquis exactement au même endroit de l'échantillon sans interrompre le spectromètre ou casser le vide. Ceci est rendu possible par le miroir mobile M_6 dont la position est pilotée par l'interface logicielle. De plus, on note la symétrie de la platine avec le même nombre miroir sur les deux voies (M_4, M_5 pour la réflectance et M'_4, M'_5 pour la transmittance). Pour calibrer la mesure, on utilise un miroir d'or pour les réglages en réflectance placé dans le compartiment échantillon. On note qu'une adaptation a été apportée au porte échantillon qui est mobile en z (*cf* figure 3.21) et dont la position est désormais ajustable avec une vis micrométrique. Ce point est important puisqu'il permet de placer l'échantillon dans le plan focal avec précision peu importe son épaisseur.

- Compartiment 3 (détecteurs) : Les éléments optiques collectent le faisceau réfléchi ou transmis par la platine et le focalise sur le détecteur choisi. Dans le proche infrarouge on peut utiliser une diode Si (photodiode silicium), dans le moyen infrarouge un *DTGS* (Deutered Triglycine Sulfate ou un MCT) et dans l'infrarouge lointain un bolomètre (détecteur externe) refroidit à l'hélium. Les détecteurs sont discutés dans la partie suivante.

Source et détecteurs

Comme nous l'avons vu précédemment, plusieurs sources et détecteurs permettent d'assurer la mesure sur une gamme spectrale très grande. Pour couvrir l'intégralité de la gamme spectrale d'intérêt allant du moyen infrarouge à l'infrarouge lointain, nous utiliserons une source unique :

- La lampe *Globar* (de l'anglais *glow and bar*) : source de lumière thermique constituée d'un barreau de carbure de silicium chauffé électriquement. L'énergie rayonnée a un spectre typique de corps noir de 100 à 6000 cm^{-1}, c'est à dire du térahertz au moyen infrarouge.

En ce qui concerne les détecteurs dans l'infrarouge, on en distingue deux types : les thermodétecteurs et les photodétecteurs. Les thermodétecteurs réagissent à un changement de température du matériau induite par la variation d'une de leurs propriétés physiques (résistance électrique par exemple pour le bolomètre). Les photodétecteurs fonctionnent par absorption de photons dans l'infrarouge et photogénération de porteurs de charge à l'origine d'un photocourant (par exemple les MCT pour tellurure de mercure-cadmium - HgCdTe). Dans notre cas d'étude, nous utilisons les deux détecteurs thermiques suivants :

- Bolomètre : thermodétecteur dont le principe est basé sur la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique. Le matériau photosensible est un semi-conducteur (Ge) dont la résistance électrique dépend de la température. Les variations de la conductivité en fonction de la température sont mesurées et on en retire une information concernant l'intensité lumineuse qui arrive au bolomètre. Ce détecteur est

utilisé dans l'infrarouge lointain à faible énergie, il est alors nécessaire de le refroidir pour diminuer le fond thermique. Pour ce faire, le matériau semi-conducteur est mis en contact avec une chambre à Hélium liquide (T=4.2K).

- *Deutered Triglycine Sulfate* (DTGS) : détecteur pyroélectrique thermique dont la polarisation électrique varie avec la température. Il fonctionne à température ambiante sur la base de cristaux ferroélectriques sensibles à la température du sulfate de triglycine. Ainsi, dès lors que la température et donc la polarisation des cristaux change, une charge est générée et ensuite détectée par deux électrodes. Ce détecteur est utilisé dans le moyen-infrarouge et l'infrarouge lointain.

On note que les gammes spectrales de travail de ces détecteurs se recoupent sur un intervalle non négligeable, ce qui permet de mieux gérer les raccords de spectres entre les différentes régions de l'infrarouge.

3.4.3 Mesure de spectres de réflectance / transmittance

Dans cette section, nous allons exposer les précautions de mesure spécifiques aux échantillons d'étude et discuter du traitement des informations données par les spectromètres (raccords de spectres entre autres). Afin de nous assurer de la précision des réglages et de la faisabilité de la méthode exposée pour extraire l'indice de réfraction au regard de notre configuration expérimentale, nous testerons la procédure sur le substrat de référence connu.

Principe de la mesure : considérations expérimentales

Nous allons dans cette section décrire les précautions de mesure dans les différentes gammes spectrales au vu de l'échantillon en question (film de nanotubes de carbone sur substrat transparent de CaF_2) :

- de l'ultraviolet au proche infrarouge : lorsque l'on mesure la réflectance d'échantillons de petite taille ou peu réfléchissants (ce qui est le cas ici), on utilise la configuration avec un miroir dit connu décrit au-dessus. Cette configuration présente l'avantage que le faisceau ne soit réfléchi qu'une seule fois sur la surface de l'échantillon et avec un angle d'incidence négligeable ($\alpha<7°$).

- du proche infrarouge à l'infrarouge lointain : pour mesurer la réflectance en valeur absolue, on utilisera un miroir d'or (référence) pour régler la platine avec une précision de l'ordre du pourcent. Les réglages se font dans le moyen infrarouge car le détecteur *DTGS* fonctionne à température ambiante. Pour les réglages, on casse le vide également dans le compartiment détecteur bien que le spectromètre permette d'ouvrir uniquement le compartiment échantillon car les fenêtres de KBr qui séparent les deux compartiments dévient le faisceau et l'atténue fortement. En effet, ces fenêtres sont mobiles et lorsque le spectromètre est sous vide pendant la mesure, elles se rétractent. Régler dans ces conditions est donc primordial pour accéder à la précision requise. Pour tracer un spectre de réflectance R, le spectromètre calcule

le flux lumineux réfléchi ϕ_r par rapport au flux lumineux incidente ϕ_i : R=$\frac{\phi_r}{\phi_i}$ et pour tracer la transmittance, le flux lumineux transmis ϕ_t par rapport au flux lumineux incidente ϕ_i : T=$\frac{\phi_t}{\phi_i}$. De façon à ce que l'intensité de lumière incidente soit la même à la fois pour la réflectance et la transmittance et au vu de la symétrie de la configuration (même chemin optique et miroirs *cf* figure 3.21), on utilisera comme référence ϕ_i le signal sans échantillon mesuré sur la voie de la transmittance (*background*). Par ailleurs, étant donné que la source est la même dans l'infrarouge lointain et dans le moyen infrarouge (*Globar*), les réglages sont globalement conservés entre les deux gammes spectrales (exceptés dans le compartiment détecteur) ce qui est essentiel pour assurer un bon raccord de spectres. Enfin, comme on peut le voir sur le schéma de la platine, la lumière arrive sur l'échantillon avec un angle α<11°. Nous considérerons que l'angle d'incidence est nul et donc que la lumière incidente est non polarisée[17].

Les mesures spectroscopiques de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain impliquent alors une diversité de sources, détecteurs et même l'usage de deux spectromètres différents. En pratique, cette configuration et la sélection rigoureuse des détecteurs permettent d'avoir un recoupement significatif entre gammes spectrales, ce qui permet d'obtenir des raccords de spectres très satisfaisants. La finesse des réglages, notamment en réflectance, est liée comme nous l'avons discuté, à la nécessité de mesurer la réflectance absolue, à la faible réflectivité des échantillons comme nous allons le voir et également à la nécessité d'avoir des raccords de spectres précis.

Tests expérimentaux de la méthode sur le substrat de référence

Dans cette dernière partie, nous allons tester la méthode d'extraction de l'indice de réfraction complexe, de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain, décrite dans ce chapitre sur un matériau connu de référence : le substrat de CaF_2. Pour ce faire, nous avons mesuré la réflectance du substrat (d'épaisseur d=1mm) et appliqué la méthode présentée figure 3.19. On présente ces résultats expérimentaux sur la figure 3.22 en cercles rouges comparée avec le modèle présenté au chapitre 1. On retrouve un excellent accord entre les mesures expérimentales et les prédictions théoriques.

17. Polarisation TE ou TM définies pour les coefficients de Fresnel. Quand α=0, les expressions analytiques sont équivalentes pour les deux polarisations.

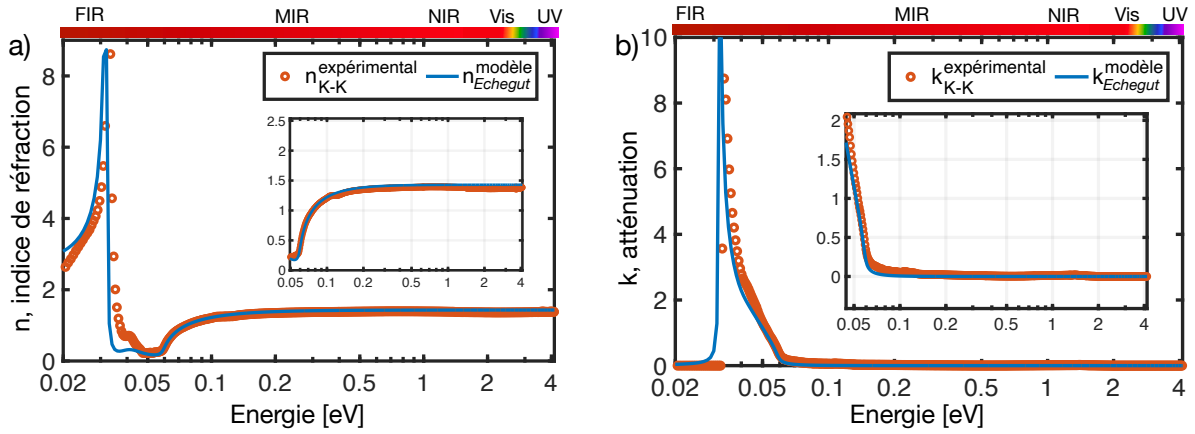

FIGURE 3.22 – a) Partie réelle n et b) partie imaginaire k de l'indice de réfraction complexe du CaF_2. La courbe bleue est le modèle de *Echegut* et les cercles rouges sont les résultats expérimentaux.

Dans ce chapitre, nous avons exposé la méthode mise en place pour extraire l'indice de réfraction complexe de mesures expérimentales de réflectance faites sur les échantillons décrits au chapitre 2. Nous avons décrit la méthode expérimentale de mesure de ces spectres de réflectance de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Dans le chapitre suivant, nous allons discuter des résultats obtenus suite à l'application de cette méthode sur des films de nanotubes de carbone non triés, métalliques et semi-conducteurs.

Chapitre 4

Propriétés optiques des nanotubes de carbone

Dans le chapitre 1, nous avons introduit la problématique du sujet à travers une étude bibliographique des propriétés optiques des nanotubes de carbone. Nous sommes arrivés à la conclusion que la connaissance précise de la constante diélectrique (indice de réfraction) complexe sur une large gamme spectrale des nanotubes de carbone triés métalliques et semi-conducteurs était un point crucial pour diverses applications [33, 34, 37, 38, 40]. Au cours du chapitre 2, nous avons explicité la fabrication et la caractérisation des échantillons, à savoir les films de nanotubes de carbone non triés, triés métalliques et semi-conducteurs déposés sur un substrat épais de CaF_2 transparent, du moyen infrarouge à l'ultraviolet. Dans le chapitre 3, nous avons décrit la méthode mise en place pour extraire la constante diélectrique de ces films de nanotubes de carbone, à savoir la mesure expérimentale de spectres de réflectance et l'usage, entre autres, des relations de Kramers-Kronig, dont la précision a été évaluée et les différentes sources d'imprécisions complètement exposées. Pour finir, ce chapitre est dédié à la présentation des résultats obtenus. Nous nous attellerons à comparer les résultats expérimentaux avec des modèles théoriques largement utilisés dans la littérature et étudierons notamment leurs limitations. Enfin, nous étudierons l'impact du recuit des échantillons sur les valeurs de l'indice de réfraction, corrélé dans la littérature au niveau de dopage, et nous appuierons sur le résultat de la comparaison entre la théorie et l'expérience pour proposer des hypothèses sur l'origine de ces mécanismes de dopage. Enfin, nous étudierons les modes de phonons actifs dans l'infrarouge.

4.1 Résultats expérimentaux : Spectres et constantes diélectriques complexes

Dans cette première section, nous allons discuter des résultats obtenus sur les différents échantillons dont la fabrication et la caractérisation sont exposés au chapitre 2, section 2.1.1. Nous présenterons les différents spectres de réflectance obtenus pour les nanotubes de carbone non triés en comparaison avec les nanotubes triés métalliques et semi-conducteurs. Nous détaillerons également les constantes diélectriques et indices de réfraction complexes extraits de ces spectres avec la méthode décrite au chapitre 3.

4.1.1 Nanotubes de carbone non triés

Le premier échantillon d'intérêt est le film de nanotubes de carbone HiPCO non triés déposé sur substrat de CaF_2. Cet échantillon constitue une très bonne référence pour la comparaison des nanotubes triés métalliques et semi-conducteurs puisque nous avons vu que la solution filtrée pour former le film de nanotubes non triés était la solution initiale ayant servi de point de départ aux différentes étapes de tri.

Spectre de réflectance

La figure 4.1 présente la réflectance [%] du film de nanotubes sur substrat de CaF_2 de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. L'insert dans la figure 4.1 est la mesure par microscopie à force atomique ayant permis l'extraction de l'épaisseur du film estimée à $d = 215 \pm 15$ nm.

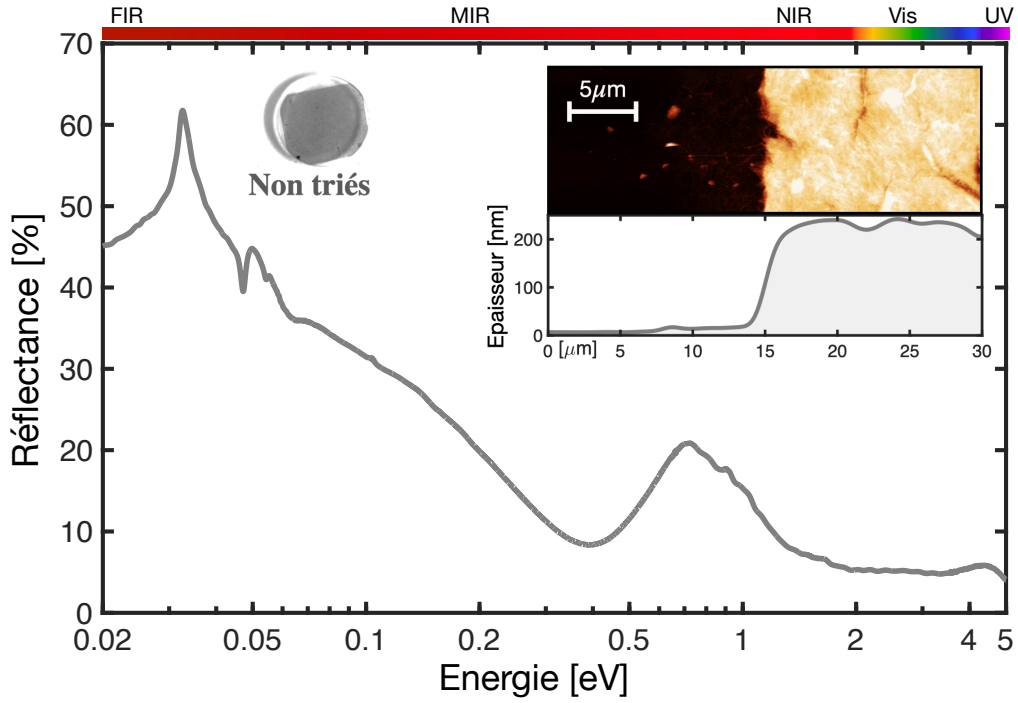

FIGURE 4.1 – Réflectance [%] d'un film de nanotubes HiPCO non triés d'épaisseur $d = 215 \pm 15$ nm déposé sur un substrat de CaF_2 d'un millimètre d'épaisseur. L'insert est la topographie du film obtenue avec un microscope à force atomique en mode *tapping* et l'épaisseur correspondante moyennée sur un rectangle de 10×30 μm. Le spectre de réflectance est acquis à température ambiante et sous une pression de 2 mbar.

En analysant ce spectre dans les différentes gammes spectrales de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain on remarque que :

- Dans l'infrarouge lointain, entre [0.02,0.05] eV on note la présence d'un pic qui est (comme nous l'avons discuté au chapitre 2 section 2.2) lié au substrat. Nous avons précédemment conclu que l'analyse des spectres de réflectance pour des énergies

inférieures à 0.05 eV n'est pas pertinente car la contribution du substrat est trop forte. En revanche, pour une question de précision de la reconstruction des données optiques dans la gamme [0.02,0.05] eV, les spectres de réflectance sont mesurés sur la plus grande gamme spectrale possible à savoir [0.02,5] eV.

- Dans le moyen infrarouge, on remarque que la réflectance augmente dans la gamme d'énergies [0.02,0.3] eV (4 μm). Cette observation a également été faite dans la littérature par *Afinogenov et al* [251], *Zhukova et al* [252] et *Maine et al* [148] notamment sur des spectres de réflectance et de transmittance. Par ailleurs, nous étudierons les signatures (très peu intenses et difficilement visibles à cette échelle) liées aux modes de phonons dans cette gamme spectrale dans la section 4.3.6.
- Dans le proche infrarouge, on note la présence d'un très large pic entre 0.5 et 1.5 eV qui est attribué aux diverses transitions interbandes et excitoniques liées aux multiples chiralités présentes dans l'échantillon.

Le spectre de réflectance est très semblable aux mesures existantes dans la littérature [148, 251, 253, 254]. Les pics liés aux transitions interbandes y sont également observés entre 2.07 eV (0.6 μm) et 0.62 eV (2 μm) pour des films de nanotubes suspendus ou déposés sur substrat dont l'épaisseur est de l'ordre de la centaine de nanomètres.

On rappelle que le spectre de réflectance est la donnée de base pour l'extraction de l'indice de réfraction complexe. Les différentes caractéristiques relevées sur les spectres de réflectance se retrouveront alors dans la constante diélectrique et l'indice de réfraction.

Constante diélectrique complexe

La figure 4.2 présente la constante diélectrique complexe des nanotubes de carbone non triés.

On remarque de façon similaire à ce que l'on observe sur le spectre de réflectance figure 4.1, la présence de pics autour des transitions excitoniques S_{11}, S_{22}, M_{11} et S_{33} de l'ultraviolet au proche infrarouge. Ces pics aux énergies de multiples transitions excitoniques à la fois liés aux nanotubes métalliques (M_{11}) et semi-conducteurs (S_{11}, S_{22} et S_{33}) témoignent de la diversité des chiralités présentent dans l'échantillon, ce qui corrobore les résultats précédemment énoncés lors de la caractérisation (spectre d'absorbance figure 2.5).

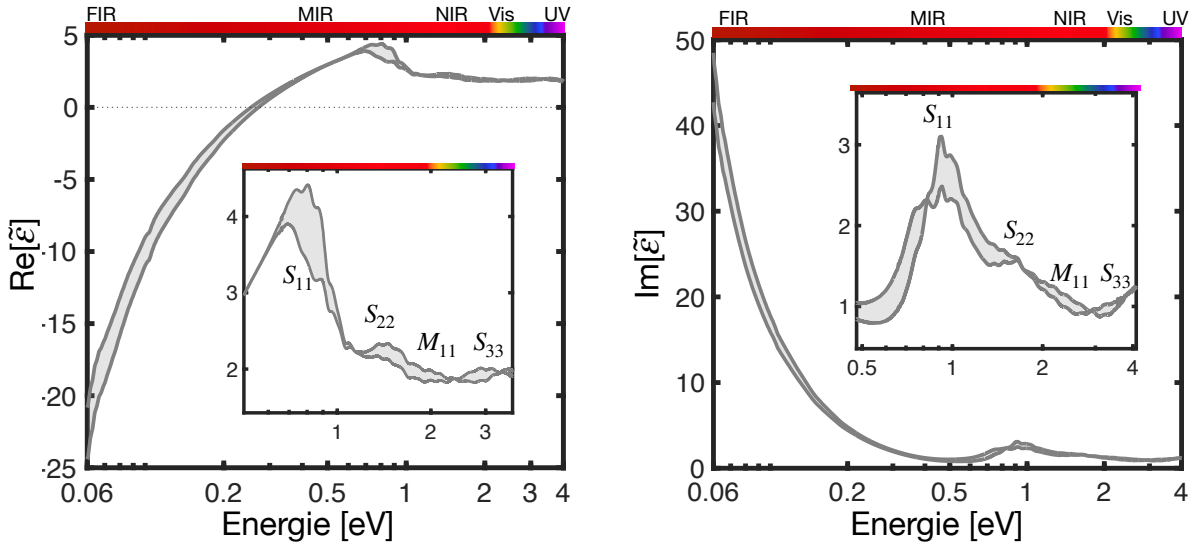

FIGURE 4.2 – Constante diélectrique complexe des nanotubes de carbone non triés avec a) la partie réelle et b) la partie imaginaire. La zone en gris représente les barres d'erreur expérimentales. Les inserts présentent un zoom sur les transitions excitoniques S_{11}, S_{22}, M_{11} et S_{33}.

Comme nous l'avons constaté sur le spectre de réflectance et comme il est admis dans la littérature [148, 251, 252], l'augmentation de la réflectance pour des énergies inférieures à 0.3 eV (environs 4 μm) est associée à un comportement métallique vérifié par les valeurs prises par la partie réelle de la constante diélectrique. En effet, on note clairement que la partie réelle de la constante diélectrique (*cf* figure 4.1-a) devient négative pour des énergies inférieures à $\approx$ 0.3 eV. Pour des longueurs d'onde plus grandes que 4-5 μm les propriétés optiques du film de nanotubes de carbone (non triés) sont similaires à celles d'un métal en dessous de sa fréquence plasma. Ce premier résultat est en adéquation avec les constats de la littérature.

Indice de réfraction complexe

Sur la figure 4.3, nous présentons l'indice de réfraction complexe des nanotubes de carbone non triés avec son intervalle de confiance expérimental en comparaison avec des mesures existantes dans la littérature par *Maine et al* [148]. Dans ce travail [148], l'indice de réfraction complexe obtenu est issus d'un ajustement par un modèle de Drude-Lorentz à 5 oscillateurs, c'est à dire comprenant 17 paramètres au total. La formule utilisée est celle discutée dans la section 1.2.3. Nos mesures expérimentales sont proches des valeurs obtenues par *Maine et al* et semblent suivre la même tendance. La différence entre les deux est mise en lumière (principalement pour la partie imaginaire) par l'échelle logarithmique sur les ordonnées. Néanmoins, ces mesures ne se sont pas comprises dans nos barres d'erreur expérimentales. Le protocole de préparation de l'échantillon diffère de celui que nous avons mis en place puisqu'*a priori*, l'échantillon n'a pas été recuit sous vide et les solutions initiales n'ont pas été ultracentrifugées.

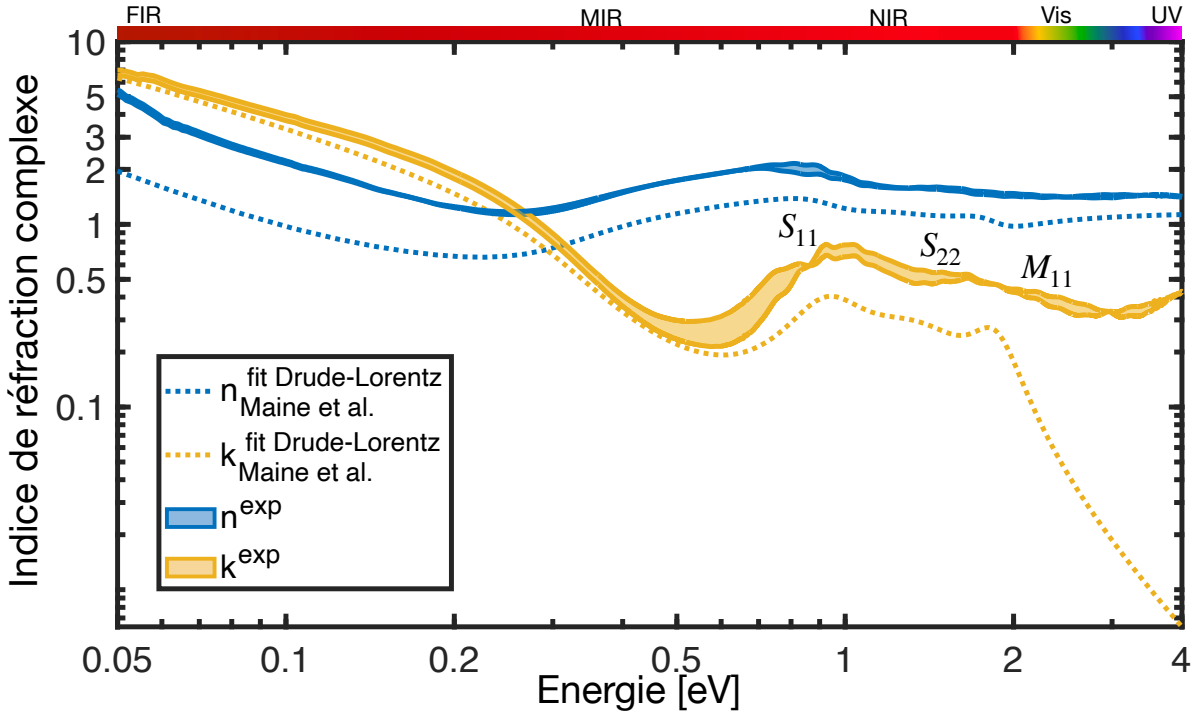

FIGURE 4.3 – Indice de réfraction complexe partie réelle n en bleu et partie imaginaire k en jaune. Les courbes en trait plein sont nos mesures expérimentales avec leurs intervalles de confiance et les courbes en pointillés les valeurs extraites par *Maine et al* à l'issue d'un ajustement par un modèle de Drude-Lorentz à 5 oscillateurs (17 paramètres).

Vérification indépendante basée sur la transmittance

Dans cette partie nous allons introduire une méthode de vérification de la précision de la reconstruction de l'indice de réfraction en utilisant une mesure **indépendante** : la transmittance. En effet, comme résumé notamment dans le chapitre 3 sur la figure récapitulative (*cf* figure 3.19), l'indice de réfraction complexe est extrait de la réflectance. Nous avons vu que la méthode expérimentale nous permettait de mesurer indépendamment la réflectance et la transmittance de l'échantillon. De ce fait, nous pouvons utiliser la mesure de transmittance expérimentale comme vérification de la précision de l'indice de réfraction. Pour ce faire, en utilisant la méthode des matrices de transfert en lumière incohérente décrite dans la section 3.1.4, nous allons calculer la transmittance prédite de notre structure en utilisant l'indice de réfraction complexe extrait de la mesure de réflectance. Nous allons alors pouvoir comparer la transmittance prédite grâce à l'indice de réfraction extrait de l'expérience et la mesure de transmittance.

Pour calculer la transmittance prédite avec la méthode des matrices de transfert il nous faut connaître uniquement deux paramètres pour chaque couche : l'indice de réfraction complexe et l'épaisseur. Nous l'avons dit précédemment, l'indice de réfraction est extrait de la mesure indépendante qu'est la réflectance, et l'épaisseur est connue par des mesures de microscopie à force atomique (*cf* section 2.1.2) avec son incertitude de mesure. Par exemple, dans le cas de la transmittance calculée pour le film de nanotubes de carbone non triés déposé sur substrat épais de CaF_2, on sait que l'épaisseur du film de nanotubes est $d = 215 \pm 15$ nm. De ce fait, nous allons calculer la transmittance

prédite avec l'indice de réfraction pour une épaisseur de 200 nm (215-15) et de 230 nm (215+15) qui constitueront les barres d'erreurs [1] à l'intérieur desquelles doit se trouver la transmittance expérimentale. Le principe de cette vérification est résumé sur le schéma de la figure 4.4.

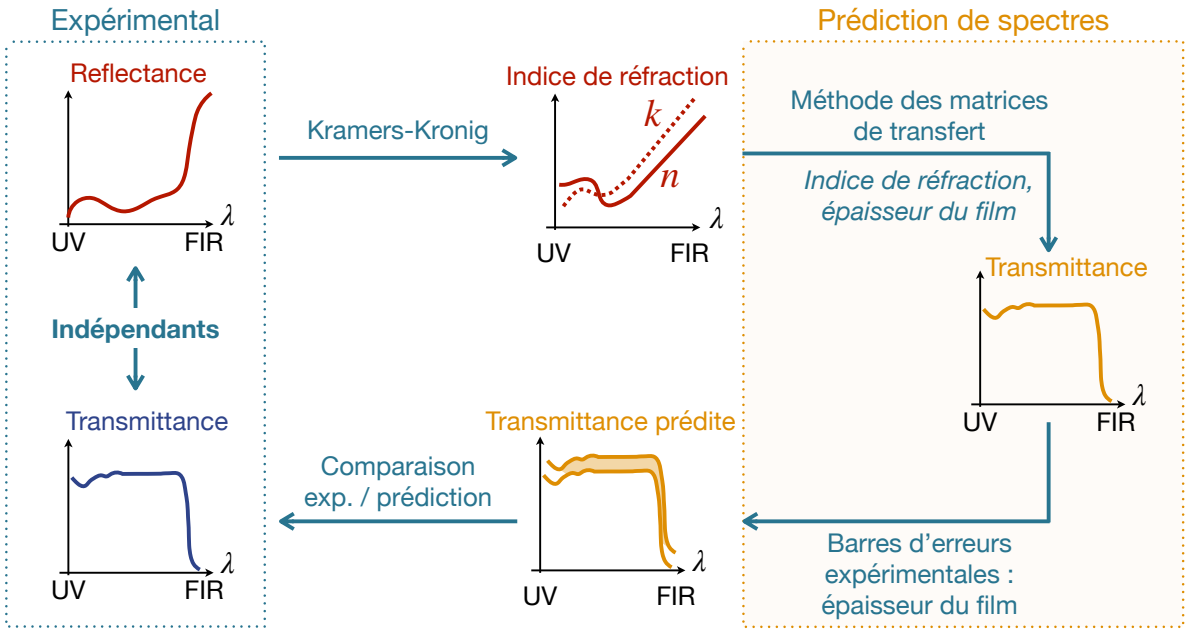

FIGURE 4.4 – Schéma récapitulatif de la méthode de vérification basée sur la comparaison de la transmittance prédite et mesurée indépendamment de la réflectance.

Sur la figure 4.5, nous comparons la transmittance mesurée expérimentalement avec la transmittance prédite avec l'aide de la méthode des matrices de transfert pour le film de nanotubes de carbone non triés sur substrat. Comme nous l'avons expliqué précédemment, la zone en jaune sur la figure 4.5 correspond aux barres d'erreurs expérimentales liées à la détermination de l'épaisseur du film de nanotubes de carbone. On constate que la mesure expérimentale est comprise dans l'intervalle délimité par la zone en jaune sur l'ensemble de la gamme spectrale (excepté un très faible décalage autour de 2.5 eV). On remarque également que l'impact de l'épaisseur du film sur la transmittance (à $\pm$ 15 nm) est très dépendant de l'énergie considérée et peut induire de fortes variations de la transmittance selon les valeurs de l'indice de réfraction.

1. Nous avons étudié l'erreur induite par l'analyse de Kramers-Kronig dans la section 3.2.3 qui s'avère être inférieure à l'erreur liée à la détermination expérimentale de l'épaisseur du film de nanotubes.

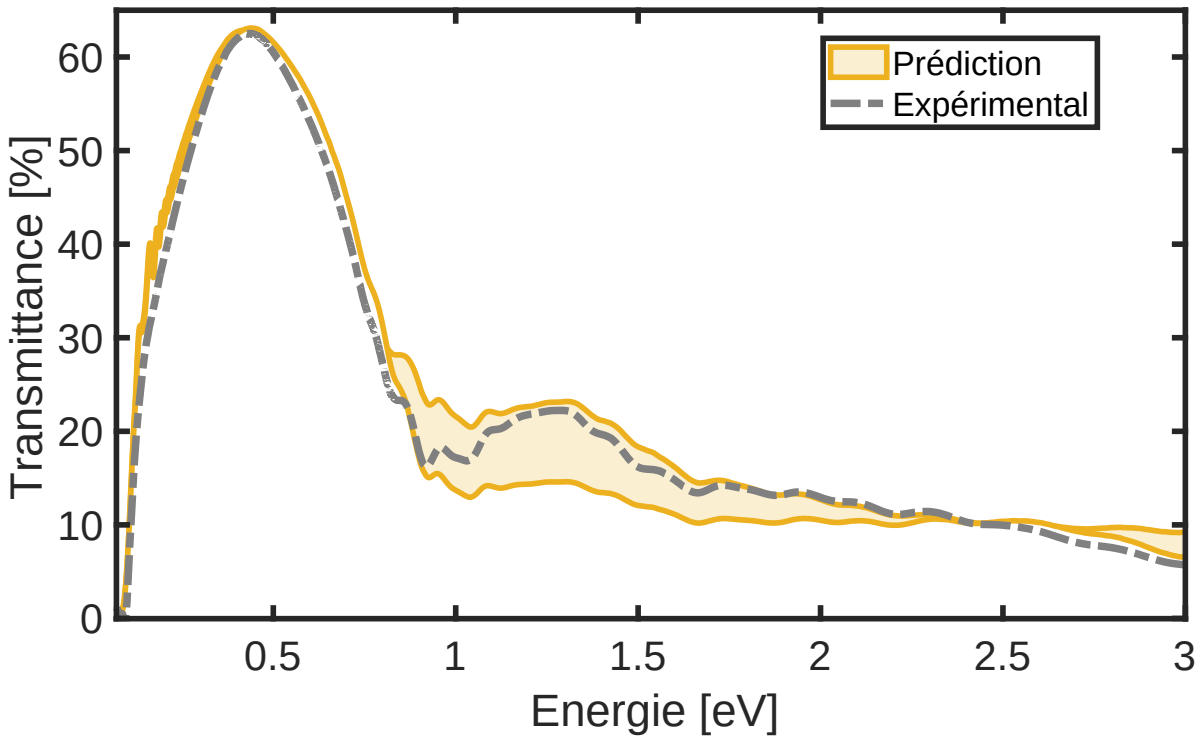

FIGURE 4.5 – Transmittance [%] expérimentale (courbe grise en tirets) d'un film de nanotubes HiPCO non triés déposé sur un substrat de CaF_2. La zone en jaune est la prédiction avec ses barres d'erreurs liées à l'épaisseur d=215 ± 15 nm du film.

4.1.2 Nanotubes de carbone métalliques

Nous allons désormais nous intéresser aux nanotubes triés métalliques et effectuer la même étude que précédemment.

Spectre de réflectance

La figure 4.6 présente la réflectance de l'échantillon constitué d'un film de nanotubes de carbone métalliques d'épaisseur d=30 ± 5 nm déposé sur un substrat de CaF_2.

On remarque la présence de pics peu intenses dans le visible autour de 2 eV au niveau des transitions M_{11}. De plus, on note l'augmentation de la réflectance pour des énergies inférieures à ≈ 0.5 eV qui, nous le verrons par la suite avec la constante diélectrique, est associé à un comportement métallique dans le moyen infrarouge.

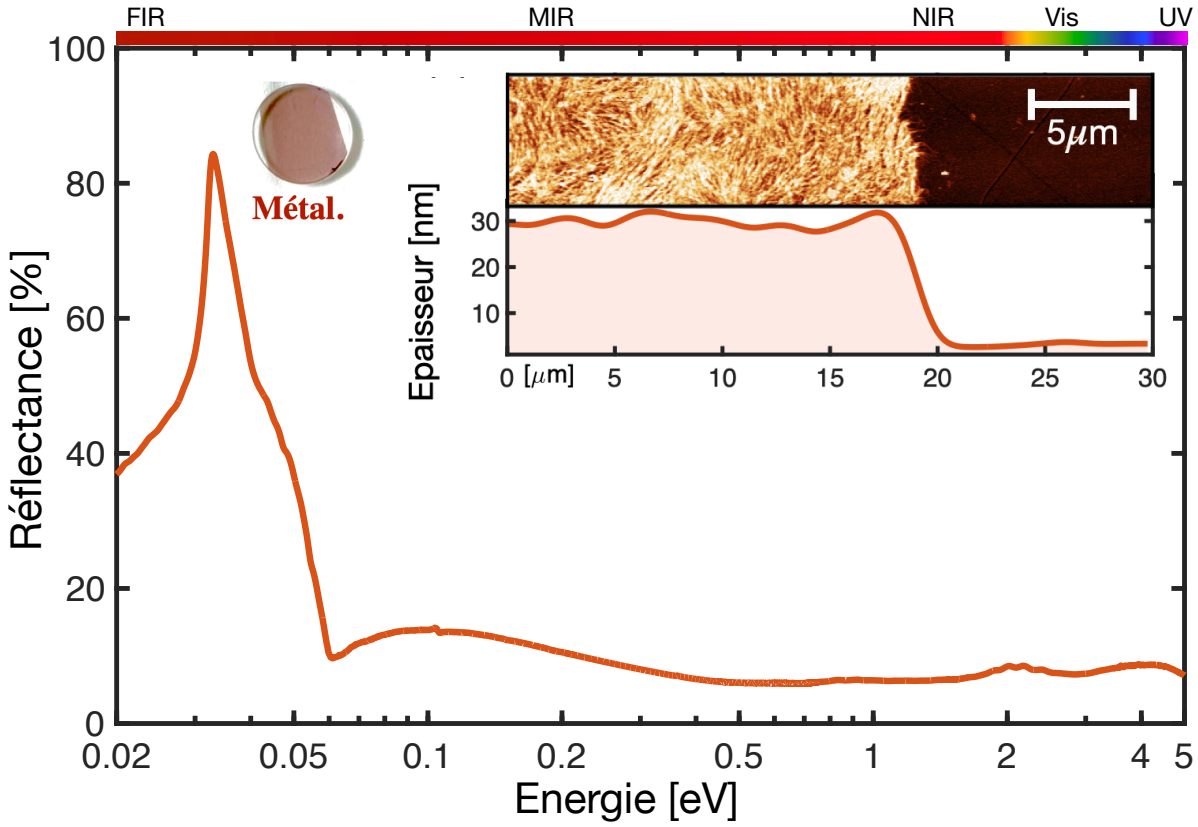

FIGURE 4.6 – Réflectance [%] d'un film de nanotubes HiPCO triés métalliques d'épaisseur d=30 ± 5 nm déposé sur un substrat de CaF_2. L'insert est la topographie du film obtenue avec un microscope à force atomique en mode *tapping* et l'épaisseur correspondante moyennée sur un rectangle de 5 × 30 μm. Le spectre de réflectance est acquis à température ambiante et sous une pression de 2 mbar.

Constante diélectrique complexe

La figure 4.8 présente la constante diélectrique complexe du film de nanotubes de carbone triés métalliques. Tout d'abord, on remarque que la partie réelle de la constante diélectrique prend des valeurs négatives dans le moyen infrarouge (*cf* figure 4.8-a) pour des énergies inférieures à 0.55 ± 0.03 eV. Nous verrons plus tard dans ce chapitre que cette constante diélectrique peut être parfaitement ajustée par un modèle de Drude dans la gamme d'énergie où les transitions intrabandes dominent, c'est à dire dans la gamme où la partie réelle de la constante diélectrique complexe est négative. Si l'on compare qualitativement avec la constante diélectrique du film de nanotubes non triés, on remarque que l'énergie $E^\star$ pour laquelle la partie réelle de la constante diélectrique devient négative (associée au comportement métallique) se produit à une énergie plus grande pour le film de nanotubes métalliques ($E^\star_{met} = 0.55$ eV $> E^\star_{non-triess} = 0.3$ eV). De plus, à 0.06 eV, la partie réelle de la constante diélectrique des nanotubes métalliques prend des valeurs bien plus négatives (≈ -60) que la partie réelle de la constante diélectrique des nanotubes non triés (≈ -20).

D'un autre côté, si on s'intéresse à la partie imaginaire de la constante diélectrique (*cf* figure 4.8-b), et plus particulièrement la gamme des transitions excitoniques mises en

lumière par l'échelle logarithmique, on remarque la présence de pics dans la gamme des transitions S_{11} et M_{11}. Cette observation suggère la présence de résidus de nanotubes semi-conducteurs dans l'échantillon métallique (avec une proportion estimée entre 5-10 % d'après les auteurs [178–180] de la technique de tri que nous avons mis en place). Néanmoins, l'intensité des pics liés aux transitions S_{11} a été largement réduite par le tri et reste marginale sur les courbes. D'un autre côté, la proportion des pics liés aux M_{11} a clairement augmenté, ce qui rejoint le constat que nous avons eu précédemment lors de la caractérisation des solutions de nanotubes triés par mesure de l'absorbance (*cf* figure 2.5).

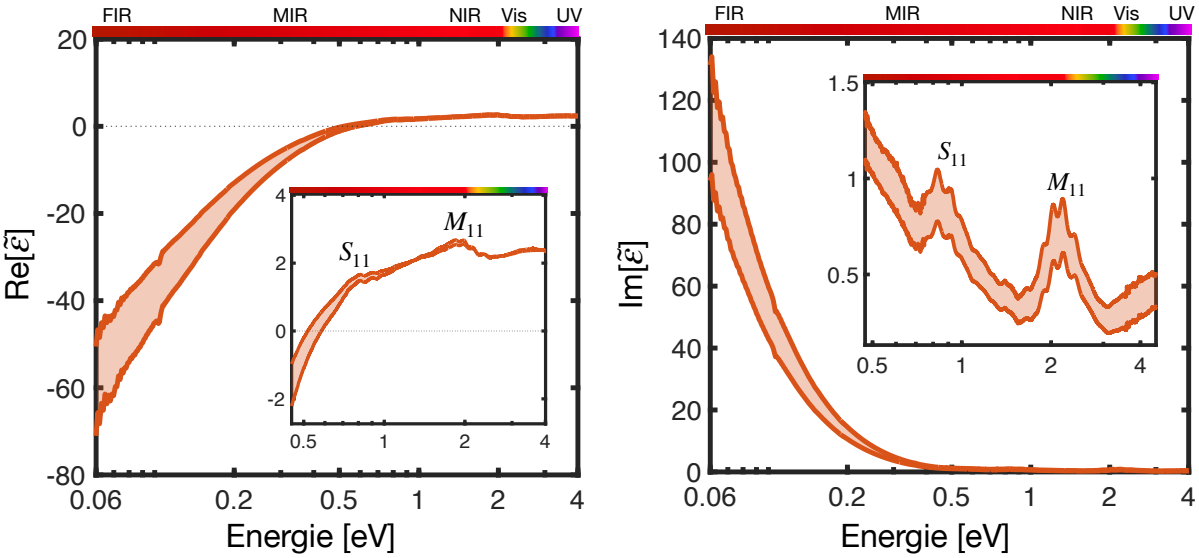

FIGURE 4.7 – Constante diélectrique complexe des nanotubes de carbone triés métalliques avec a) la partie réelle et b) la partie imaginaire. La zone en rouge représente les barres d'erreur expérimentales. Les inserts présentent un zoom sur les transitions excitoniques S_{11} et M_{11}. La présence de petits pics liés à la S_{11} témoigne des résidus (de l'ordre de ≈ 5-10 % d'après la technique de tri) présents de nanotubes semi-conducteurs dans l'échantillon métallique.

Indice de réfraction complexe

La figure 4.8 est l'indice de réfraction complexe du film de nanotubes de carbone métalliques de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. La partie réelle n est la courbe bleue et la partie imaginaire k la courbe jaune. On note $E^\star$ l'énergie de coupure, c'est à dire la fréquence plasma écrantée qui est la valeur pour laquelle la partie réelle de la constante diélectrique devient négative ($\varepsilon_r < 0$). Sachant que $\varepsilon_r = n^2 - k^2$, $E^\star$ correspond au croisement indiqué par une flèche rouge verticale sur la figure 4.8. Nous verrons par la suite que cette quantité sera fondamentale, notamment pour la comparaison expérience / prédictions théoriques. En dessous de $E^\star$=0.55 ± 0.03 eV, la partie réelle de la constante diélectrique est négative, la réflectance augmente et la contribution liée aux transitions intrabandes devient dominante.

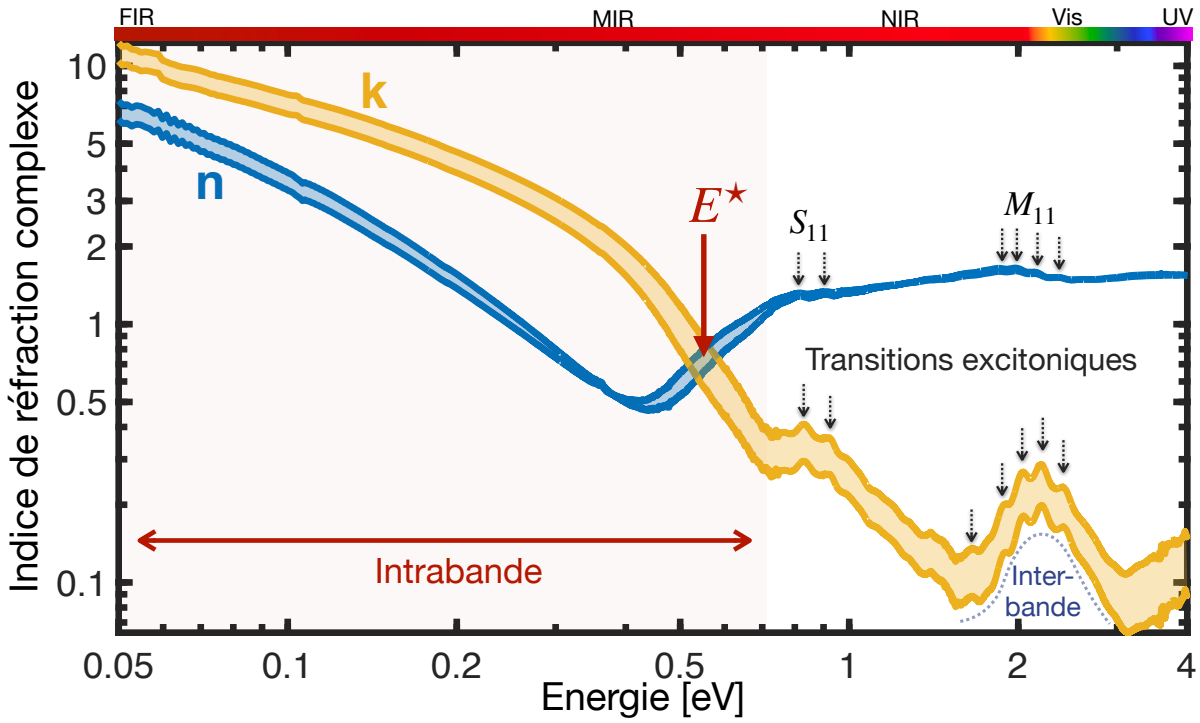

FIGURE 4.8 – Indice de réfraction complexe des nanotubes de carbone triés métalliques avec la partie réelle n en bleu et la partie imaginaire k en jaune en fonction de l'énergie en eV. Les zones colorées représentent les barres d'erreur expérimentales. E* est l'énergie de coupure. Les flèches noires verticales pointent les transitions excitoniques. La zone en rouge met en lumière la gamme spectrale dans laquelle les transitions intrabandes sont dominantes.

Globalement, et comme nous l'avions prédit dans la section 1.2.3, la contribution liée aux transitions interbandes et excitoniques de l'ultraviolet au proche infrarouge se présente sous la forme de pics présentant l'allure de Lorentziennes à des énergies caractéristiques, que l'on voit clairement sur la figure 4.8 pointées par des flèches noires verticales. Nous verrons, notamment avec l'ajustement par un modèle de Drude, que la contribution des transitions interbandes dans le moyen infrarouge se traduit par une constante.

Vérification indépendante basée sur la transmittance

De la même façon que ce que nous avons fait dans la section précédente pour les nanotubes non triés, nous vérifions que la transmittance mesurée est en accord avec la transmittance prédite et ses barres d'erreur. Nous montrons que la courbe expérimentale se retrouve dans l'intervalle (zone rouge) délimité par les barres d'erreur expérimentales, excepté lorsque l'on se rapproche de la limite supérieure de la gamme spectrale de mesure où l'on note un léger écart autour de 4 eV. Ce dernier est lié à l'augmentation de l'incertitude par l'analyse *via* les relations de Kramers Kronig lorsque l'on s'approche des bornes d'intégration (cf section 3.2.2). Ce résultat est néanmoins tout à fait satisfaisant, tant pour valider la méthode numérique d'extraction de l'indice de réfraction que la méthode expérimentale de mesure de la réflectance et la transmittance absolue de l'échantillon.

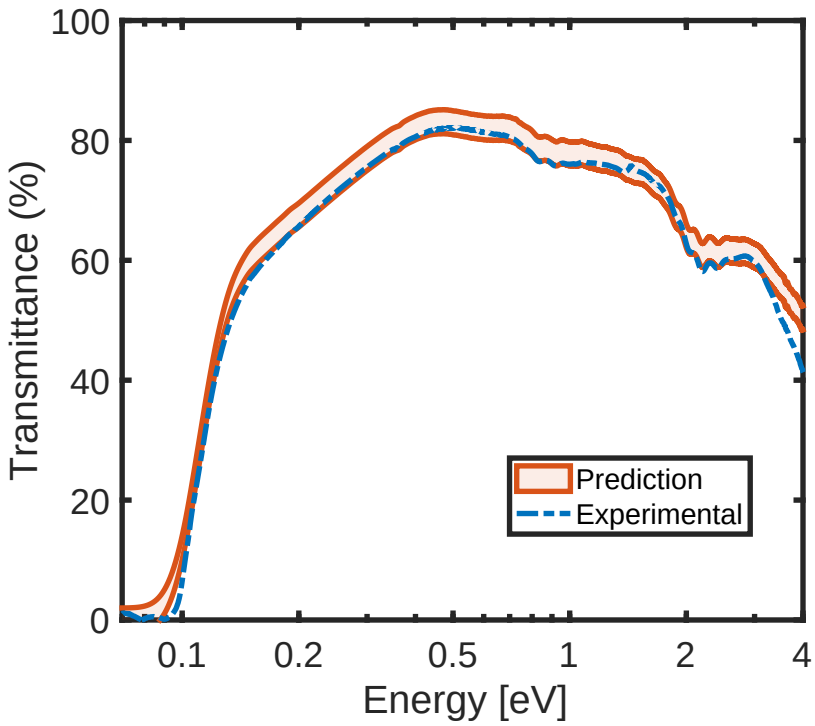

FIGURE 4.9 – Transmittance [%] expérimentale (courbe bleue en tirets) d'un film de nanotubes triés métalliques déposé sur un substrat de CaF_2. La zone en rouge est la prédiction avec ses barres d'erreurs liées à l'épaisseur d=30 ± 5 nm du film.

Ajustement par un modèle de Drude dans la gamme [0.06,1] eV

Afin de vérifier le comportement métallique de la constante diélectrique complexe nous allons effectuer un ajustement de cette dernière par un modèle de Drude. En effet, dans la section 1.2.3 nous avons démontré que le modèle de Drude décrivait le comportement des métaux et était adapté, de ce fait, à la description des transitions intrabandes. Comme nous avons précédemment vu que ces transitions intrabandes étaient dominantes dans le moyen infrarouge, il devrait particulièrement bien décrire l'allure de la constante diélectrique dans cette gamme. On rappelle le modèle de Drude pour la constante diélectrique :

$$\varepsilon_D(\omega) = \varepsilon_b - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \tag{4.1}$$

ε_b est la contribution constante due aux transitions interbandes, ω_p est la fréquence plasma et γ est le terme de relaxation avec γ=1/τ, τ étant le temps de relaxation. La figure 4.10 présente la partie réelle (ε_r) et imaginaire (ε_i) de la constante diélectrique du film de nanotubes de carbone métalliques (ligne rouge pointillée) comparée avec un ajustement par un modèle de Drude. On se concentre sur la gamme spectrale [0.06,1] eV qui correspond à la région où les transitions intrabandes dominent (*cf* figure 4.8). Les quantités ε_b, ω_p et τ sont des paramètres variables pour l'ajustement et bien évidemment, les parties réelle et imaginaire sont ajustées simultanément. On trouve un jeu de para-

mètres unique pour ε_r et ε_i : $\tau = 35 \pm 0.5$ fs, $\omega_p = 1.0 \pm 0.1$ eV et $\varepsilon_b = 2.3 \pm 0.2$. Comme on le constate sur la figure 4.10, l'accord est très bon entre la constante diélectrique expérimentale et le modèle de Drude sur toute la gamme [0.06,1] eV. Ceci prouve que le film de nanotubes de carbone métalliques se comporte effectivement comme un métal dans cette gamme spectrale. De plus, le temps de relaxation τ trouvé par l'ajustement, qui est un paramètre phénoménologique, est en accord avec les valeurs de la littérature [43].

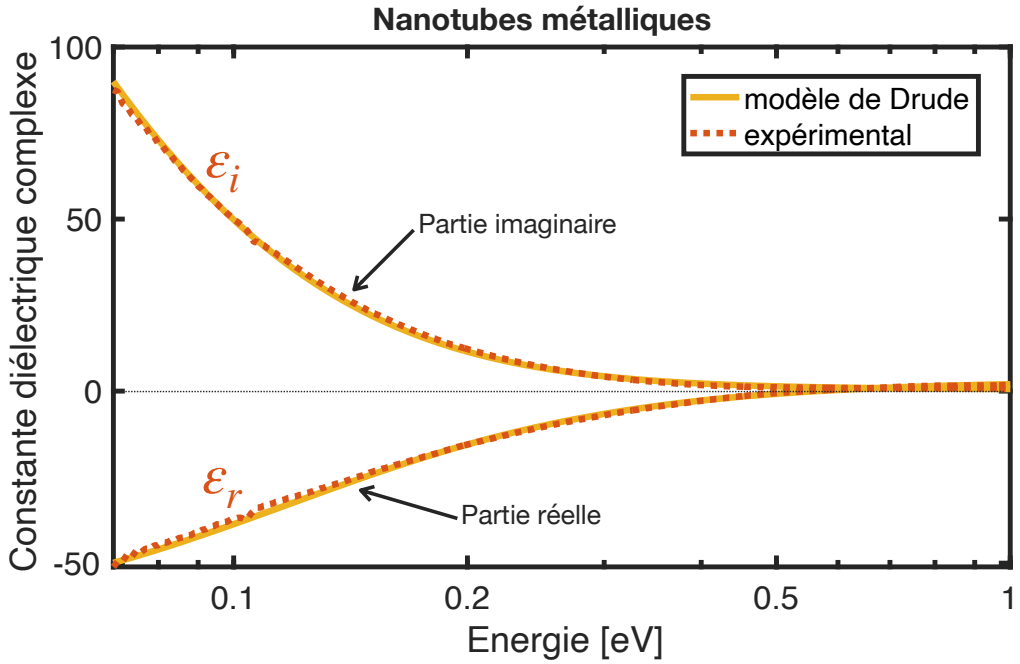

FIGURE 4.10 – Constante diélectrique complexe du film de nanotubes de carbone métalliques avec ε_r la partie réelle et ε_i la partie imaginaire en ligne pointillée rouge. Les courbes jaunes correspondent à l'ajustement par un modèle de Drude. Les paramètres optimaux sont $\omega_p = 1.0 \pm 0.1$ eV, $\tau = 35 \pm 0.5$ fs et $\varepsilon_b = 2.3 \pm 0.2$.

4.1.3 Nanotubes de carbone semi-conducteurs

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux nanotubes de carbone semi-conducteurs.

Spectre de réflectance

La figure 4.11 présente le spectre de réflectance d'un film de nanotubes triés semi-conducteurs d'épaisseur d=40 $\pm$ 5 nm déposé sur un substrat de CaF_2. L'analyse de ce spectre de réflectance, en comparaison avec les constats faits préalablement sur les spectres des nanotubes non triés et triés métalliques est la suivante :

- Dans le moyen infrarouge (MIR), on ne constate pas d'augmentation de la réflectance contrairement aux figures 4.1 (nanotubes non triés) et 4.6 (nanotubes triés métalliques). A première vue, d'après le spectre de réflectance, le film de nanotubes semi-conducteur ne semble pas présenter de comportement métallique dans le MIR.

- Particulièrement dans le proche infrarouge autour de 1 eV, on remarque la présence de pics très intenses liés aux transitions excitoniques.

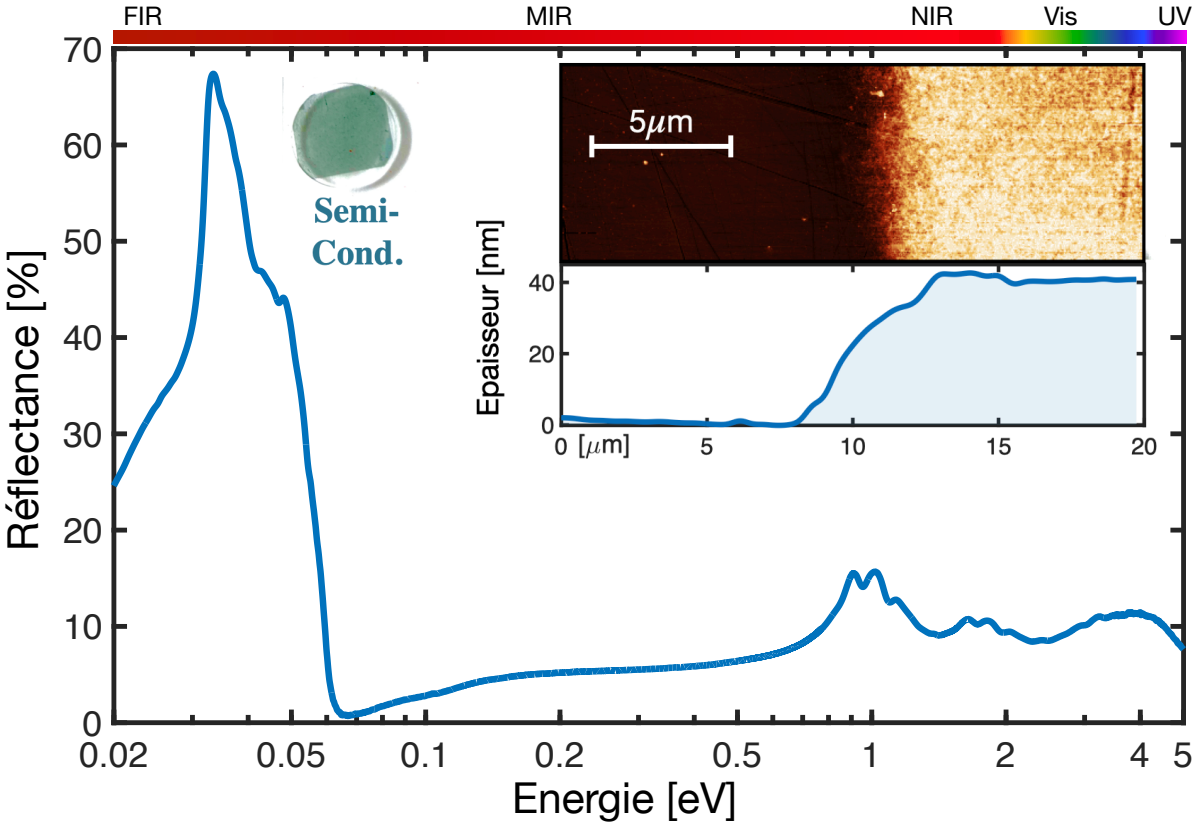

FIGURE 4.11 – Réflectance [%] d'un film de nanotubes triés semi-conducteurs d'épaisseur d=40 ± 5 nm déposé sur un substrat de CaF_2. L'insert est la topographie du film obtenue avec un microscope à force atomique en mode *tapping* et l'épaisseur correspondante moyennée sur un rectangle de 5 × 30 μm. Le spectre de réflectance est acquis à température ambiante et sous une pression de 2 mbar.

Constante diélectrique et indice de réfraction complexes

Du spectre de réflectance 4.11 on extrait la constante diélectrique complexe présentée figure 4.12. On note la présence de pics liés aux transitions excitoniques S_{11} et S_{22} relativement intenses. De plus, on remarque que la partie réelle de la constante diélectrique prend des valeurs négatives pour des énergies inférieures à $\approx$ 0.1 eV. Nous attribuons l'origine de cette contribution négative à la constante diélectrique à un dopage résiduel de l'échantillon de nanotubes semi-conducteurs. En effet, il a déjà été observé dans la littérature que l'oxygène atmosphérique pouvait provoquer un dopage non intentionnel [147, 255–257]. De plus, les molécules adsorbées peuvent agir comme des dopants [258, 259], tout comme les tensioactifs (SDS, DOC,..). Nous traiterons cette question de dopage dans la section 4.3.2 car nous verrons que d'après la littérature [138, 147], le recuit des films de nanotubes de carbone permettrait de retirer une grande partie de ces molécules dopantes. Néanmoins, nous pouvons supposer qu'une faible proportion de ces molécules dopantes ait résisté au recuit sous vide.

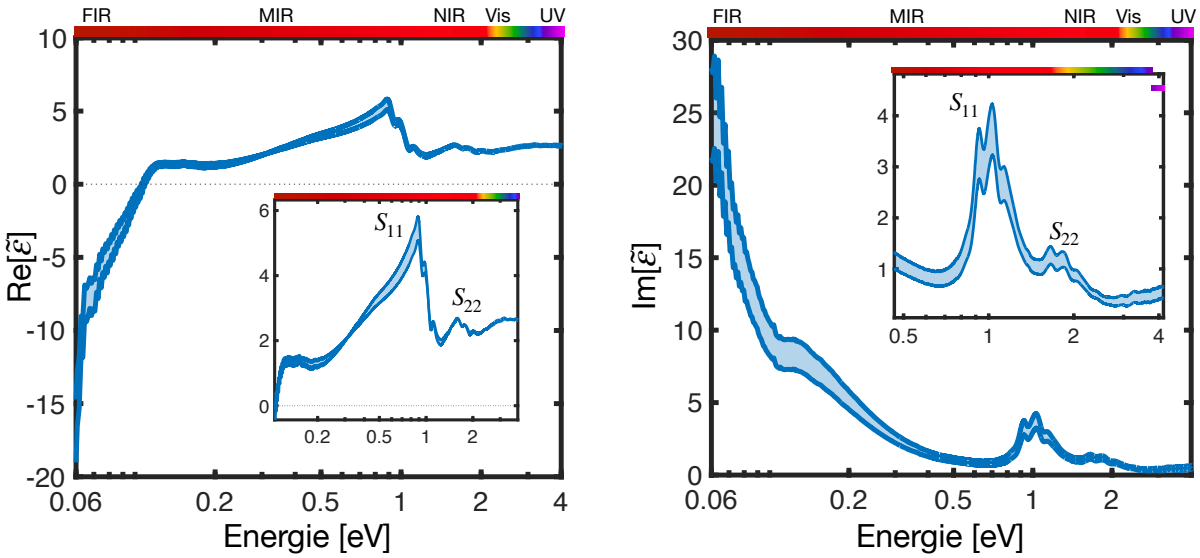

FIGURE 4.12 – Constante diélectrique complexe des nanotubes de carbone triés semi-conducteurs avec a) la partie réelle et b) la partie imaginaire. La zone en bleu représente les barres d'erreur expérimentales. Les inserts présentent un zoom sur les transitions excitoniques S_{11} et S_{22}.

Enfin, par soucis d'exhaustivité, la figure 4.13 présente l'indice de réfraction complexe du film de nanotubes semi-conducteurs avec n la partie réelle en bleu et k la partie imaginaire en jaune.

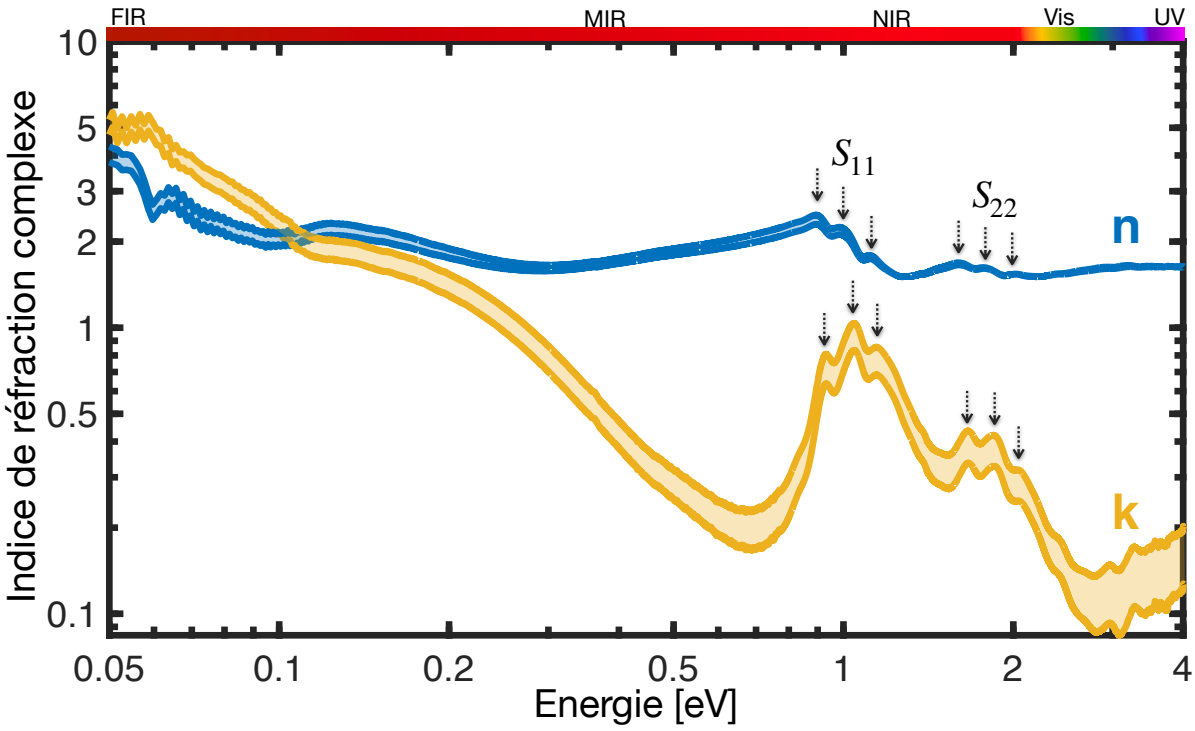

FIGURE 4.13 – Indice de réfraction complexe des nanotubes de carbone triés semi-conducteurs avec la partie réelle n en bleu et la partie imaginaire k en jaune en fonction de l'énergie en eV. Les zones en couleur représentent les barres d'erreur expérimentales. Les flèches noires verticales pointent les transitions excitoniques.

4.1.4 Discussion - bilan

Dans une première partie, nous avons étudié comme référence l'échantillon de nanotubes de carbone non triés. Cette étude nous permet de conclure que nos résultats sur les nanotubes non triés sont en accord avec les précédentes études de la littérature [148, 251–254]. En effet, le spectre de réflectance montre des pics de l'ultraviolet au proche infrarouge dans la gamme des transitions excitoniques métalliques et semi-conductrices et présente une augmentation significative pour des énergies inférieures à 0.3 eV. Cette augmentation est typique d'un comportement métallique, également rapporté dans des études précédentes [148, 251] et validé explicitement par les valeurs négatives prises par la partie réelle de la constante diélectrique extraite de nos mesures. De plus, nous avons vu que notre méthode expérimentale nous permettait, grâce à la mesure indépendante de la transmittance, de vérifier la précision de nos résultats et d'y mettre des barres d'erreur qui seront importantes notamment pour la suite (comparaison avec les prédictions théoriques pour les nanotubes de carbone métalliques). Ce type de films de nanotubes de carbone est déjà utilisé ou envisagé pour diverses applications notamment des électrodes conductrices transparentes [260, 261], des bolomètres [262–266], des émetteurs à haute température [267] ou encore des détecteurs à large bande [268, 269].

Dans une seconde partie, nous avons détaillé les résultats obtenus sur les échantillons de nanotubes de carbone triés métalliques et semi-conducteurs. Pour les nanotubes métalliques, nous avons constaté un comportement typiquement métallique dans le moyen

infrarouge (type Drude) pour des énergies inférieures à l'énergie de coupure (fréquence plasma écrantée) $E^{\star}$=0.55 ± 0.03 eV. En dessous de cette valeur, la partie réelle de la constante diélectrique ε_r prend des valeurs négatives et la contribution des transitions intrabandes devient dominante. Dans cette gamme, nous constatons que le modèle de Drude ajuste remarquablement bien les données expérimentales, nous donnant une valeur pour le paramètre phénoménologique τ=35 fs. En revanche, en ce qui concerne l'échantillon de nanotubes semi-conducteurs, on note la présence d'une contribution négative à la partie réelle de la constante diélectrique plus loin dans l'infrarouge (en dessous de $\approx$ 0.1 eV) que nous attribuons à la persistance d'un dopage résiduel documenté dans la littérature [255, 256, 258, 259, 270].

4.2 Comparaison avec les prédictions théoriques

Dans cette section, nous allons introduire deux modèles théoriques dont nous comparerons les prédictions avec les mesures expérimentales. Pour décrire les propriétés optiques, plus particulièrement la constante diélectrique des nanotubes de carbone, il existe deux modèles très utilisés à savoir le modèle de conductivité de surface (abbrévié *SCM* pour *Surface Conductivity Model* en anglais) et les calculs *ab-initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (abbrévié *DFT* pour *Density Functional Theory* en anglais). Nous allons dans un premier temps expliciter la modélisation de la constante diélectrique des films de nanotubes de carbone, puis nous détaillerons les deux modèles utilisés et nous les comparerons entre eux. Ensuite, nous comparerons les prédictions théoriques avec les mesures expérimentales faites sur les nanotubes de carbone métalliques.

4.2.1 Modélisation de la constante diélectrique des films de nanotubes de carbone

Dans cette section, nous allons voir comment modéliser la constante diélectrique d'un film de nanotubes de carbone disposés aléatoirement.

Constante diélectrique des nanotubes de carbone

Nous avons vu, au chapitre 1 entre autres, que les nanotubes de carbone étaient des matériaux anisotropes. De ce fait, leur constante diélectrique $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ est un tenseur d'ordre 2 avec deux contributions distinctes :

$$\bar{\varepsilon}(\omega) = \begin{pmatrix} \varepsilon^{\perp}(\omega) & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon^{\perp}(\omega) & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon^{\parallel}(\omega) \end{pmatrix} \tag{4.2}$$

$\varepsilon^{\parallel}$ est la constante diélectrique le long de l'axe et $\varepsilon^{\perp}$ est la constante diélectrique transverse dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanotube (*cf* figure 4.14-a). Comme nous l'avons discuté au chapitre 1, les transitions interbandes et intrabandes contribuent

toutes deux à la constante diélectrique. De ce fait, on peut alors écrire chacune des composantes du tenseur comme la somme des contributions des transitions intrabandes et interbandes : $\varepsilon^{\parallel} = \varepsilon^{\parallel}_{inter} + \varepsilon^{\parallel}_{intra}$ et $\varepsilon^{\perp} = \varepsilon^{\perp}_{inter} + \varepsilon^{\perp}_{intra}$.

Modélisation de la couche de nanotubes de carbone

Notre objectif étant de comparer les résultats expérimentaux avec les prédictions théoriques de deux modèles, nous allons décrire la modélisation de la constante diélectrique d'une couche de nanotubes de carbone métalliques à partir de la constante diélectrique d'un nanotube individuel.

Dans la couche, les nanotubes de carbone forment un composite avec un grand nombre de chiralités de nature métallique. Ce composite a la géométrie d'une couche plane déposée sur substrat dans laquelle les nanotubes ont une géométrie complexe. En effet, ce ne sont pas des fibres rigides et ils ne sont ni parfaitement droits ni alignés mais sont aléatoirement disposés, comme nous pouvons le voir sur les images issues de la microscopie à force atomique sur la figure 4.14-c. Cette géométrie est qualifiée de configuration en virevoltant (*tumbleweed configuration* en anglais) dans la littérature [271–274] et est illustrée sur la figure 4.14-b.

En conséquence, à l'échelle microscopique, la couche de nanotubes de carbone peut être appréhendée comme une succession d'amas polycristallins sans corrélations à l'échelle macroscopique. Elle est traitée comme une poudre constituée de cristallites d'orientation aléatoire. La taille caractéristique de ces cristallites est approximativement de l'ordre d'un à quelques dizaines de nanomètres, très petit en comparaison avec la longueur d'onde de la lumière incidente. De ce fait, la couche de nanotubes se comporte comme un matériau homogène et isotrope sous la lumière incidente. La constante diélectrique effective est la moyenne arithmétique [2] [271, 272, 275] de $\varepsilon^{\parallel}$ et $\varepsilon^{\perp}$:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{2}{3}\varepsilon^{\perp}(\omega) + \frac{1}{3}\varepsilon^{\parallel}(\omega) \tag{4.3}$$

Dans la littérature, l'équation 4.3 a été utilisée pour décrire les propriétés optiques d'amas graphitiques polycristallins [275, 276], de couches de nanotubes de carbone multifeuillets [277] et monofeuillets [133] et a donné des résultats satisfaisants.

2. La prise en compte dans la constante diélectrique des contributions transverses et parallèles *via* l'équation 4.3 est la méthode la plus simple en comparaison avec d'autres formules plus complexes existantes pour lesquelles les limites d'applicabilité sont parfois floues ou négligées (entre autres la formule de Maxwell-Garnett).

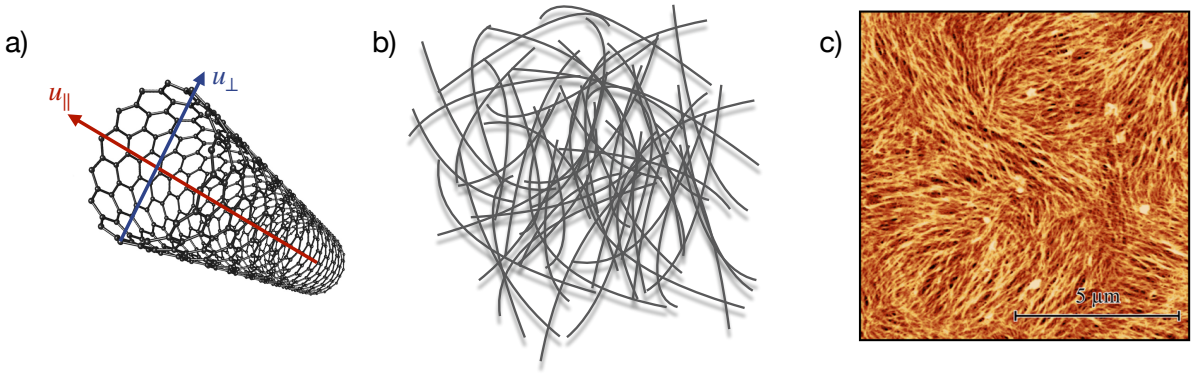

FIGURE 4.14 – a) Schéma d'un nanotube de carbone, la composante axiale est notée $\vec{u}_\parallel$ et transverse $\vec{u}_\perp$. b) Représentation schématique d'une configuration en virevoltant (*tumbleweed configuration* en anglais). c) Image *AFM* de la topographie d'un film de nanotubes de carbone.

Chacun des quatre termes $\varepsilon^{\parallel}_{inter}$, $\varepsilon^{\parallel}_{intra}$, $\varepsilon^{\perp}_{inter}$ et $\varepsilon^{\perp}_{intra}$ peut être calculé indépendamment par des modèles théoriques et notamment deux dont nous allons discuter dans les sections suivantes : le modèle de conductivité de surface [34, 43, 133, 278] (SCM) et des calculs *ab-initio* (DFT).

4.2.2 Modèle de conductivité de surface

Le modèle de conductivité de surface (*linear surface conductivity model* en anglais, abbrévié SCM) est un modèle analytique développé par *Slepyan et al* [43, 278] pour décrire la conductivité des nanotubes de carbone. Il tient compte des deux hypothèses et implications suivantes :

- **Hypothèse 1** : Les nanotubes de carbone sont des objets strictement unidimensionnels infiniment minces et longs.

Implications de l'hypothèse 1 : Les nanotubes de carbone ne sont pas polarisables dans les directions perpendiculaires à l'axe du cylindre. En conséquence, la constante diélectrique transverse est fixée à 1 : $\varepsilon_\perp(\omega)$=1 quelle que soit la fréquence.

- **Hypothèse 2** : La réponse électronique à une excitation électromagnétique est dominée par la contribution des électrons π. La relation de dispersion des électrons π est calculée dans l'approximation des liaisons fortes [46] (discutée au chapitre 1) avec les paramètres du feuillet de graphène.

Implications de l'hypothèse 2 : La contribution des électrons σ n'est pas prise en compte. L'effet de courbure des nanotubes de carbone dû à leur géométrie est négligé. Or, nous avons vu au chapitre 1 que de par l'effet de courbure, il existe une étroite bande interdite induite pour les nanotubes de type semi-métalliques. Cette approximation a donc des conséquences directes sur les transitions interbandes.

L'amplitude du champ électromagnétique externe est supposée faible, ce qui conduit à une perturbation linéaire de la fonction de distribution électronique. De ce fait, au vu de cette approximation, les contributions des transitions interbandes et intrabandes peuvent être calculées analytiquement à partir de l'équation de Boltzmann. Elles sont données par les équations suivantes :

$$\sigma_{intra}(\omega) = -\frac{ie^2}{2\pi^2 R_{CNT}\hbar\left(\omega + i/\tau_1\right)} \sum_{s=1}^{m} \int_{-a}^{a} \frac{\partial \varepsilon_c\left(p_z, s\right)}{\partial p_z} \frac{\partial \rho^{eq}\left(p_z, s\right)}{\partial p_z} dp_z \tag{4.4}$$

$$\sigma_{inter}(\omega) = \frac{ie^2}{\pi^2 R_{CNT}\hbar} \sum_{s=1}^{m} \int_{-a}^{a} \frac{\omega_{cv}\left(p_z, s\right) R_{cv}^2\left(p_z, s\right) \rho^{eq}\left(p_z, s\right)\left(\omega + i/\tau_2\right)}{\omega_{cv}^2\left(p_z, s\right) - \left(\omega + i/\tau_2\right)^2} dp_z \tag{4.5}$$

$\sigma_{intra}(\omega)$ et $\sigma_{inter}(\omega)$ correpondent respectivement aux transitions intrabandes et interbandes [43]. $\varepsilon_c\left(p_z, s\right)$ est la relation de dispersion des électrons π dans les nanotubes de carbone (a est la première zone de Brillouin). L'intégration est faite sur la variable p_z qui est la projection de l'impulsion sur l'axe du nanotube z. R_{cv} et ω_{cv} se réfèrent respectivement à l'élément de matrice normalisé de l'opérateur moment dipolaire électronique et à la fréquence des transitions interbandes électroniques. ρ_{eq} correspond à la différence de population entre la bande de conduction et la bande de valence à l'équilibre. R_{CNT} est le rayon du nanotube de carbone et τ_1, τ_2 les temps de relaxations respectivement des transitions intrabandes et interbandes. Enfin, e est la charge de l'électron et $\hbar$ la constante de Planck réduite.

La conductivité de surface *linéaire* $\sigma^{\|}$ a la dimension d'une conductance électrique. En conséquence, on introduit un paramètre *ad-hoc*, la longueur caractéristique $t^{\star}$, qui relie la conductivité de surface $\sigma^{\|}$ à la constante diélectrique relative $\varepsilon^{\|}$. D'après *Slepyan et al.* [133], ce paramètre est choisi comme étant le diamètre du nanotube de carbone à savoir $t^{\star}= 2\ R_{CNT}$. La constante diélectrique est donc dépendante de la conductivité de surface $\sigma^{\|}$ à travers l'équation suivante, avec ε_0 la permittivité du vide :

$$\varepsilon^{\|}(\omega) = 1 + i\frac{\sigma^{\|}(\omega)}{\varepsilon_0 t^{\star}\omega} \tag{4.6}$$

Le modèle de conductivité de surface peut être appliqué pour les nanotubes métalliques et semi-conducteurs mais l'implémentation des transitions interbandes est limitée aux nanotubes de carbone achiraux. En effet, les expressions des relations de dispersion pour les bandes de valence et de conduction sont explicitement données pour le cas des nanotubes achiraux [46], comme nous l'avons vu dans le chapitre 1. On rappelle que dans le chapitre 1, les relations de dispersions ont été calculées pour des nanotubes de type *zig-zag* (équation 1.13) et pour des nanotubes de type *armchair* (équation 1.11) dans l'approximation des liaisons fortes appliquée à l'orbitale π et avec la technique de repliement de bandes. Nous avons vu dans la section 1.1.2 que cela était à l'origine des approximations suivantes :

- Technique de repliement de bandes : néglige l'effet de courbure du nanotube. [60, 61]

- Méthode des liaisons fortes : structure de bande du graphène incluant seulement les interactions entre premiers voisins et considérant que les fonctions d'onde ne sont pas modifiées par le repliement du feuillet de graphène. [47]

A basse énergie, la contribution des transitions intrabandes domine la contribution des transitions interbandes. En effet, la contribution des transitions intrabandes est donnée par un modèle de Drude [129] comme nous l'avons également discuté dans la section 1.2.3 du chapitre 1. On rappelle que ce modèle dépend de deux paramètres que sont la fréquence plasma ω_p et le temps de relaxation τ. Ce modèle de conductivité de surface permet de calculer la fréquence plasma ω_p :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{3b\gamma_0 e^2}{\pi^2 \hbar^2 \varepsilon_0 t^\star} \frac{1}{R_{CNT}}} \tag{4.7}$$

$b = 0.142$ nm est la distance entre les atomes de carbone, $\gamma_0 = 2.7$ eV est l'intégrale de transfert et on rappelle que le diamètre des nanotubes est lié aux indices chiraux n et m (*cf* section 1.1.1) de la façon suivante : $R_{CNT} = \frac{b\sqrt{3}}{2\pi}\sqrt{m^2 + n^2 + mn}$. Par ailleurs, bien que la contribution des transitions interbandes soit définie uniquement pour les nanotubes achiraux du fait de leur relation de dispersion, la fréquence plasma, à travers l'équation 4.7, est valable pour l'ensemble des nanotubes métalliques chiraux [278] et achiraux [43]. Le temps de relaxation τ du modèle de Drude est incorporé phénoménologiquement. Bien que le temps de relaxation soit introduit pour les transitions intrabandes τ_1 et interbandes τ_2, ils sont communément supposés égaux [38, 43, 133, 279]. On considérera alors que $\tau_1 = \tau_2$ et noterons ce temps τ. Dans la littérature [43, 279], $\tau = 35$ fs. Nous avons vu que cette valeur était en parfait accord avec les résultats expérimentaux (*cf* figure 4.10).

4.2.3 Calculs *ab-initio*

Dans le cadre de cette thèse, nous avons collaboré avec Patrick Hermet de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) qui a effectué des calculs *ab-initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (abbrévié DFT pour *Density Functionnal Theory* en anglais).

Afin de calculer les propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques dans le cadre de la DFT, les équations de Kohn-Sham [280] sont résolues numériquement à l'aide d'une procédure auto-cohérente. Cette méthode assouplit les hypothèses 1 et 2 inhérentes au modèle analytique : les nanotubes de carbone ne sont plus supposés être des objets unidimensionnels. Les électrons σ et π sont pris en compte et le calcul n'est pas limité aux premiers voisins. De plus, la DFT tient compte des effets de courbure inhérents à la géométrie du nanotube. La DFT prédit les contributions des transitions interbandes et intrabandes à la constante diélectrique. Néanmoins, ces calculs ne décrivent pas la formation d'excitons au cours des processus optiques. Nous faisons l'hypothèse que la formation d'excitons modifie peu la contribution des transitions interbandes de la constante diélectrique à basse énergie. De plus, nous avons démontré au chapitre 1, notamment dans la section 1.2.3, que la contribution des excitons s'apparentait à une Lorentzienne à une énergie caractéristique avec une contribution constante à basse énergie

(E $<$ 1 eV). Cette hypothèse s'avère justifiée dans notre cas. De plus, on montre notamment sur la figure 4.8 que la contribution des transitions excitoniques est marginale en comparaison avec celle des transitions interbandes. Les résultats des calculs DFT sont obtenus en utilisant la théorie des perturbations de premier ordre dans l'approximation de la phase aléatoire (abbréviée RPA pour *Random Phase Approximation* en anglais).

Pour la contribution des transitions interbandes, les termes diagonaux de la partie imaginaire de la constante diélectrique $\mathrm{Im}\left[\varepsilon^{\sigma}_{\mathrm{inter}}\right]$ avec $\sigma = \parallel$ ou $\perp$, peuvent être calculés à partir des énergies propres et des fonctions d'onde :

$$\mathrm{Im}\left[\varepsilon^{\sigma}_{\mathrm{inter}}(\omega)\right] = \left(\frac{e}{\pi m \omega}\right)^2 \sum_{i,f} \int d^3k | < i\mathbf{k}|P^{\sigma}|f\mathbf{k} > |^2 f_{i\mathbf{k}} \left(1 - f_{f\mathbf{k}}\right) \delta\left(E_f(\mathbf{k}) - E_i(\mathbf{k}) - \hbar\omega\right) \tag{4.8}$$

i et f correspondent respectivement à l'état initial et final, $|i\mathbf{k}>$ sont les états propres de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et de valeurs propres $E_i(\mathbf{k})$. $f_{i\mathbf{k}}$ est la distribution de Fermi, P^{σ} est la composante σ de l'opérateur quantité de mouvement, m est la masse de l'électron et δ la distribution de Dirac. La partie réelle de la constante diélectrique est obtenue grâce aux relations de Kramers-Kronig à partir de la partie imaginaire (*cf* section 3.2.2).

La contribution des transitions intrabandes est obtenue, comme pour le modèle analytique précédent, par un modèle de Drude dont la fréquence plasma ω_p est calculée de la façon suivante, avec E_F l'énergie de Fermi :

$$\omega_p^2 = \frac{e^2}{\pi^2\hbar^2} \sum_i \int d^3k \left(\frac{\partial E_i(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}\right)^2 \delta\left(E_i(\mathbf{k}) - E_F\right) \tag{4.9}$$

Similairement à ce qui est fait dans le cadre du modèle analytique de conductivité de surface, ces calculs DFT ne prédisent pas les effets de relaxation. En conséquence, la DFT peut surestimer la contribution des transitions interbandes. Pour les transitions intrabandes, le temps de relaxation τ est phénoménologique et on conserve le même que pour le modèle de conductivité de surface à savoir $\tau = 35$ fs.

Bilan

Les hypothèses faites par chacun des deux modèles sont synthétisées dans le tableau 4.1 ainsi que les conséquences qu'elles impliquent. La compréhension de l'origine des différences entre les deux prédictions est fondamentale pour analyser les divergences que nous constaterons sur la constante diélectrique des nanotubes de carbone.

Modèle de conductivité de surface (SCM)	**Calculs *ab-initio* (DFT)**
Electrons π uniquement (approx. des liaisons fortes graphène) $\Longrightarrow$ Pas d'effet de courbure	Electrons π et σ $\Longrightarrow$ Effet de courbure
CNTs 1D et infiniement fins $\Longrightarrow$ non polarisables dans la direction $\perp$	CNTS ne sont pas 1D $\Longrightarrow$ polarisables dans les directions $\perp$ et $\parallel$
Pas de prise en compte des excitons	

TABLE 4.1 – Tableau résumant les différences majeures entres les deux modèles théoriques.

4.2.4 Comparaison des prédictions théoriques

Dans cette section, nous allons comparer les prédictions de ces deux modèles théoriques : le modèle de conductivité de surface (SCM) et le calcul *ab-initio* basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sous le prisme de la constante diélectrique.

Composante axiale $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$

Dans un premier temps, nous allons discuter de la composante axiale $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ de la constante diélectrique pour les transitions interbandes et intrabandes. La figure 4.15-a présente la partie réelle de la constante diélectrique axiale liée à la contribution des transitions interbandes pour un nanotube métallique d'indice chiral (9,9) de diamètre d=1.22 nm. On remarque la présence de pics liés aux transitions interbandes de l'ultraviolet au proche infrarouge ($\approx$ 1 eV) et une contribution constante pour des énergies inférieures à 1 eV. Dans ce cas, les résultats des deux théories sont très similaires, on note cependant un décalage des bandes d'absorption prédites.

La figure 4.15-b présente la partie réelle de la constante diélectrique axiale liée à la contribution des transitions interbandes pour un nanotube semi-métallique d'indice chiral (9,0) de diamètre d=0.70 nm. Le nanotube (9,0) présente alors une petite bande interdite à basse énergie, mesurée autour de 0.08 eV [63], en accord avec les calculs DFT. Cette petite bande interdite contribue largement à la constante diélectrique complexe du nanotube de carbone, comme on peut le voir notamment sur la figure 4.15-b. D'un autre côté, le modèle de conductivité de surface ne prédit pas cette contribution dans la mesure où cette petite bande interdite provient de la courbure du nanotube de carbone. Cette première différence entre les deux prédictions pour les transitions interbandes n'est pas négligeable à basse énergie.

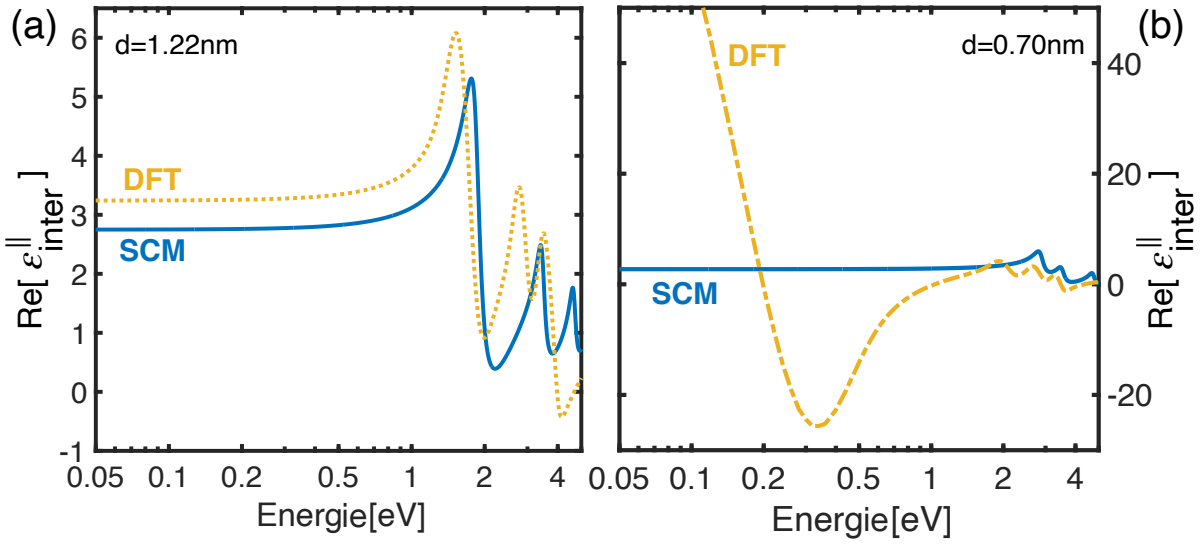

FIGURE 4.15 – Contribution des transitions interbandes à la partie réelle de la constante diélectrique calculée par la DFT (ligne jaune pointillée) et le modèle de conductivité de surface (SCM, ligne bleue) pour a) d=1.22 nm soit un nanotube (9,9) et b) d=0.70 nm soit un nanotube (9,0).

Transitions intrabandes : fréquence plasma ω_p

Comme nous l'avons vu précédemment, les transitions intrabandes contribuent à la constante diélectrique sous la forme d'un modèle de Drude. Pour justifier l'emploi du modèle de Drude pour les nanotubes métalliques, on trace sur la figure 4.10 la constante diélectrique complexe expérimentale du film de nanotubes métalliques et un ajustement par un modèle de Drude dans le moyen infrarouge [3], dans la gamme spectrale où les transitions intrabandes sont dominantes. On constate que ce choix est particulièrement adéquat dans le cas des nanotubes métalliques au vu du très bon accord. On rappelle que le modèle de Drude dépend de deux paramètres : la fréquence plasma (calculée par les deux modèles théoriques) et un paramètre phénoménologique, le temps de relaxation τ dont la valeur est donnée par l'ajustement avec les données expérimentales. Afin de comparer les prédictions des deux modèles pour les transitions intrabandes, nous comparons alors la fréquence plasma ω_p.

Sur la figure 4.16-a, on trace la comparaison des valeurs de la fréquence plasma pour plusieurs nanotubes en fonction du diamètre. Les cercles jaunes sont les prédictions issues des calculs de DFT et les carrés bleus du modèle analytique de conductivité de surface. Les différents types de nanotubes métalliques *zig-zags*, *armchairs* et chiraux sont distingués respectivement par un symbole vide, plein et une croix. Les résultats des calculs DFT montrent que la fréquence plasma semble s'aligner sur une **droite** avec le diamètre des nanotubes alors que dans le cas du modèle analytique (SCM) cette dernière varie en $\propto 1/d$. On note que les deux prédictions semblent converger pour des nanotubes de diamètre supérieur à 1.6 nm mais sont radicalement différentes pour des nanotubes de diamètre inférieur à 1.2 nm, qui est précisément la gamme de diamètre qui nous intéresse. Une nouvelle fois, les deux modèles prédisent des comportements significativement différents,

3. L'ajustement est réalisé simultanément sur la partie réelle et la partie imaginaire.

cette fois ci pour les transitions intrabandes.

Composante transverse $\varepsilon_\perp(\omega)$

Nous allons désormais discuter de la composante transverse $\varepsilon_\perp(\omega)$ de la constante diélectrique dont la partie réelle est tracée sur la figure 4.16-b. Dans le cas de la composante transverse $\varepsilon_\perp(\omega)$, **les deux théories** prédisent qu'il n'y a pas de contribution des transitions intrabandes, dans la mesure où la fréquence plasma est nulle. La comparaison dans ce cas concerne alors uniquement les transitions interbandes. Les courbes jaunes sont les prédictions issues des calculs de DFT pour deux nanotubes, un nanotube métallique *armchair* de chiralité (9,9) et de diamètre d=1.22 nm ainsi qu'un nanotube semi-métallique *zig-zag* de chiralité (9,0) et de diamètre d=0.70 nm. La prédiction du modèle analytique SCM est la courbe bleue. Ce modèle prédit une contribution égale à $\varepsilon_\perp(\omega) = 1$ quelle que soit la gamme spectrale d'intérêt et le diamètre du nanotube. Ceci est dû à l'hypothèse 1 évoquée plus tôt (*cf* section 4.2.2) qui considère dans ce modèle que les nanotubes de carbone ne sont pas polarisables dans la direction transverse à l'axe du nanotube.

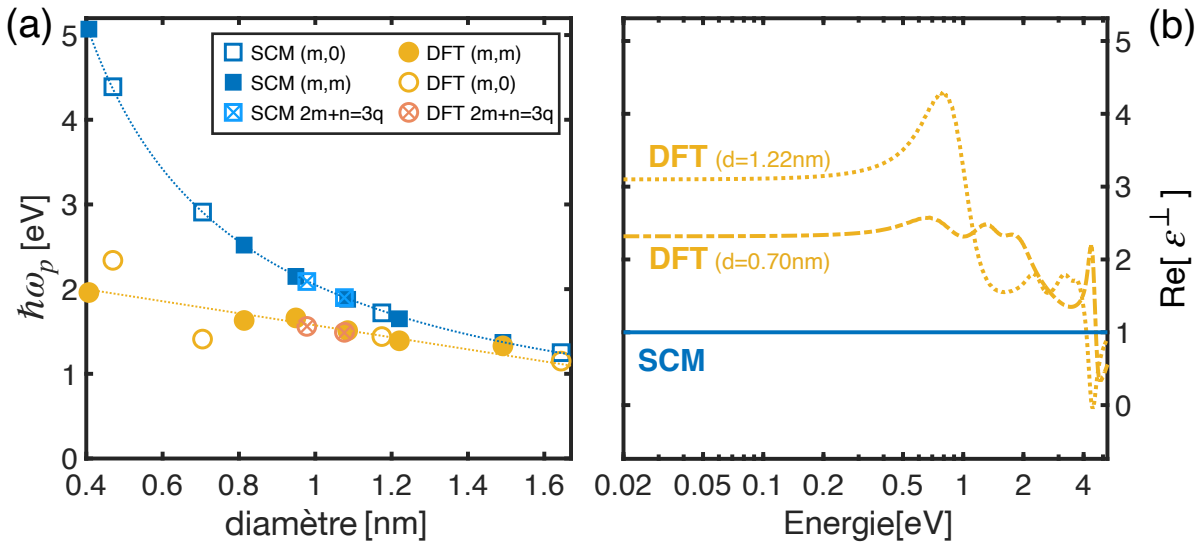

FIGURE 4.16 – a) Fréquence plasma en fonction du diamètre des nanotubes de carbone métalliques prédite par la DFT (cercles jaunes / oranges) et par le modèle de conductivité de surface (carrés bleus). Les fréquences plasma en fonction du diamètre sont ajustés par une courbe linéaire pour la DFT et une hyperbole pour le modèle analytique (SCM). b) Partie réelle de la contribution des transitions interbandes à la composante transverse de la constante diélectrique. Les lignes pointillées jaunes sont les prédictions de la DFT et la ligne bleue du SCM.

Bilan

Nous avons mis en lumière des différences entre les prédictions du modèle analytique de conductivité de surface (SCM) et les calculs de DFT. Ces différences existent à la fois pour les transitions interbandes et intrabandes. En effet, en ce qui concerne les

transitions interbandes, le modèle analytique ne prédit pas les petites bandes interdites des nanotubes semi-métalliques et prédit une contribution constante et égale à 1 de la composante transverse pour tous les nanotubes. Du côté des transitions intrabandes, la fréquence plasma démontre une allure radicalement différente pour les nanotubes de petit diamètre. Ce constat suggère que les hypothèses (approximations) 1 et 2 du modèle analytique influent grandement sur la constante diélectrique des nanotubes de carbone puisqu'elles sont résolues dans le cas des calculs DFT. Il apparaît alors nécessaire de confronter ces deux prédictions à des mesures expérimentales [281].

4.2.5 Comparaison expérience et prédictions théoriques

Précédemment, nous avons vu que les deux modèles théoriques étudiés prédisent des comportement différents pour la constante diélectrique des nanotubes de carbone métalliques. Afin de mieux comprendre ces divergences et de tester la validité des hypothèses inhérentes au modèle analytique, nous allons dans cette section les comparer aux données expérimentales.

Comment comparer les données expérimentales aux prédictions théoriques ?

Nous allons dans un premier temps discuter des fondements de la comparaison entre les données expérimentales sur les nanotubes de carbone métalliques et les prédictions théoriques. En effet, à première vue cette comparaison n'apparaît pas évidente pour la raison suivante : il existe un grand nombre de nanotubes différents (de chiralités et donc de diamètres différents) dans l'échantillon de nanotubes métalliques. Or, les prédictions théoriques nous donnent une information pour un nanotube de chiralité donnée.

Nous avons vu dans la section 4.2.1 comment modéliser la constante diélectrique d'un film de nanotubes de carbone à partir des composantes axiale et transverse d'un nanotube de carbone unique à travers l'équation 4.3. Nous rappelons que l'on considère que les nanotubes de carbone sont répartis de façon homogène et sont disposés avec une orientation aléatoire dans la couche (*cf* figure 4.14 *tumbleweed configuration*). Maintenant que nous avons dit cela, nous pouvons donc calculer la constante diélectrique d'un film de nanotubes de carbone à partir de la constante diélectrique d'un nanotube unique calculé par le modèle analytique de conductivité de surface (SCM) ou des calculs *ab-initio*. Par exemple, connaissant les composantes $\varepsilon_{\parallel}(\omega)$ et $\varepsilon_{\perp}(\omega)$ du nanotube de chiralité (9,0), nous pouvons calculer la constante diélectrique d'un film de nanotubes (9,0) répartis aléatoirement dans une couche.

Nous allons ici développer l'idée de cette comparaison expérience / théorie. Dans la mesure où nous connaissons la distribution de diamètre des nanotubes de carbone présents dans l'échantillon [4] (estimée à l'intervalle [0.8,1.2] nm) notamment grâce à l'étude menée par spectroscopie Raman et détaillée dans la section 2.1.2, nous allons pouvoir encadrer la constante diélectrique par deux bornes (notées borne 1 et 2) correspondant aux extrema de cette distribution de diamètre. Pour synthétiser simplement, étant donné

4. Les nanotubes de carbone HiPCO sont connus dans la littérature pour avoir un diamètre moyen de l'ordre de ≈ 1 nm. [180]

que la distribution de diamètres des nanotubes présents dans nos échantillons s'étend de 0.8 nm à 1.2 nm :

- On détermine la constante diélectrique d'une couche de nanotubes dont le diamètre se situe autour de la borne inférieure de la distribution, soit $\approx$ 0.8 nm.
- On détermine la constante diélectrique d'une couche de nanotubes dont le diamètre se situe autour de la borne supérieure de la distribution, soit $\approx$ 1.2 nm.
- Ces deux constantes diélectriques constituent les bornes 1 et 2 qui devront **encadrer** la constante diélectrique expérimentale.

Nous allons désormais voir comment déterminer des bornes pertinentes.

Choix des bornes pour encadrer la constante diélectrique expérimentale

Comme nous l'avons dit précédemment, bien que triés métalliques, il existe différentes espèces de nanotubes métalliques à savoir les nanotubes *armchairs* (n,m), *zig-zags* (n,0) et chiraux (n,m) dans notre échantillon. En nous basant sur les résultats énoncés dans la section 1.1.2 et notamment en nous appuyant sur les figures 4.15 et 4.16, nous avons choisis les bornes suivantes pour la constante diélectrique de façon à englober le plus largement possible l'ensemble des nanotubes présents dans l'échantillon :

- Borne 1 : Une chiralité avec un diamètre proche de la borne inférieure de la distribution à savoir $\approx$ 0.80 nm et de nature semi-métallique dans la mesure où la petite bande interdite à basse énergie à tendance à décaler la constante diélectrique. Sur la base de ces arguments, nous choisissons le nanotube semi-métallique (9,0) de diamètre 0.70 nm.
- Borne 2 : Une chiralité avec un diamètre proche de la borne supérieure de la distribution à savoir $\approx$ 1.2 nm et de nature purement métallique (*armchair*). Sur la base de ces arguments, nous choisissons le nanotube métallique (9,9) de diamètre 1.22 nm.

Ces deux bornes sont tracées sur les figures 4.17 et 4.18 avec la borne 1 et 2 respectivement en tirets jaunes et en ligne pointillée bleue. Nous rappelons ici que ces constantes diélectriques ne sont pas celles de nanotubes uniques (9,0) et (9,9) mais bien celles de films de nanotubes de carbone présentant une chiralité unique comme explicité dans la partie modélisation précédente (*cf* équation 4.3).

Comparaison expérience et modèle de conductivité de surface (SCM)

La figure 4.17 présente la comparaison entre les prédictions du modèle analytique de conductivité de surface (SCM) et les données expérimentales pour les nanotubes de carbone métalliques avec 4.17-a la partie réelle, 4.17-b la partie imaginaire. La constante diélectrique expérimentale du film de nanotubes de carbone métalliques est tracée en

rouge sur les figures 4.17 et 4.18 avec une zone rouge représentant l'intervalle de confiance de la mesure (liée à la détermination expérimentale des barres d'erreurs de l'épaisseur du film).

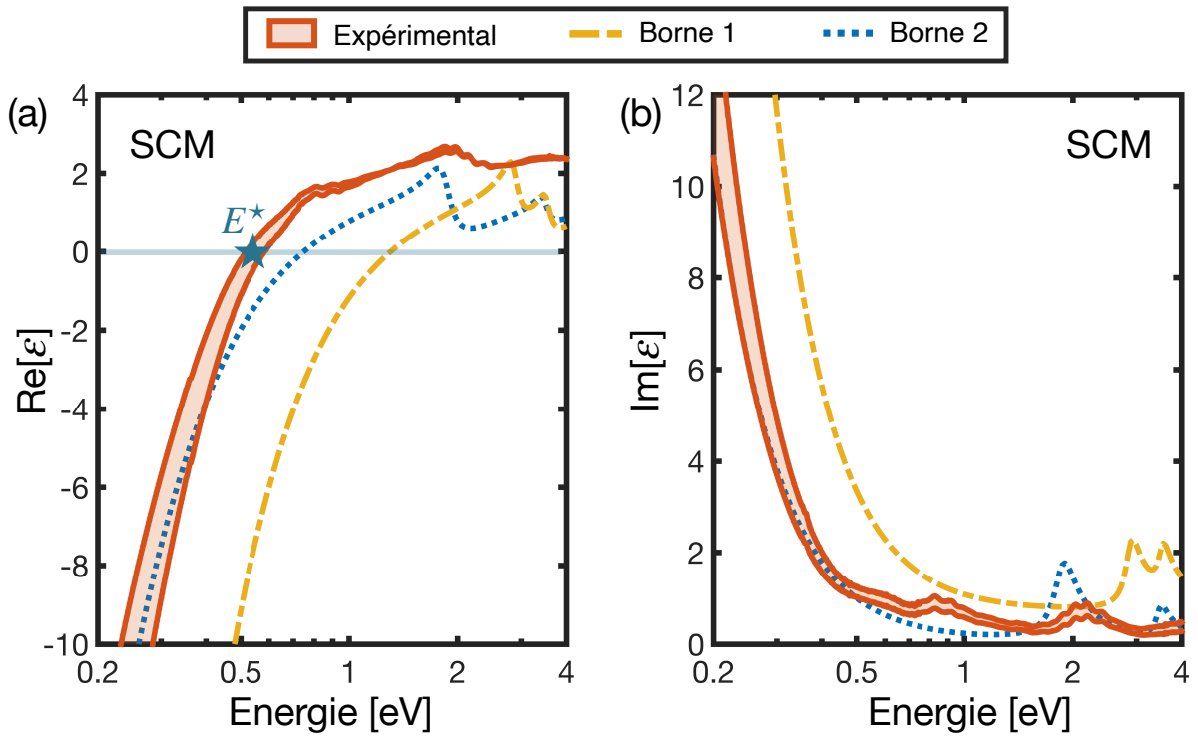

FIGURE 4.17 – Constante diélectrique complexe a) partie réelle et b) partie imaginaire. En rouge la constante diélectrique expérimentale du film de nanotubes de carbone métalliques avec son intervalle de confiance (zone rouge). Les courbes définies pour les bornes 1 et 2 sont issues du modèle de conductivité de surface (SCM) avec les paramètres $\gamma_0 = 2.7$ eV, $\tau = 35$ fs et T = 300 K. La partie réelle de la constante diélectrique croise la ligne à $x = 0$ à une énergie caractéristique E*=0.55 $\pm$ 0.03 eV (énergie de coupure).

L'accord entre la constante diélectrique expérimentale et les prédictions du modèle de conductivité de surface (SCM) est seulement **qualitatif**. En effet, on remarque que ce dernier n'encadre pas la constante diélectrique expérimentale sur la gamme spectrale d'intérêt (moyen infrarouge) et les deux se recoupent sur un très faible intervalle < 0.35 eV, uniquement pour la borne 2. De plus, le modèle de conductivité de surface (SCM) sous-estime la partie réelle de la constante diélectrique dans l'intervalle [0.04,4] eV. L'énergie caractéristique E* est l'énergie pour laquelle la partie réelle de la constante diélectrique croise la ligne $x = 0$. On la nomme énergie de coupure ou fréquence plasma écrantée. En dessous de cette valeur, la partie réelle de la constante diélectrique complexe est négative et le film de nanotubes de carbone métallique présente un comportement métallique. Avec l'intervalle de confiance expérimental cette valeur est E*=0.55 $\pm$ 0.03 eV. On note qu'autour de cette valeur caractéristique, le modèle de conductivité de surface n'encadre pas la constante diélectrique expérimentale. Nous verrons par la suite que cette information s'avérera précieuse.

Comparaison expérience et calculs *ab-initio* (DFT)

La figure 4.18 présente la comparaison entre les prédictions des calculs *ab-initio* (basés sur la DFT) et les données expérimentales pour les nanotubes de carbone métalliques avec 4.17-a la partie réelle, 4.17-b la partie imaginaire [281].

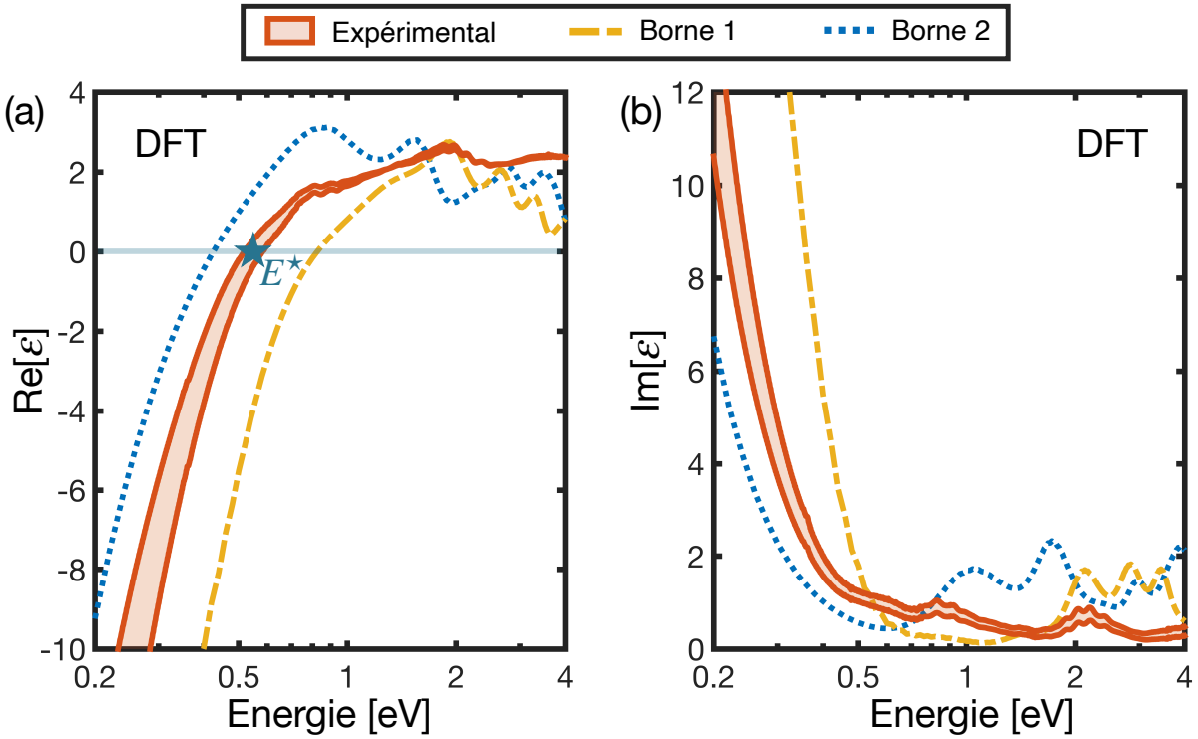

FIGURE 4.18 – Constante diélectrique complexe a) partie réelle et b) partie imaginaire. En rouge la constante diélectrique expérimentale du film de nanotubes de carbone métalliques avec son intervalle de confiance (zone rouge). Les courbes définies pour les bornes 1 et 2 sont issues des calculs *ab-initio* (DFT). La partie réelle de la constante diélectrique croise la ligne à $x = 0$ à une énergie caractéristique E*=0.55 $\pm$ 0.03 eV (énergie de coupure).

Contrairement au précédent constat énoncé sur le modèle de conductivité de surface, les prédictions des calculs *ab-initio* encadrent clairement la constante diélectrique expérimentale sur toute la gamme spectrale où les transitions intrabandes sont dominantes et plus généralement pour les énergies $<$ 3 eV. On remarque qu'au niveau de l'énergie de coupure E*, E* expérimental se situe au milieu des bornes 1 et 2 prédites par la DFT. Nous trouvons donc un bon accord entre les mesures expérimentales et les calculs DFT sur la gamme [0.05,2] eV.

Energie de coupure (fréquence plasma écrantée) E*

L'énergie de coupure E* (fréquence plasma écrantée) apparaît alors comme un très bon quantificateur pour discriminer les deux prédictions théoriques. En dessous de cette dernière, le film de nanotubes de carbone métallique présente un comportement métallique. Comme nous l'avons vu, expérimentalement elle est déterminée grâce à l'étude de

la partie réelle de la constante diélectrique (*cf* figure 4.18-a). Pour extraire cette dernière des prédictions théoriques on rappelle l'équation 4.3 de la constante diélectrique d'un film de nanotubes de carbone, dépendante des composantes axiale $\varepsilon^{\parallel}(\omega)$ et transverse $\varepsilon^{\perp}(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{2}{3}\varepsilon^{\perp}(\omega) + \frac{1}{3}\varepsilon^{\parallel}(\omega) \tag{4.10}$$

Les composantes $\varepsilon^{\parallel}(\omega)$ et $\varepsilon^{\perp}(\omega)$ présentent deux contributions liées aux transitions interbandes et intrabandes respectivement $\varepsilon^{\parallel,\perp}_{\text{inter}}(\omega)$ et $\varepsilon^{\parallel,\perp}_{\text{intra}}(\omega)$. En revanche, les transitions intrabandes contribuent uniquement à la composante axiale $\varepsilon^{\parallel}(\omega)$ de la constante diélectrique. Nous avons vus, notamment dans la section 1.2.3, que leur réponse électromagnétique pouvait être modélisée par un modèle de Drude, ce qui a été validé expérimentalement notamment sur la figure 4.10. Les deux paramètres du modèle de Drude sont la fréquence plasma, calculée par calculs *ab-initio* ou par le modèle de conductivité de surface (SCM) (*cf* figure 4.16-a), et le temps de relaxation τ (paramètre phénoménologique) dont la valeur est extraite de l'ajustement des données expérimentales ($\tau = 35$ fs).

$$\varepsilon(\omega) = \frac{2}{3}\varepsilon^{\perp}_{\text{inter}}(\omega) + \frac{1}{3}\left[\varepsilon^{\parallel}_{\text{inter}}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}\right] \tag{4.11}$$

La fréquence de coupure $\omega^{\star}$ est définie par la fréquence pour laquelle la partie réelle de la constante diélectrique est nulle :

$$\text{Re}\left[\varepsilon(\omega^{\star})\right] = \frac{2}{3}\,\text{Re}\left[\varepsilon^{\perp}_{\text{inter}}(\omega^{\star})\right] + \frac{1}{3}\left[\text{Re}\left[\varepsilon^{\parallel}_{\text{inter}}(\omega^{\star})\right] - \frac{\omega_p^2}{(\omega^{\star})^2 + \gamma^2}\right] = 0 \tag{4.12}$$

On note $\varepsilon^{\perp}_b = \text{Re}[\varepsilon^{\perp}_{\text{inter}}(\omega^{\star})]$ et $\varepsilon^{\parallel}_b = \text{Re}[\varepsilon^{\parallel}_{\text{inter}}(\omega^{\star})]$ et on trouve l'expression de l'énergie de coupure $E^{\star}$:

$$E^{\star} = \hbar\omega = \hbar\sqrt{\frac{\omega_p^2}{\varepsilon^{\parallel}_b + 2\varepsilon^{\perp}_b} - \gamma^2} \tag{4.13}$$

Cette équation permet de mettre en lumière l'impact des différentes contributions à l'énergie de coupure $E^{\star}$. On remarque alors que cette quantité dépend, entre autres, de la fréquence plasma ω_p et de la partie réelle de la composante transverse $\varepsilon^{\perp}_b$. Or, comme nous l'avons montré notamment sur les figures 4.16-a et b, ces deux quantités diffèrent fortement pour les deux prédictions. Le fait que $E^{\star}$ dépende de ces deux quantités (ω_p et $\varepsilon^{\perp}_b$) pour les prédictions théoriques nous permet de conclure quand à la pertinence de son étude. En effet, cette grandeur est fondamentalement pertinente car elle permet alors de **quantifier** l'impact des divergences entre les deux théories, et de les relier notamment aux approximations du modèle analytique. Nous discuterons dans la partie suivante de l'implication de ces approximations et de leur conséquence sur les valeurs prises par $E^{\star}$.

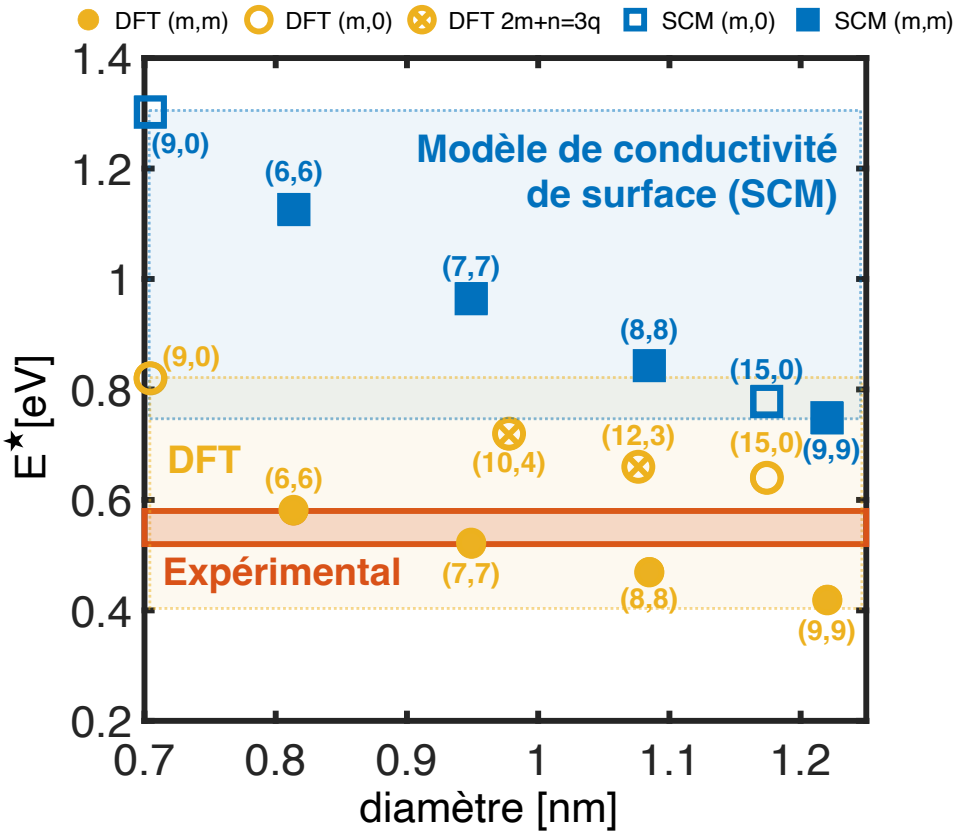

FIGURE 4.19 – Energie de coupure E* en fonction du diamètre des nanotubes de carbone. Les données expérimentales sont représentées en rouge avec leur intervalle de confiance (zone rouge). Les cercles jaunes sont les prédictions par la DFT et sont délimités par un rectangle jaune. Les carrés sont les prédictions du modèle de conductivité de surface (SCM) délimitées par un rectangle bleu. Les nanotubes de type *armchair*, *zig-zag* et *chiral* ($2n+m=3q$) sont distingués respectivement par des cercles pleins, vides et des croix.

On trace sur la figure 4.19 l'énergie de coupure E* (fréquence plasma écrantée) en fonction du diamètre des nanotubes. Les prédictions du modèle analytique de conductivité de surface (SCM) sont les carrés bleus et les cercles jaunes sont les prédictions de la DFT. Les divers types de nanotubes (*armchair*, *zig-zag* et *chiral* ($2n+m=3q$)) sont représentés par des symboles différents, on note que tel que présenté ici le modèle analytique de conductivité de surface ne peut pas être appliqué aux nanotubes de type *chiral*[5]. Les zones liées aux deux modèles sont représentées par des rectangles bleus et jaunes pour respectivement le modèle de conductivité de surface (SCM) et les calculs *ab-initio* (DFT). Les bornes supérieures et inférieures dans le cas des deux modèles sont respectivement les nanotubes (9,9) et (9,0).

La valeur de E* extraite de l'expérience pour le film de nanotubes de carbone métalliques est tracée en rouge avec son intervalle de confiance, $E^\star = 0.55 \pm 0.03$ eV.

5. Dans l'approximation des liaisons fortes, nous avons calculé au chapitre 1, section 1.1.2, les relations de dispersion pour les nanotubes de type *armchair* (*cf* équation 1.11) et *zig-zag* (*cf* équation 1.13).

Discussion et bilan

D'après la figure 4.19 on constate que la valeur expérimentale est clairement comprise dans l'intervalle défini par les calculs DFT mais elle n'est absolument pas comprise dans celui défini par les prédictions du modèle de conductivité de surface (SCM). En effet, la valeur minimale prédite par le SCM est trop grande de 0.17 eV par rapport à la mesure expérimentale. En ce qui concerne la comparaison avec les prédictions de la DFT, la mesure expérimentale se situe au milieu des prédictions des nanotubes de chiralités (6,6) et (7,7), ce qui correspond à des nanotubes de diamètres respectifs $d \approx 0.80$ nm et $d \approx 1$ nm. Ce constat va clairement dans le sens des mesures faites sur la distribution de diamètre et est cohérent avec ce qui était attendu (nanotubes HiPCO dont le diamètre moyen est de l'ordre de ≈ 1 nm).

L'énergie de coupure $E^\star$ apparaît comme un excellent quantificateur pour mettre en lumière les différences entre les deux prédictions théoriques. En conclusion, les prédictions des calculs *ab-initio* (DFT) sont en bon accord avec les données expérimentales alors que celles du modèle de conductivité de surface (SCM) surestiment $E^\star$ (d'au moins 5 σ). Cette divergence entre les deux prédictions s'explique en analysant l'équation 4.13. Comme nous l'avons démontré dans les figures 4.15 et 4.16, les prédictions des deux modèles sont radicalement différentes pour la fréquence plasma ω_p (pour les nanotubes en question) et la partie réelle de la composante transverse $\varepsilon^\perp$.

En ce qui concerne la fréquence plasma ω_p, les différences entre les deux prédictions sont la conséquence des approximations, notamment l'hypothèse 2 [6] du modèle de conductivité de surface.

De plus, si l'on revient sur l'équation 4.13, on note que la quantité $\varepsilon_b^\perp$ contribue également à diminuer la valeur de $E^\star$. En nous basant sur l'analyse faite précédemment, d'après la figure 4.16-b, on s'attend à ce que la diminution de $E^\star$ soit plus grande pour les calculs de DFT (car la contribution de $\varepsilon_b^\perp$ est plus grande). On rappelle que le modèle de conductivité de surface prédit que les nanotubes ne sont pas polarisables dans les directions transverses, ce qui implique que $\varepsilon_b^\perp = 1$ pour toutes gammes spectrales. Ceci implique que l'hypothèse 1 [7] est trop restrictive pour décrire précisément les propriétés optiques des nanotubes de carbone métalliques.

Enfin, comme nous l'avons mentionné, les calculs DFT tiennent compte de la courbure des nanotubes de carbone et donc de l'existence d'une petite bande interdite à basse énergie qui existe dans les nanotubes métalliques *zig-zags* et *chiraux*. Comme on peut le voir sur la figure 4.19, cela engendre des valeurs de $E^\star$ plus grandes pour les nanotubes *zig-zags* et *chiraux* en comparaison avec les nanotubes *armchairs* indépendamment du diamètre. En conséquence, les divergences entre les deux théories et les prédictions du

6. *Rappel* : **Hypothèse 2** : La réponse électronique à une excitation électromagnétique est dominée par la contribution des électrons π. La relation de dispersion des électrons π est calculée dans l'approximation des liaisons fortes avec les paramètres du feuillet de graphène. **Implications** : La contribution des électrons σ n'est pas prise en compte. L'effet de courbure des nanotubes de carbone dû à leur géométrie est négligé et donc par extension la petite bande interdite des nanotubes semi-métalliques.

7. *Rappel* : **Hypothèse 1** : Les nanotubes de carbone sont des objets strictement unidimensionnels infiniment minces et longs. **Implications** : Les nanotubes de carbone ne sont pas polarisables dans les directions perpendiculaires à l'axe du cylindre. En conséquence, la constante diélectrique transverse est fixée à 1 : $\varepsilon_\perp(\omega)$=1.

modèle analytique et des données expérimentales sont principalement dues aux restrictions liées à l'hypothèse 1 et à la valeur de la fréquence plasma ω_p [281].

4.3 Etude de l'effet du recuit

Dans cette section, nous allons étudier l'effet du recuit des échantillons sur les spectres expérimentaux de réflectance et également sur la constante diélectrique des films de nanotubes de carbone. Dans le chapitre 2, section 2.1.1, nous avons présenté le protocole de fabrication des films de nanotubes de carbone. Ces derniers ont été recuits sous vide poussé (10^{-6} Torr) à 500°C pendant 4 heures. L'intérêt d'effectuer des recuits est largement documenté dans la littérature [138, 258, 259] car cela permettrait notamment de retirer les molécules résiduelles qui agissent comme des dopants [138, 282, 283]. Nous allons alors comparer l'effet de ces recuits sur les trois échantillons de nanotubes de carbone (non triés, triés métalliques et semi-conducteurs) de façon à mettre en évidence l'effet d'un dopage avant le recuit. Nous verrons que cette piste nous conduira à l'étude des modes de phonons actifs dans l'infrarouge.

4.3.1 Impact sur les propriétés optiques

Dans un premier temps, nous allons étudier l'impact du recuit sur les spectres de réflectance, la constante diélectrique et l'énergie de coupure $E^\star$ discutée précédemment.

Spectres de réflectance

La figure 4.20 présente les courbes expérimentales de réflectance des nanotubes non triés, triés métalliques et semi-conducteurs avant et après recuit. Les courbes en pointillés sont acquises avant le recuit et les courbes en traits pleins après recuit à 500°C réalisé sous vide secondaire pendant 4 heures.

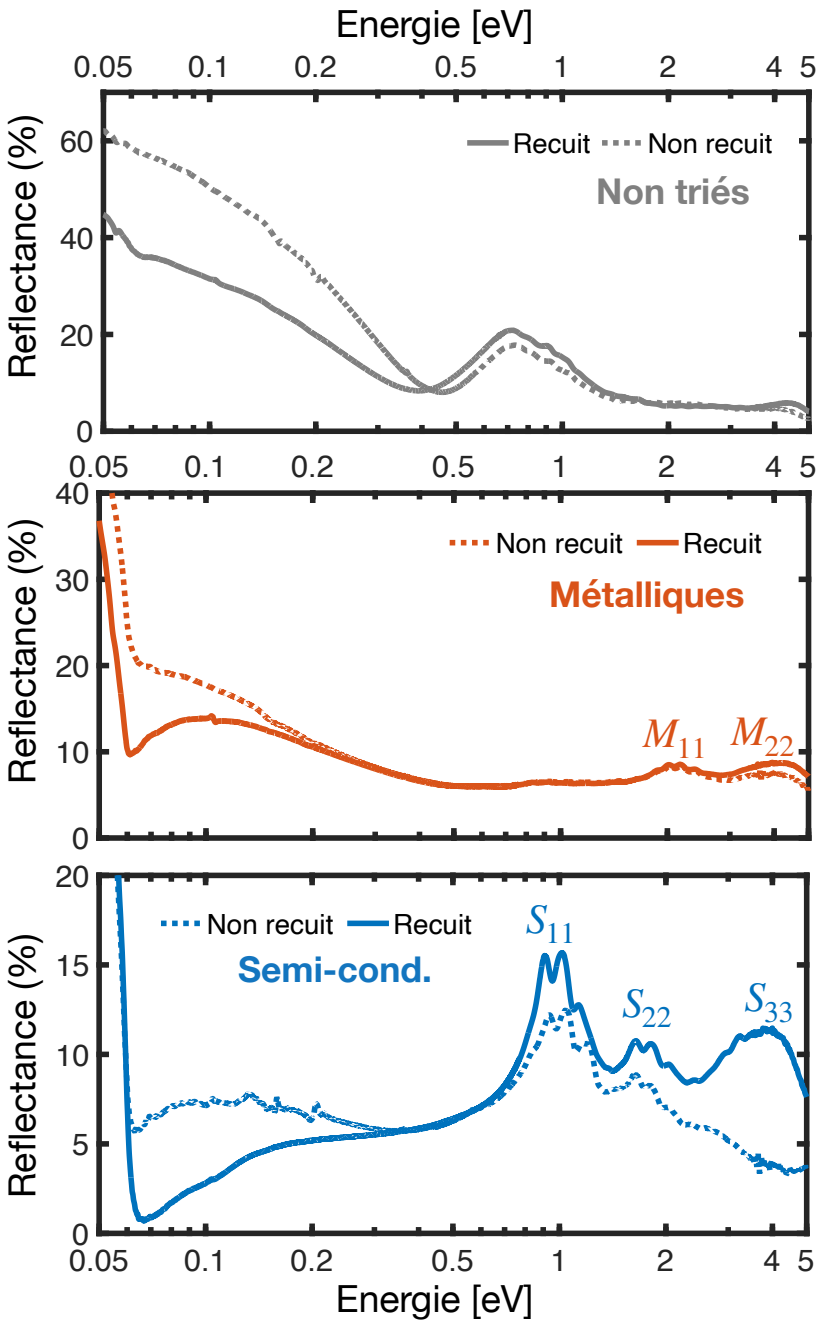

FIGURE 4.20 – Réflectance [%] des films de nanotubes de carbone sur substrat de CaF_2 dans le cas où les nanotubes ne sont pas triés (en haut, courbes grises), sont triés métalliques (au milieu, courbes rouges) et semi-conducteurs (en bas, courbes bleues). Les courbes en pointillés sont acquises avant le recuit et les courbes en trait pleins après recuit.

Tout d'abord, on constate un impact significatif du recuit pour les trois types d'échantillons (nanotubes non triés, triés métalliques et semi-conducteurs) sur les spectres de réflectance :

- **Nanotubes non triés :** la réflectance du film est beaucoup plus importante avant le recuit dans le moyen infrarouge (pour des énergies comprises dans l'intervalle

[0.05,0.4] eV). En revanche, dans les gammes spectrales de l'ultraviolet au proche infrarouge [0.5,5] eV, c'est à dire dans la gamme des transitions interbandes, l'effet du recuit est plus marginal.

- **Nanotubes métalliques :** la réflectance du film de nanotubes avant recuit est supérieure à celle après recuit dans l'intervalle [0.05,0.2] eV. On note que le «coude» à 0.06 eV est lié au substrat [8] mais il nous permet de distinguer l'effet du recuit au niveau du minimum local.

- **Nanotubes semi-conducteurs :** la réflectance du film de nanotubes avant recuit est supérieure à celle après recuit dans la gamme [0.06,0.3] eV. En revanche, du côté des transitions interbandes et excitoniques, de l'ultraviolet au proche infrarouge, la réflectance des nanotubes semi-conducteurs avant recuit est inférieure à la courbe après recuit. De plus, on distingue clairement un décalage des pics excitoniques qui sera étudié plus en détail dans la partie suivante avec la constante diélectrique. On note également la présence de «signatures» entre 0.05 et 0.2 eV que nous attribuerons aux modes de phonons (*cf* section 1.1.3).

Une remarque importante pour la bonne interprétation de l'impact du recuit sur les spectres de réflectance (et les constantes diélectriques associées) est la suivante : on note que l'épaisseur du film de nanotubes de carbone a été mesurée avant et après recuit (par microscopie à force atomique) de façon à nous assurer qu'il n'y ait **pas de variation d'épaisseur** entre les deux mesures, auquel cas cette analyse serait bien plus complexe. Avant et après recuit, les mesures de l'épaisseur sont comprises dans l'intervalle d'incertitude l'une de l'autre. Ceci valide l'hypothèse faite précédemment (*cf* section 4.2.1) concernant la disposition des nanotubes. Nous avions évoqué la configuration en «virevoltant» (*tumbleweed configuration* en anglais, *cf* figure 4.14) pour décrire l'enchevêtrement des nanotubes de carbone dans la couche. Le fait que l'on observe pas d'effondrement du film avec le recuit démontre que cette description est conforme à la réalité expérimentale.

Constantes diélectriques

Nous allons désormais analyser l'impact du recuit sur les constantes diélectriques des films de nanotubes de carbone.

La figure 4.21 présente la constante diélectrique des films de nanotubes non triés (en gris), métalliques (en rouge) et semi-conducteurs (en bleu) avant le recuit. D'après les différentes courbes présentant la partie réelle de la constante diélectrique (figure 4.21-en bas), on peut extraire les énergies de coupure $E^{\star}$ (fréquence plasma écrantée) des films de nanotubes avant le recuit.

8. La réflectance du substrat augmente brusquement dans l'infrarouge lointain due à la présence d'une bande typique du CaF_2 dans l'infrarouge lointain (*cf* section 2.2).

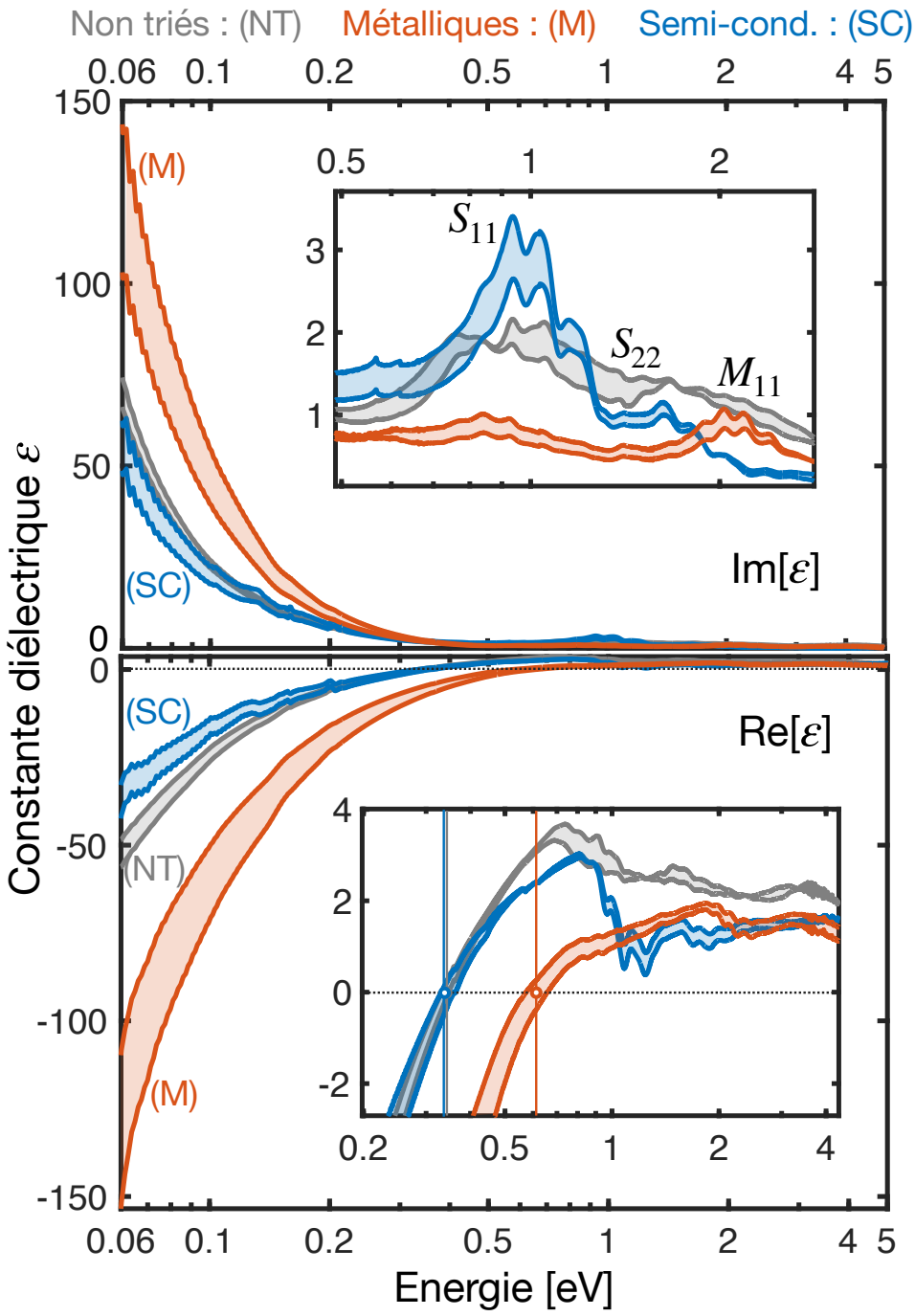

FIGURE 4.21 – Constantes diélectriques ε **avant recuit** avec en bas les parties réelles et en haut les parties imaginaires pour les films de nanotubes non triés (en gris), métalliques (en rouge) et semi-conducteurs (en bleu). Les zones colorées représentent les intervalles d'incertitudes expérimentaux.

D'un autre coté, la figure 4.22 présente les constantes diélectriques, avec le même code couleur que la figure 4.21, pour les films recuits à 500°C sous vide secondaire.

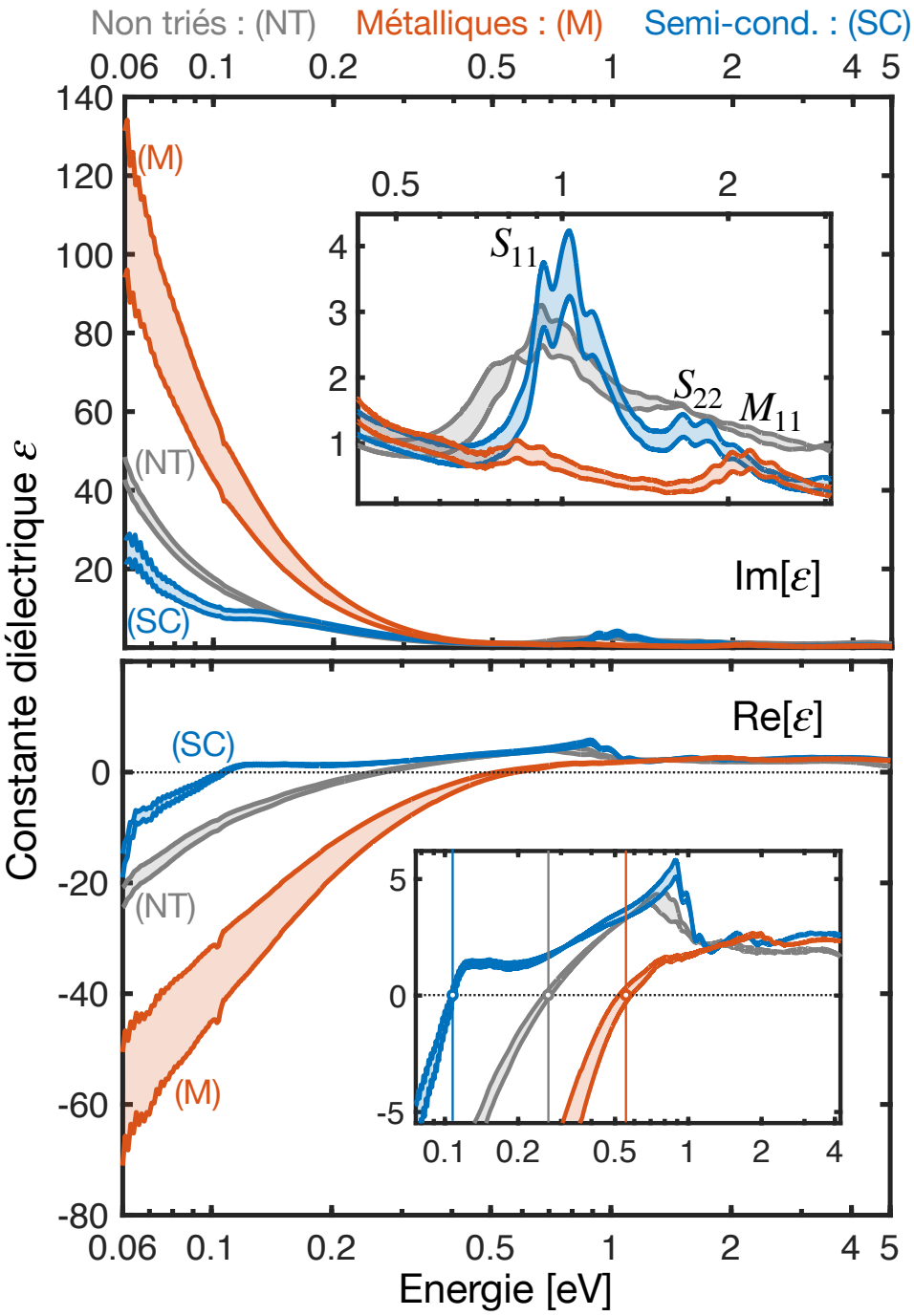

FIGURE 4.22 – Constantes diélectriques ε **après recuit** avec en bas les parties réelles et en haut les parties imaginaires pour les films de nanotubes non triés (en gris), métalliques (en rouge) et semi-conducteurs (en bleu). Les zones colorées représentent les intervalles d'incertitudes expérimentaux.

L'analyse des figures 4.21 et 4.22 nous permet de conclure sur l'impact de l'évolution de cette énergie de coupure $E^\star$ selon le type de films de nanotubes (non triés, métalliques et semi-conducteurs) et également selon si le film a été recuit ou non. Les valeurs de $E^\star$ sont regroupées sur la figure 4.23 avec leur intervalle de confiance expérimental.

Energie de coupure E⋆

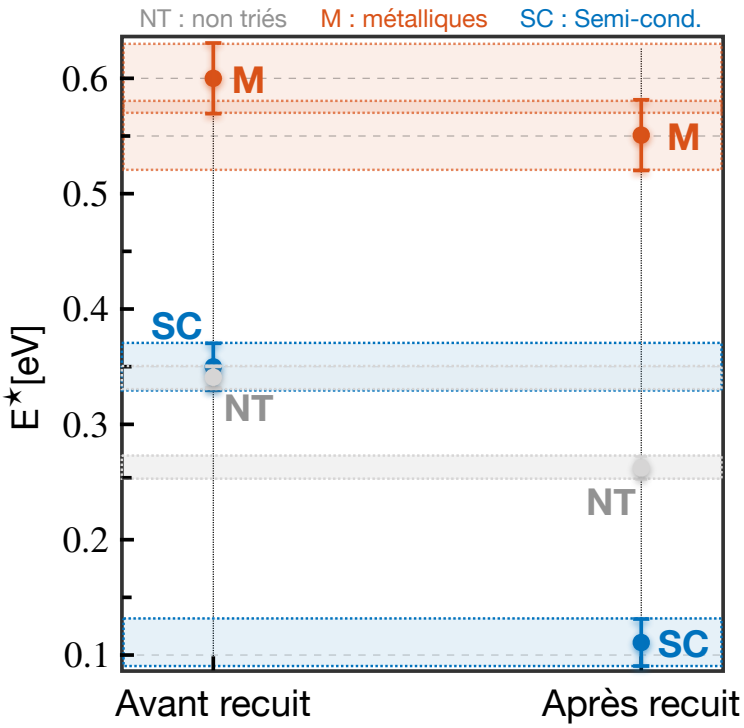

FIGURE 4.23 – Énergie de coupure E⋆ (fréquence plasma écrantée) des films de nanotubes non triés (NT) en gris, métalliques (M) en rouge et semi-conducteurs (SC) en bleu avec leur intervalle de confiance expérimental de couleurs respectives.

Premièrement, on note que l'énergie de coupure E⋆ du film de nanotubes de carbone métalliques est toujours à des énergies supérieures à celles des films de nanotubes non triés et semi-conducteurs peu importe si le film est recuit ou non recuit. Ensuite, on note que la variation de E⋆ avant et après recuit est faible dans le cas des films de nanotubes de carbone métalliques (les intervalles de confiance se recoupent de façon marginale) mais un décalage existe.

En revanche, dans le cas des films de nanotubes semi-conducteurs, on remarque que le décalage Δ ($E^{\star}_{\text{avant recuit}} - E^{\star}_{\text{après recuit}}$) de E⋆ vers les basses énergies après recuit est très important. Ce dernier est bien plus important dans le cas des nanotubes semi-conducteurs que dans le cas des nanotubes de carbone non triés. En effet, pour le film de nanotubes de carbone non triés $\Delta = 0.09$ eV et pour le film de nanotubes de carbone semi-conducteurs $\Delta = 0.23$ eV, soit un décalage vers les basses énergies 2.5 fois plus important.

Cela démontre que le recuit impacte davantage l'énergie de coupure des films de nanotubes triés semi-conducteurs que celle du film de nanotubes métalliques. Nous pouvons alors conclure que le décalage de E⋆ observé dans le film de nanotubes de carbone non triés est principalement dû aux nanotubes semi-conducteurs.

Pour tenter d'expliquer ce décalage de la fréquence de coupure E⋆ avec le recuit, on peut reprendre l'équation 4.13 discutée dans la section 4.2.5 :

$$E^{\star} = \hbar\sqrt{\frac{\omega_p^2}{\varepsilon_b^{\parallel} + 2\varepsilon_b^{\perp}} - \gamma^2} = \hbar\sqrt{\frac{\omega_p^2}{\varepsilon_b^{\parallel} + 2\varepsilon_b^{\perp}} - \frac{1}{\tau^2}} \tag{4.14}$$

On rappelle que γ est l'inverse du temps de relaxation τ et ω_p est la fréquence plasma. Les termes $\varepsilon_b^{\parallel}$ et $\varepsilon_b^{\perp}$ sont liés aux transitions interbandes. Nous nous intéressons ici à la gamme spectrale où les transitions intrabandes dominent (dans le moyen-lointain infrarouge). Nous pouvons déduire de l'équation 4.14 qu'une diminution de l'énergie de coupure $E^{\star}$, comme celle observée expérimentalement après recuit, peut être associée à une diminution de la fréquence plasma ω_p ou une augmentation du temps de relaxation τ. Nous allons voir dans la suite que cette modification de la fréquence plasma, liée à la densité de porteurs de charge, peut s'expliquer par l'existence d'un dopage par des molécules adsorbées, observé et documenté dans la littérature [138, 142, 143, 282, 283]. Ces molécules seraient retirées par l'action du recuit. Nous allons décrire ce mécanisme de dopage dans la section suivante.

4.3.2 Mécanismes de dopage

Nous avons vu dans la section 2.1.1 que la méthode de préparation des solutions de nanotubes de carbone individualisés impliquait la présence d'un tensioactif, une molécule qui fait office de médiateur entre deux phases ou matériaux incompatibles. Typiquement, ces tensioactifs possèdent deux régions distinctes, une «tête» polaire ou hydrophile et une «queue» non polaire ou hydrophobe. La structure moléculaire des tensioactifs que nous avons utilisés au cours du processus de préparation des solutions de nanotubes de carbone est présentée sur la figure 4.24, à savoir le SDS et le DOC.

Tensioactifs utilisés

Le SDS (Sodium dodecyl sulfate) est un amphiphile alkyle anionique (*cf* figure 4.24-a), il possède une «tête» polaire chargée négativement et une structure chimique linéaire flexible [284, 285]. Lorsque les molécules de SDS intéragissent avec le nanotube, l'interaction de van der Waals entre la queue hydrophobe du SDS et la paroi latérale du nanotube de carbone est maximisée le long de la longueur du nanotube [286].

Le DOC (Sodium deoxycholate) est un tensioactif (sel biliaire) également de la famille des amphiphiles alkyles anioniques (*cf* figure 4.24-b). Il possède une structure rigide et plane ainsi qu'une «tête» chargée opposée à une «queue» hydrophobe, qui s'adsorbe sur les surfaces des nanotubes de carbone [284]. Diverses études [285, 287–289] ont eu pour objectif de déterminer la conformation des molécules de tensioactifs autour des nanotubes de carbone. Nous pouvons retenir que le SDS peut se placer parallèlement à l'axe du nanotube ou enroulé autour de ce dernier, créant une enveloppe de molécules moins dense et plus désordonnée que dans le cas du DOC [285]. Un schéma, à but uniquement illustratif, est présenté sur la figure 4.24-c d'un nanotube entouré de molécules de tensioactifs. Les disques jaunes correspondent aux «têtes» polaires en analogie avec les figures 4.24-a et 4.24-b.

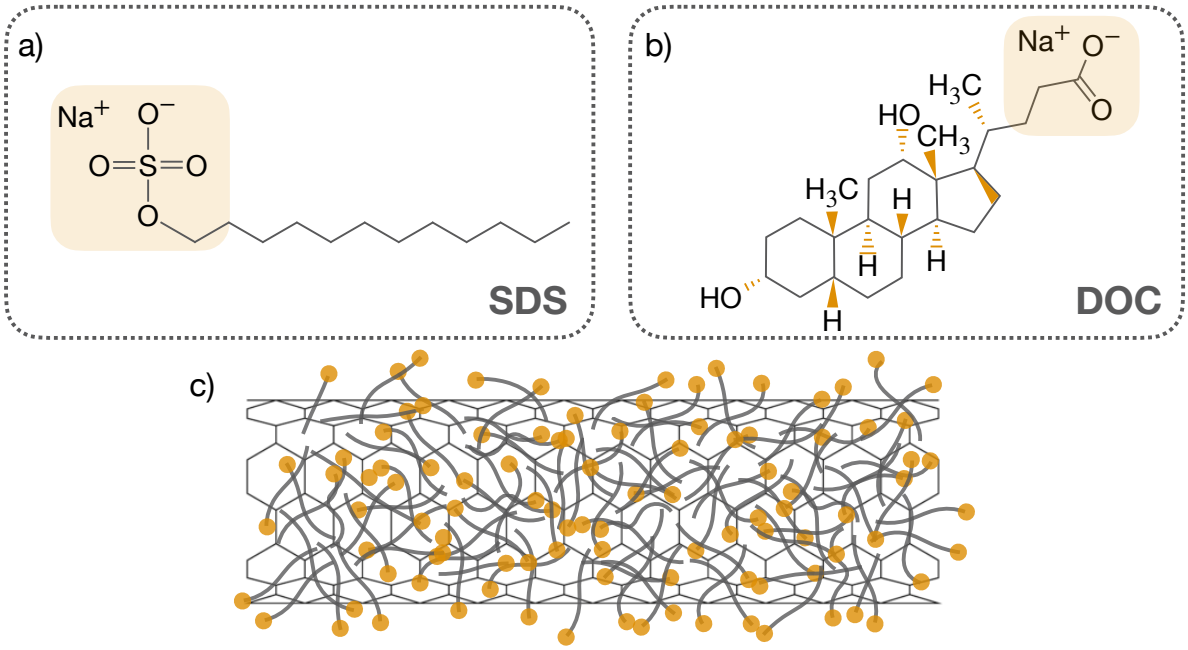

FIGURE 4.24 – a) et b) Structures moléculaires du SDS et du DOC respectivement. c) Schéma illustratif des molécules de tensioactifs autour d'un nanotube de carbone.

Dopage par des molécules adsorbées

Indépendamment de la fonctionnalité ionique (anionique dans le cas du SDS et du DOC) ou neutre, tous les tensioactifs agissent généralement comme des acides/bases de Lewis/Brønsted en dispersion. Cette réaction acide-base pourrait être associée à la réaction de transfert partiel d'électrons, c'est-à-dire de dopage des nanotubes de carbone [290]. *Nonoguchi et al* [282] clarifient l'effet de dopage par les tensioactifs en étudiant les propriétés thermoélectriques des films de nanotubes de carbone. Ces caractérisations révèlent que les tensioactifs ioniques et neutres fournissent respectivement des nanotubes de carbone présentant un dopage de type p et n. En effet, il est admis dans la littérature [270, 282, 291] que les nanotubes sont dopés par adsorption d'oxygène et d'eau. Cette adsorption de molécules donne lieu à un dopage de type p [282]. Par ailleurs, il a été démontré expérimentalement [282] que l'usage de tensioactifs polaires (comme le SDS et le DOC) facilitait l'adsorption de l'oxygène et l'eau. Les tensioactifs que nous avons utilisé étant de type ionique (anionique), nous nous attendons alors à un dopage de type p des nanotubes de carbone. On rappelle que le SDS est le tensioactif présent dans l'échantillon de nanotubes de carbone métalliques et le DOC dans celui de nanotubes de carbone semi-conducteurs.

Dans la suite, nous allons étudier les effets de ce dopage sur les films de nanotubes de carbone semi-conducteurs et métalliques séparément. Dans un premier temps, nous allons revenir sur le cas des nanotubes de carbone non triés, car ils ont été bien plus étudiés dans la littérature [252, 292].

4.3.3 Films de nanotubes de carbone non triés

Ajustement par un modèle de Drude

La figure 4.25 présente un ajustement par un modèle de Drude des constantes diélectriques de film de nanotubes de carbone non triés avant (en haut) et après recuit (en bas). Les paramètres du modèle de Drude à savoir ω_p la fréquence plasma, τ le temps de relaxation et ε_b la contribution des transitions interbandes à haute énergie, sont indiqués sur la figure 4.25. L'ajustement par un modèle de Drude est effectué sur la gamme [0.06,0.5] eV.

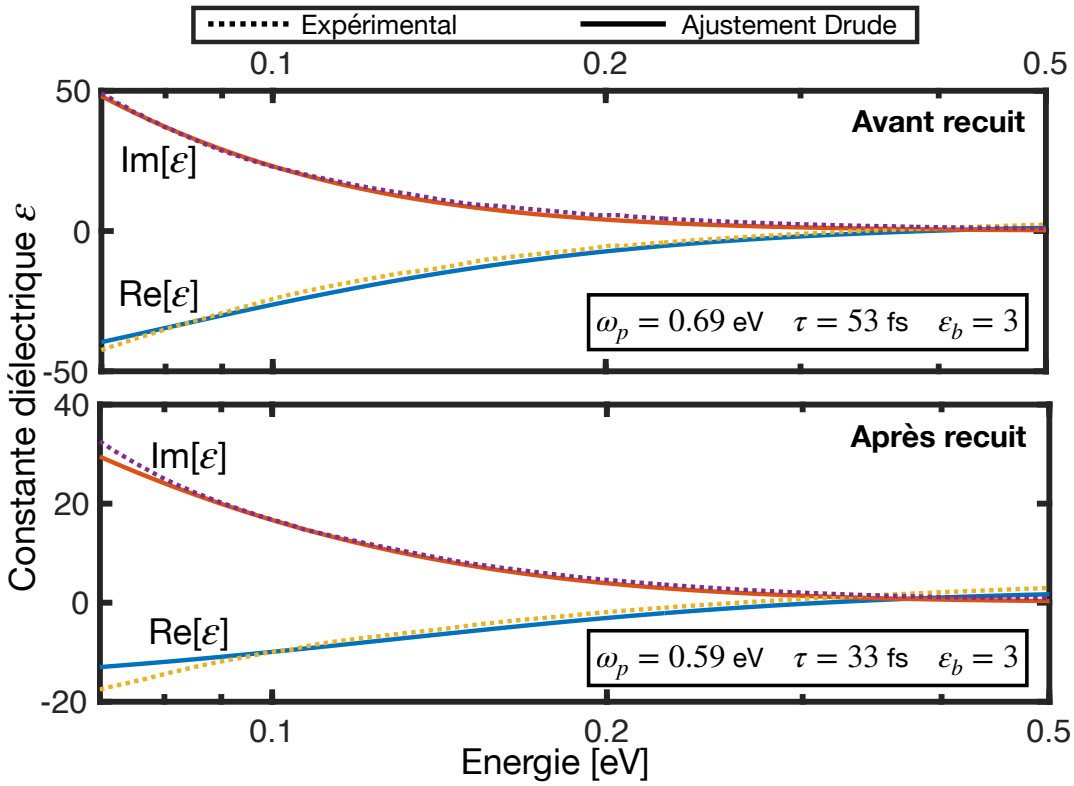

FIGURE 4.25 – Constante diélectrique expérimentale du film de nanotubes non triés avant (après) recuit en haut (en bas) en ligne pointillée. Les courbes en traits pleins sont les ajustements par un modèle de Drude dont les paramètres sont spécifiés sur les figures.

On constate que le film de nanotubes non triés présente un comportement de type Drude, dans le moyen infrarouge, dans la gamme d'énergie [0.06,0.5] eV avant et après recuit. Néanmoins, les valeurs des paramètres de l'ajustement ont sensiblement évolué, notamment ω_p et τ. Après le recuit, la fréquence plasma extraite de l'ajustement a diminuée de 0.1 eV, ce qui est compatible avec une diminution de l'énergie de coupure $E^\star$ observée dans la section 4.3.1 (*cf* figure 4.23) au regard de l'équation 4.14. En revanche, le temps de relaxation τ diminue également de 20 fs après recuit, ce qui, au contraire, aurait tendance à augmenter la valeur de l'énergie de coupure $E^\star$, mais dans une proportion bien moindre que la modification de la fréquence plasma.

De tels comportements ont été observés notamment par *Zhukova et al* [252],

initialement sur des films de nanotubes non triés, lorsque le dopage augmente. Par ailleurs, la modification du temps de relaxation τ avec le dopage a également été étudiée sur des films de nanotubes de carbone non triés dans la gamme spectrale du térahertz par *Gorshunov et al* [292]. Dans cette étude, la fréquence plasma des films de nanotubes dopés est considérablement supérieure à celle du film non dopé. De plus, le temps de relaxation τ est augmenté par le dopage et on note par exemple que : pour un film de nanotubes dopés par vapeur d'iodine $\tau = 77$ fs, pour un film de nanotubes dopés par vapeur de CuCl $\tau = 67$ fs et pour un film non dopé $\tau = 57$ fs. On relève alors une augmentation de l'ordre de 20 fs avec le dopage, ce qui est complètement équivalent avec la variation de τ que nous trouvons. Nous pouvons alors corréler [9] la modification de l'énergie de coupure $E^\star$ avec le recuit à une modification du niveau de dopage du film de nanotubes de carbone. Nous avons vu dans la section 4.3.2, que la présence de molécules adsorbées avant le recuit pouvait être à l'origine d'un dopage de type p, notamment renforcé par la présence de résidus de tensioactifs présentant une «tête» polaire. Nous pouvons donc supposer que le recuit élimine ces molécules résiduelles. Néanmoins, de façon à analyser clairement cet effet de dopage, il convient de discuter l'impact qu'il induit sur les films de nanotubes de carbone triés semi-conducteurs et métalliques, ce que nous présentons respectivement dans les sections 4.3.4 et 4.3.5.

Transitions excitoniques

Il est commun dans la littérature d'étudier la position des pics liés aux transitions excitoniques [138, 293] pour identifier la présence d'un dopage. En effet, il a été observé par *Zhang et al* [138] que le recuit lié à l'action de retirer des molécules dopantes dans les films de nanotubes engendrait une augmentation de l'intensité des pics liés à la transition S_{11} ainsi qu'un petit décalage vers le rouge de l'ordre de 20 meV des pics liés aux transitions S_{11} et S_{22}. Les effets de dopage sur ces transitions sont attribués à une atténuation de la force d'oscillateur de la transition excitonique lorsque la concentration de molécules dopantes augmente. *Hartleb et al* [294] ont montré qu'il pouvait être réalisé une analyse quantitative du dopage de nanotubes de carbone en étudiant la force d'oscillateur de la première transition excitonique semi-conductrice. Ce comportement est attendu d'après le principe d'exclusion de Pauli [10] [143, 295] et la renormalisation de la bande interdite [138, 296]. *Zhu et al* [296] trouvent que la renormalisation de la bande interdite est causée par le couplage électrons-phonons «chauds» (théorie de Allen Heine Cardona [297, 298]). Des détails sur la manière dont la diminution de la force d'oscillateur de l'exciton peut être utilisée pour quantifier les niveaux de dopage dans les nanotubes semi-conducteurs ont été discutés par *Eckstein et al* [293]. Nous discuterons de cela dans la section suivante, dédiée aux nanotubes semi-conducteurs. Avant le recuit, dans les nanotubes de carbone, les porteurs de charges occupent des états proches de la bande interdite, ce qui affecte les transitions interbandes et modifie la bande interdite *via* la présence d'interactions à plusieurs corps.

Par ailleurs, de façon à vérifier cela, nous traçons sur la figure 4.26 l'indice de

9. Nous verrons dans la section 4.3.4 que l'énergie de coupure $E^\star$ est proportionnelle, dans le cas des nanotubes semi-conducteurs, à la densité de porteurs de charges.

10. Les transitions interbandes sont autorisées entre un état occupé et un état inoccupé. L'intensité des transitions excitoniques dépendant donc du niveau de dopage des nanotubes.

réfraction des films de nanotubes de carbone non triés, partie réelle n (à gauche) et partie imaginaire k (à droite). Nous nous intéressons de plus près à l'effet du recuit sur les positions des transitions excitoniques de l'ultraviolet au proche infrarouge. On remarque sur la partie imaginaire k, conformément ce qui était attendu, un léger décalage des pics liés aux transitions excitoniques (S_{11} et S_{22}) de l'ordre de 20 meV ainsi qu'une augmentation de l'amplitude des pics après recuit. De plus, à notre échelle de précision et en regardant uniquement la position des maxima des pics, on ne note pas de décalage significatif des pics liés aux transitions excitoniques M_{11} avec le recuit. Ce résultat est cohérent, à minima, avec la présence d'un dopage initial des nanotubes semi-conducteurs par des molécules résiduelles éliminées en partie lors du recuit sous vide. Nous allons étudier de façon directe cela sur le films de nanotubes triés semi-conducteurs dans la section suivante. De plus, nous déterminerons la position des pics de façon précise en ajustant la partie imaginaire de l'indice de réfraction avec une somme de fonctions Lorentziennes [11].

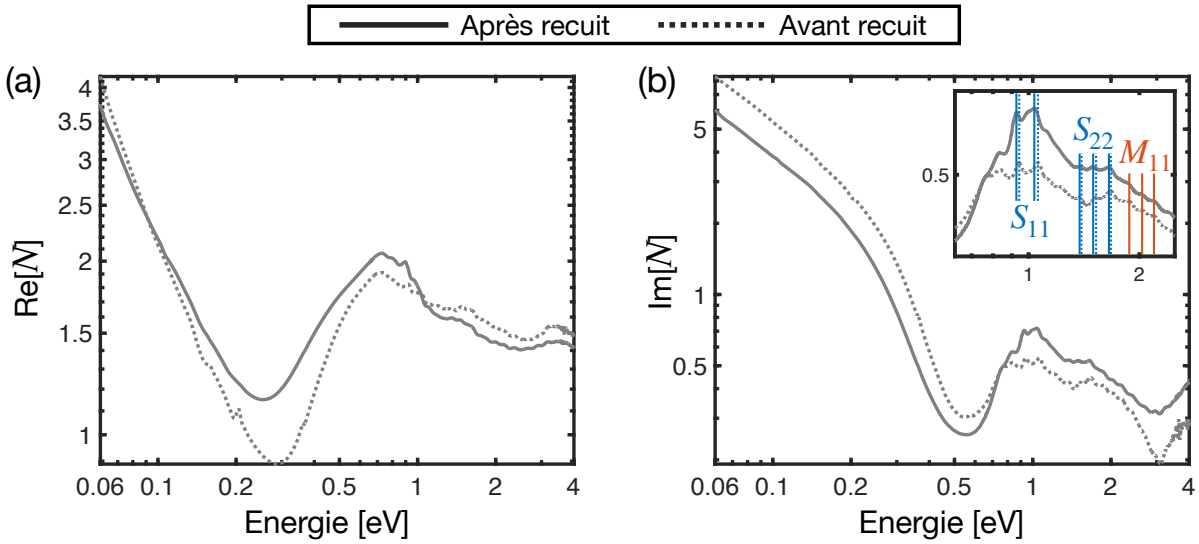

FIGURE 4.26 – Indice de réfraction complexe du film de nanotubes de carbone non triés avant recuit (en lignes pointillées) et après recuit (en traits pleins) avec a) partie réelle et b) partie imaginaire. L'insert présente un *zoom* sur les transitions excitoniques.

4.3.4 Nanotubes de carbone semi-conducteurs

Ajustement par un modèle de Drude

Nous avons précédemment vu (*cf* figure 4.10) que dans la gamme où les transitions intrabandes dominent dans les nanotubes métalliques, la constante diélectrique pouvait être ajustée par un modèle de Drude. La modification de l'énergie de coupure $E^\star$ du film de nanotubes semi-conducteurs avec le recuit, observée notamment sur la figure 4.23, peut être liée à l'évolution du niveau de dopage du film. Pour les films de nanotubes de carbone semi-conducteurs dopés, une contribution à la conductivité optique de type Drude a été récemment observée dans la littérature par *Eckstein et al* [299] associée à

11. L'ajustement par une somme de Lorentziennes dans le cas des films de nanotubes non triés est plus délicate dans la mesure où la diversité de nanotubes présents est très importante.

une augmentation de l'absorbance dans le moyen infrarouge. De plus, une augmentation de l'absorbance dans la gamme spectrale du moyen infrarouge à l'infrarouge lointain a été observée au cours de plusieurs études [295, 299–301] sur les nanotubes de carbone semi-conducteurs dopés. Ceci suggère que les spectres dans le moyen infrarouge peuvent être utilisés pour quantifier le dopage des nanotubes de carbone.

La figure 4.27 présente la constante diélectrique du film de nanotubes semi-conducteurs dopés (c'est à dire avant le recuit) ajustée avec un modèle de Drude.

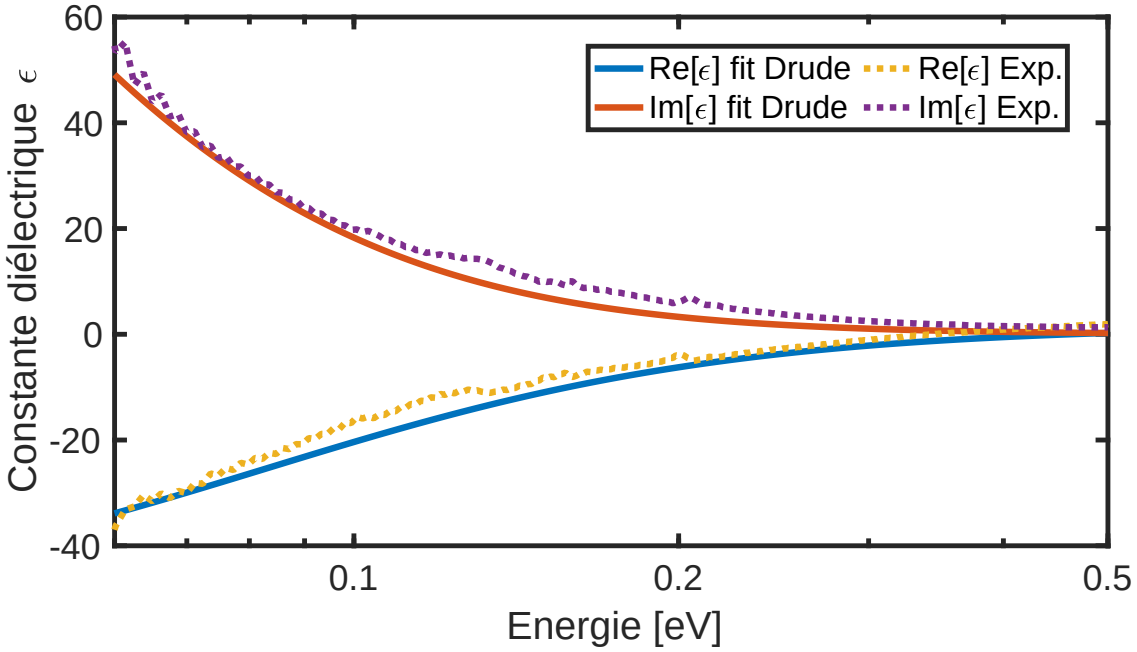

FIGURE 4.27 – Constante diélectrique complexe expérimentale du film de nanotubes de carbone semi-conducteurs non recuit en lignes pointillées avec la partie réelle en jaune et la partie imaginaire en en violet. La constante diélectrique en traits pleins est l'ajustement par un modèle de Drude (en bleu la partie réelle et en rouge la partie imaginaire) dont les paramètres sont les suivants : ω_p=0.65 eV, τ=42 fs et ε_b=3.5.

On remarque que la gamme spectrale où la partie réelle de la constante diélectrique des nanotubes semi-conducteurs est négative est en très bonne adéquation avec un comportement type Drude [12], ce qui n'est pas le cas lorsque le film de nanotubes de carbone semi-conducteurs est recuit. Nous pouvons alors affirmer qu'il existe bien un dopage des nanotubes semi-conducteurs avant le recuit. En effet, on rappelle que la variation avant/après recuit de $E^\star$ est de 0.23 eV (*cf* figure 4.23). Si l'on revient sur la formule de $E^\star$, à savoir l'équation 4.14, cette dernière indique que l'énergie de coupure est proportionnelle à la fréquence plasma ω_p. D'après le modèle de Drude, la fréquence plasma est proportionnelle [13] à la racine carrée de la densité de porteurs de charges (*cf* section 1.2.3). Nous pouvons alors supposer qu'une augmentation de la fréquence de coupure peut-être

12. Les différences observées entre l'ajustement et les données expérimentales sont principalement dues à la structure fine des résonances de Fano que nous discuterons dans la section suivante.

13. Cette analogie est valable pour les nanotubes semi-conducteurs car les bandes en question sont paraboliques.

associée à une augmentation de la fréquence plasma, elle-même corrélée, dans ce cas, à une augmentation de la densité de porteurs de charges.

Le temps de relaxation τ du modèle de Drude vaut τ=42 fs. Ce dernier est lié au libre parcours moyen l par la relation $l = \tau V_F$ avec V_F la vitesse de Fermi ($V_F = 8.10^7$ cm/s.) [252, 302]. Les valeurs du temps de relaxation τ et du libre parcours moyen l sont synthétisées dans le tableau 4.2. Dans le cas du film de nanotubes semi-conducteurs dopés, le libre parcours moyen vaut $l \approx 34$ nm.

Le libre parcours moyen trouvé est bien plus faible que la longueur typique des nanotubes de carbone. Dans la littérature, *Gorshunov et al* [292] attribuent ces faibles valeurs à l'existence de barrières de potentiel empêchant le transport de charges, entre autres, au niveau des contacts nanotubes-nanotubes. Dans les films dopés, les porteurs de charges sont capables de surmonter relativement aisément ces barrières de potentiel. On peut également considérer que dans le cas faiblement dopé, les charges sont confinées par des impuretés [299]. Lorsque l'on augmente le niveau de dopage, un recouvrement des fonctions d'onde des impuretés s'opère, ce qui permet aux charges d'étendre progressivement leur parcours. Dans le cas extrême dégénéré, les porteurs de charge en excès peuvent se déplacer facilement à travers le système, à l'origine d'une réponse de type Drude [299].

Indice de réfraction et transitions excitoniques

Dans cette partie, nous allons étudier la modification, avec le recuit, de la position des résonances liées aux transitions excitoniques. On compare l'indice de réfraction complexe des films de nanotubes de carbone semi-conducteurs avant (courbes en lignes pointillées) et après (courbes en traits pleins) recuit sur la figure 4.28. Nous allons nous intéresser de plus près à la position des pics liés aux transitions excitoniques S_{11} et S_{22} identifiées sur la partie imaginaire k de l'indice de réfraction figure 4.28-b.

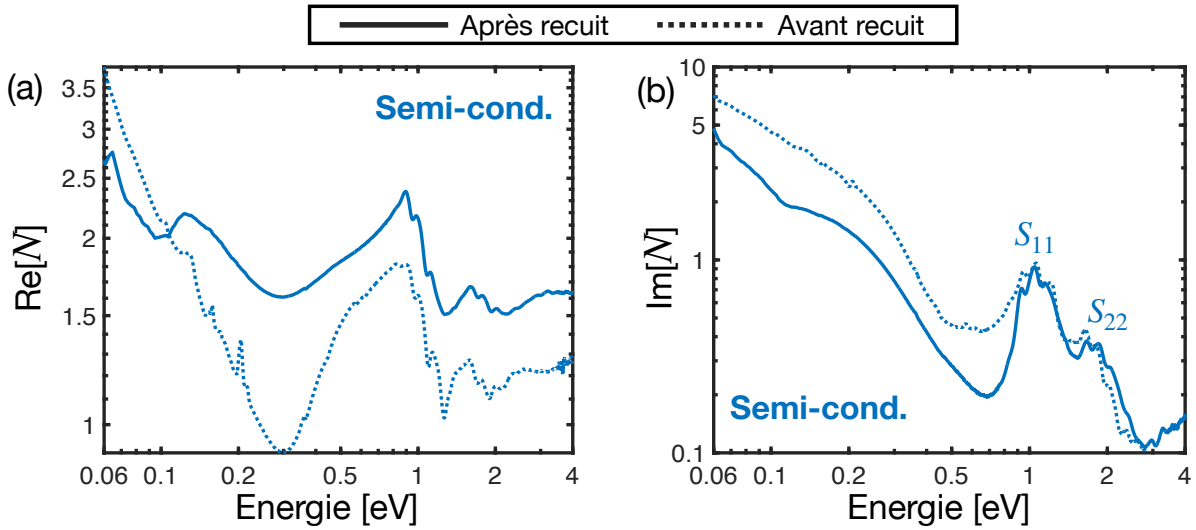

FIGURE 4.28 – Indice de réfraction avec a) partie réelle et b) partie imaginaire du film de nanotubes semi-conducteurs. Les courbes en lignes pointillées correspondent aux mesures avant recuit et celles en traits pleins aux mesures après recuit sous vide secondaire à 500°C.

De façon à étudier précisément l'impact du recuit et donc du dopage, comme discuté précédemment, nous allons ajuster les pics liés aux transitions excitoniques par des fonctions Lorentziennes. Nous avons vu dans la section 1.2.3 dédiée au modèle d'oscillateur de Lorentz, que les transitions excitoniques pouvaient être modélisées par une somme de fonctions Lorentziennes (*cf* équation 1.44). Sur la figure 4.29 on trace l'ajustement de la partie imaginaire k de l'indice de réfraction avant (à gauche) et après (à droite) recuit par une somme de Lorentziennes. Les valeurs au dessus de chacunes des Lorentziennes sont les valeurs des positions des résonances et la courbe rouge en lignes pointillées est la somme. En ce qui concerne la S_{11}, on note un décalage de 14 meV et 26 meV pour les deux Lorentziennes (respectivement rouge et bleue) entre avant et après recuit. Un tel décalage vers le bleu de l'ordre de 20 meV sur la S_{11} avec le recuit a également été observé dans la littérature [138, 303].

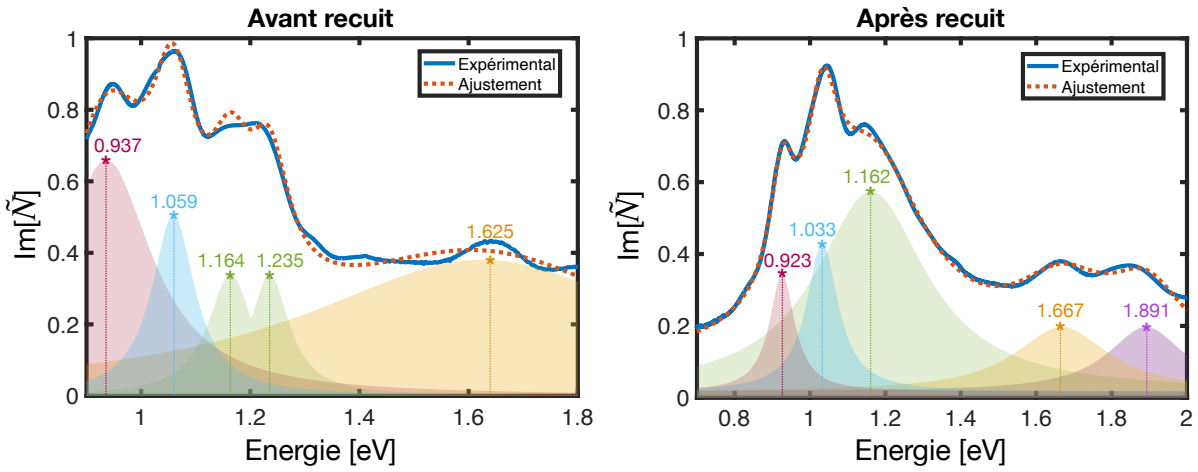

FIGURE 4.29 – Ajustement des pics liés aux transitions excitoniques sur la partie imaginaire k de l'indice de réfraction du film de nanotubes semi-conducteurs par une somme de fonctions Lorentziennes (en lignes pointillées rouges). Les courbes bleues sont les données expérimentales. A gauche, avant le recuit et à droite après le recuit à 500°C sous vide secondaire.

De plus, *Eckstein et al* [293] ont montré qu'en plus de ce décalage, il était observé une diminution de l'intensité des pics d'absorbance de la S_{11} liés aux transitions excitoniques sur des films de nanotubes semi-conducteurs. Par ailleurs, ils démontrent également que les effets visibles sur les spectres sont indépendants du type de dopage (chimique, électrostatique) et sont à l'origine de signatures similaires. Ils en déduisent alors que la nature du transfert de charges et la distribution des charges sont indépendants du type de dopage, ce qui fait des spectres d'absorbance un outil pertinent pour quantifier le dopage. Si l'on reprend le spectre de réflectance des nanotubes semi-conducteurs avant et après recuit (*cf* figure 4.20) ainsi que l'indice de réfraction complexe, on remarque que l'amplitude des pics avant le recuit est plus faible et que les pics sont légèrement élargis en comparaison avec les courbes après le recuit. Ceci constitue une signature de la présence d'un dopage [293]. En effet, ce «blanchiment» peut être attribué, dans le cas des porteurs de charge localisés, à une réduction de la longueur du nanotube pristine (sections de nanotubes intrinsèques purs sans modifications). La force d'oscillateur de l'exciton est alors réduite proportionnellement à l'augmentation de la longueur dopée du nanotube. Par ailleurs, pour faire le lien avec l'apparition d'un comportement de type Drude dans le moyen infrarouge avec le dopage, il a été montré [299] que le «blanchiment» de la première transition excitonique variait linéairement avec l'augmentation de la force d'oscillateur dans le moyen infrarouge.

4.3.5 Nanotubes de carbone métalliques

Précédemment, nous avons expliqué le fort décalage de la fréquence plasma écrantée du film de nanotubes semi-conducteurs par l'existence d'un dopage lié aux molécules adsorbées avant recuit. Cette hypothèse a été appuyée par l'étude des positions des pics liés aux transitions excitoniques. Nous avons précédemment démontré que dans le moyen infrarouge, la constante diélectrique était dominée par les transitions intrabandes, et était

alors parfaitement décrite par un modèle de Drude (*cf* figure 4.10). On rappelle que comme nous l'avons décrit dans la section 1.2.3, le modèle de Drude dépend des paramètres : la fréquence plasma ω_p, le temps de relaxation τ et ε_b la contribution constante des transitions interbandes. Nous allons voir dans la suite comment évoluent ces paramètres en fonction du recuit ou non du film de nanotubes de carbone métalliques.

Ajustement des spectres de réflectance avec les prédictions théoriques

De façon à comparer les données expérimentales avec les prédictions théoriques dans la gamme spectrale où la contribution type Drude domine, il nous faut connaître ω_p la fréquence plasma et τ le temps de relaxation. Nous avons démontré dans la section 4.2.5 que les calculs *ab-initio* basés sur la DFT donnaient des prédictions très satisfaisantes pour la constante diélectrique des nanotubes de carbone métalliques. Nous allons donc utiliser les valeurs de ω_p prédites par la DFT en accord avec nos mesures expérimentales. La figure 4.30 est un zoom de la figure 4.19 autour de la gamme de nanotubes dont le diamètre est proche du diamètre moyen des nanotubes présents dans l'échantillon, soit $d \approx 1$ nm (*cf* section 2.1.2). On remarque que l'énergie de coupure (fréquence plasma écrantée) E* trouvée expérimentalement est comprise entre les prédictions des nanotubes (6,6) et (7,7) dont le diamètre correspond à ce que nous attendions. Les nanotubes (6,6) et (7,7) sont des nanotubes purement métalliques *armchairs* de diamètres respectifs $d = 0.82$ nm et $d = 0.95$ nm.

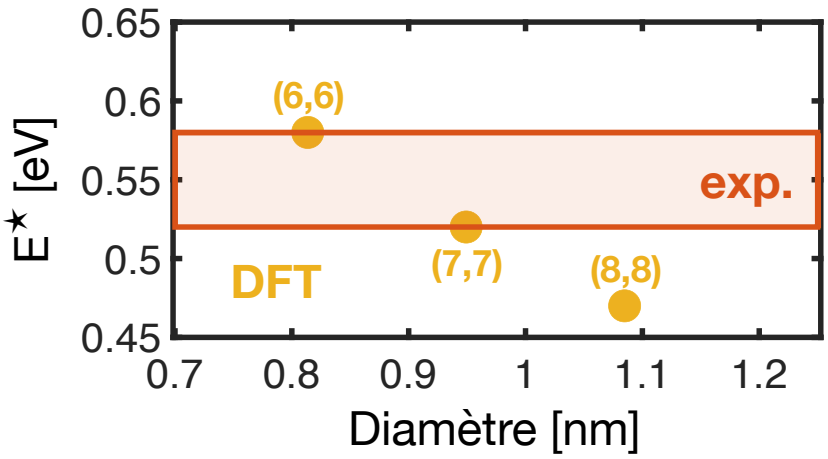

FIGURE 4.30 – Énergie de coupure E* [eV] en fonction du diamètre des nanotubes [nm] calculé par la DFT en jaune et mesure expérimentale sur le film de nanotubes de carbone métalliques en rouge avec l'intervalle d'incertitude.

On trace la réflectance prédite en nous basant sur le modèle des matrices de transfert (*cf* section 3.1.4) en utilisant comme constante diélectrique un modèle de Drude dont les fréquences plasma ω_p pour les nanotubes de carbone métalliques (6,6) et (7,7) sont prédites par la DFT sur la figure 4.31. On rappelle que la constante diélectrique d'un film de nanotubes métalliques est donnée par l'équation 4.3. Le seul paramètre restant ne pouvant être calculé étant le temps de relaxation τ (paramètre phénoménologique), on l'utilise alors comme paramètre variable pour ajuster la réflectance prédite calquée sur la mesure expérimentale.

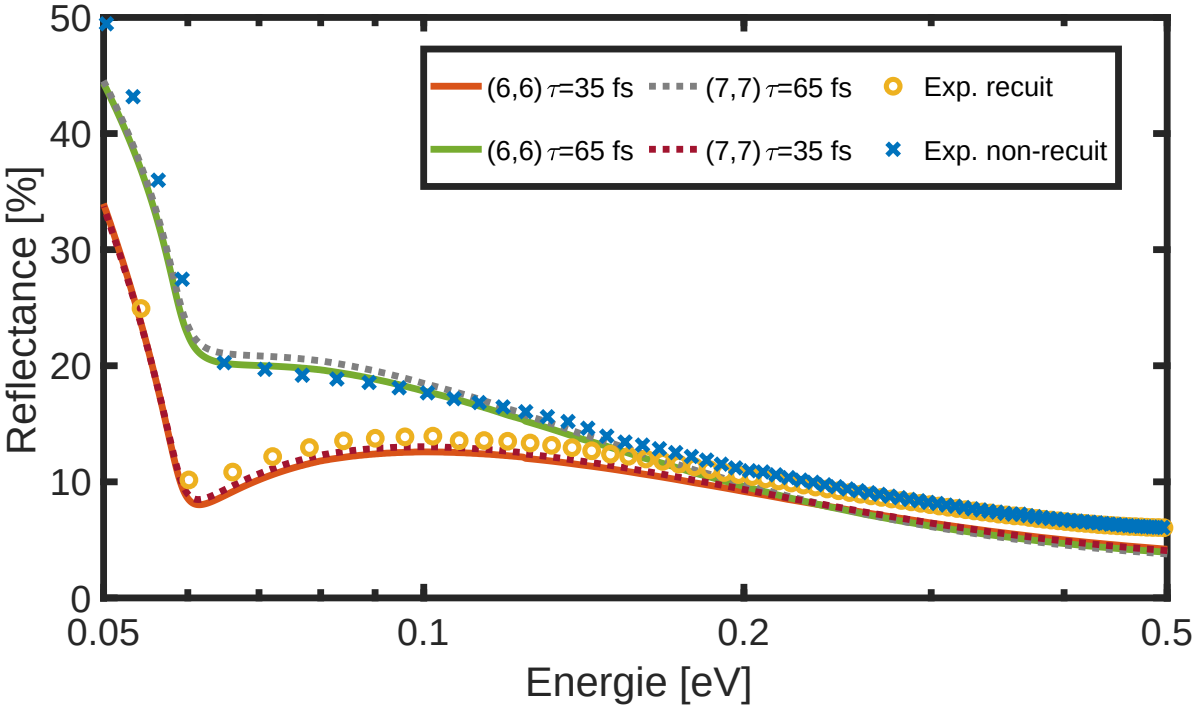

FIGURE 4.31 – Réflectance expérimentale avant et après recuit, respectivement des croix bleues et des ronds jaunes, du film de nanotubes de carbone métalliques déposé sur substrat de CaF_2. Les courbes en trait plein sont les réflectances prédites en tenant compte de la fréquence plasma ω_p d'un nanotube (6,6) calculée par la DFT avec deux temps de relaxation τ différents (en rouge τ=35 fs et en vert τ=65 fs). Les courbes en lignes pointillées sont les réflectances prédites par la DFT avec ω_p d'un nanotube (7,7) et deux temps de relaxation τ différents (en violet τ=35 fs et en gris τ=65 fs).

Premièrement, on remarque que les différences entre les prédictions des spectres de réflectance de films de nanotubes (6,6) et (7,7) pour un temps de relaxation τ équivalent sont très proches dans le moyen infrarouge. Ensuite, on note que l'ajustement des spectres de réflectance avec le temps de relaxation τ du modèle de Drude comme unique paramètre d'ajustement permet de reproduire significativement les différences entre les spectres de réflectance avant et après recuit des films de nanotubes de carbone métalliques dans le moyen-lointain infrarouge.

Sur la figure 4.23, nous avions noté une petite diminution de l'énergie de coupure $E^\star$ entre avant et après le recuit pour le film de nanotubes métalliques. Ce décalage est inférieur à 0.05 eV. Les intervalles d'incertitudes se recoupent, néanmoins les valeurs ne sont respectivement pas comprises dans l'intervalle d'incertitudes l'une de l'autre. La diminution du temps de relaxation τ avec le recuit ne va pas dans le sens d'une diminution de $E^\star$, mais d'une augmentation. De façon à étudier de plus près l'impact de la fréquence plasma sur cette grandeur, nous allons comparer les valeurs de l'ajustement par un modèle de Drude de ces constantes diélectriques avant / après recuit pour les films de nanotubes métalliques.

Ajustement de la constante diélectrique par un modèle de Drude

Dans cette partie, nous allons comparer les prédictions de l'ajustement de la constante diélectrique avant et après recuit par un modèle de Drude, pour les nanotubes métalliques. La figure 4.32 présente ces ajustements sur la gamme [0.06,1] eV avec les paramètres correspondants. Tout d'abord, on note que l'ajustement par un modèle de Drude est très satisfaisant avant et après recuit du film de nanotubes métalliques. D'après l'ajustement, la fréquence plasma ω_p est effectivement très faiblement (de 0.04 eV) modifiée par le recuit. Par ailleurs, la valeur de ω_p est supérieure après le recuit, ce qui ne va pas dans le sens d'une diminution de l'énergie de coupure $E^\star$ (*cf* équation 4.14) et ne peut donc pas expliquer, tout comme la diminution du temps de relaxation τ, le faible décalage (de l'ordre de 0.05 eV) de $E^\star$ avec le recuit.

Le temps de relaxation τ=35 fs après recuit est en adéquation avec la littérature [43] et correspond à un libre parcours moyen l=28 nm. Plusieurs phénomènes, comme ceux discutés par *Park et al* [304], peuvent expliquer les valeurs du temps de relaxation trouvé. Par exemple, la diffusion électron-phonon résulte en un faible libre parcours moyen pour les porteurs de charges. Différents phonons peuvent interagir avec les électrons comme les phonons acoustiques, optiques ou les phonons bords de zone. *Park et al* [304] étudient le couplage électron-phonon dans les nanotubes de carbone métalliques. Dans cet article, on retrouve les valeurs du temps de diffusion du couplage électron-phonon acoustique et électron-phonon optique. On relève la valeur du temps de diffusion τ_{Z0} du mode de phonon optique bord de zone τ_{Z0} qui est très proche de la valeur que nous avons trouvée.

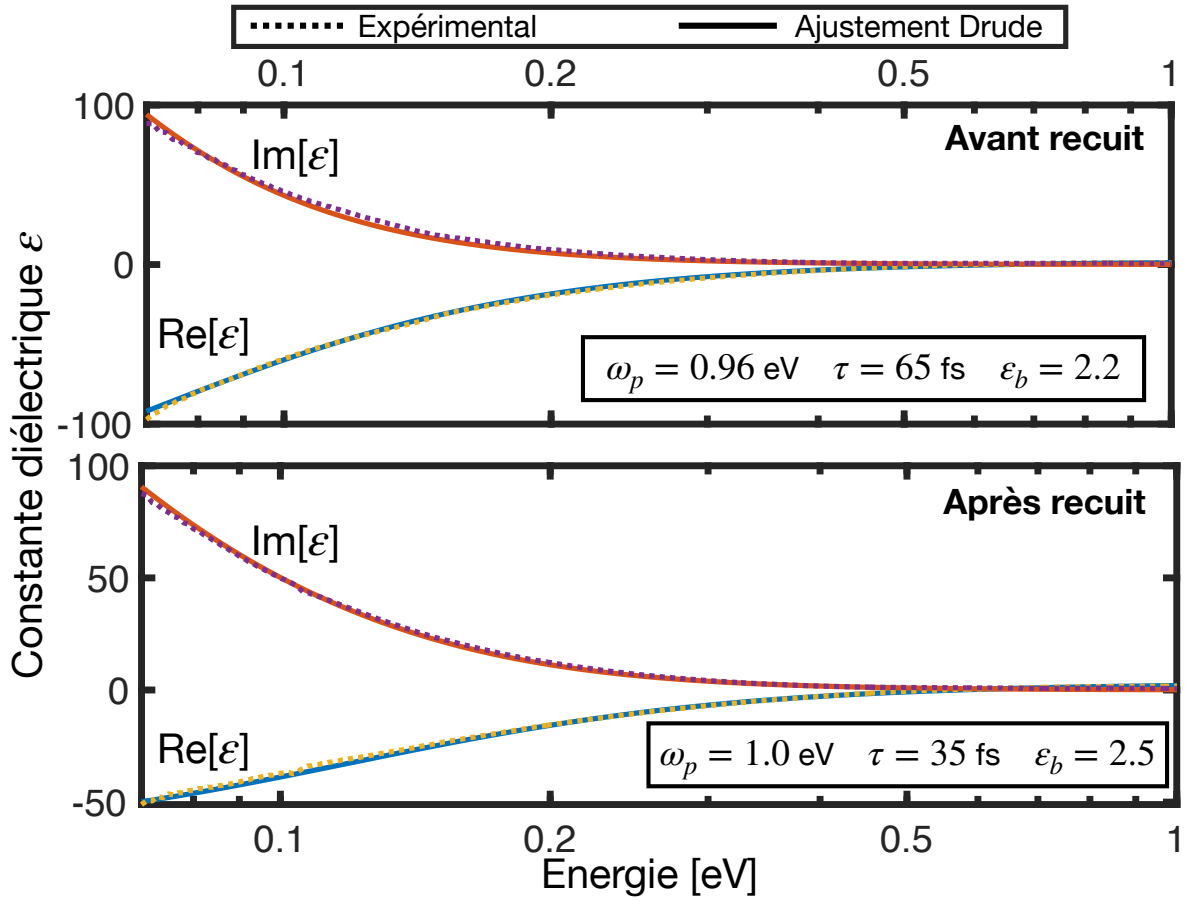

FIGURE 4.32 – Constante diélectrique expérimentale du film de nanotubes métalliques avant (après) recuit en haut (en bas) en ligne pointillée. Les courbes en traits pleins sont les ajustements par un modèle de Drude dont les paramètres sont spécifiés sur les figures.

Indice de réfraction et transitions excitoniques

Dans cette partie, nous allons étudier la modification, avec le recuit, de la position des résonances liées aux transitions excitoniques. On compare l'indice de réfraction complexe des films de nanotubes de carbone métalliques avant (courbes en lignes pointillées) et après (courbes en traits pleins) recuit sur la figure 4.33. Nous allons nous intéresser de plus près à la position des pics liés aux transitions excitoniques M_{11} identifiées sur la partie imaginaire k de l'indice de réfraction figure 4.33-b.

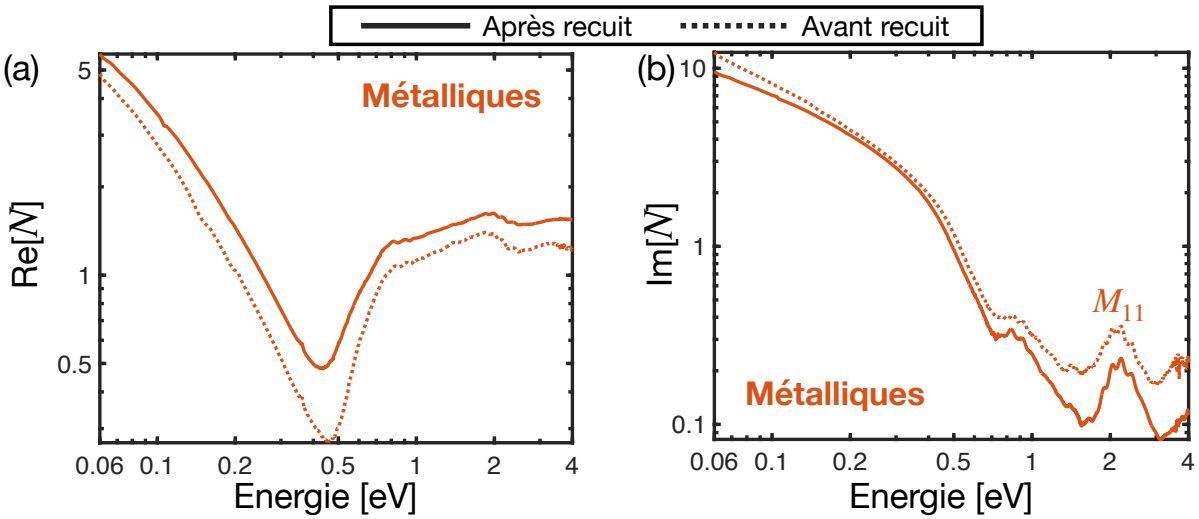

FIGURE 4.33 – Indice de réfraction avec a) partie réelle et b) partie imaginaire du film de nanotubes métalliques. Les courbes en lignes pointillées correspondent aux mesures avant recuit et celles en traits pleins aux mesures après recuit sous vide secondaire à 500°C.

De la même façon que pour le film de nanotubes semi-conducteurs, nous allons ajuster les pics liés aux transitions excitoniques par des fonctions Lorentziennes (*cf* équation 1.44). Sur la figure 4.34 on trace l'ajustement de la partie imaginaire k de l'indice de réfraction avant (à gauche) et après (à droite) recuit par une somme de Lorentziennes. Les valeurs au dessus de chacunes des Lorentziennes sont les valeurs des positions des résonances et la courbe rouge en lignes pointillées est la somme.

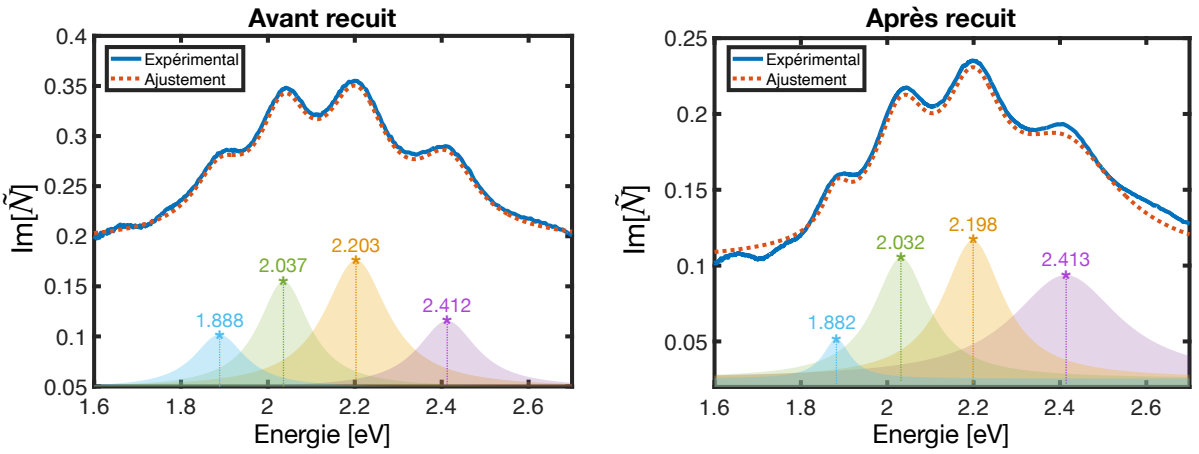

FIGURE 4.34 – Ajustement des pics liés aux transitions excitoniques sur la partie imaginaire k de l'indice de réfraction du film de nanotubes métalliques par une somme de fonctions Lorentziennes (en lignes pointillées rouges). Les courbes bleues sont les données expérimentales. A gauche, avant le recuit et à droite après le recuit à 500°C sous vide secondaire.

La variation de la position des résonances de la M_{11} avec le recuit est bien plus faible que pour les nanotubes semi-conducteurs sur la S_{11}. Le décalage est de l'ordre du

meV et ne se fait pas toujours dans le même sens, il est alors compliqué de se prononcer sur un éventuel décalage de la position des M_{11}. Si ce décalage existe alors il est très faible, sinon on peut considérer qu'on n'observe pas de décalage significatif. On relève tout de même un léger «blanchiment» des M_{11} avant le recuit. D'après la littérature [293], le niveau de dopage des nanotubes métalliques peut-être sondé par l'étude des changements des bandes d'absorption, similairement au cas des nanotubes semi-conducteurs. *Shimotani et al* [305] montrent que le dopage électrostatique des films de nanotubes semi-conducteurs ET métalliques affecte la bande d'absorption associée à la M_{11}.

Bilan

Le tableau 4.2 synthétise l'ensemble des valeurs trouvées pour le temps de relaxation τ et le libre parcours moyen l par l'ajustement avec un modèle de Drude pour les différents échantillons. Pour les nanotubes non triés, les valeurs trouvées sont en adéquation avec les valeurs existantes dans la littérature avant et après dopage [292]. Bien évidemment, ces valeurs sont «effectives» et caractérisent le film de nanotubes de carbone (disposés aléatoirement dans la couche) dont le remplissage est < 100 %, c'est à dire qu'il existe, entre autres, une petite proportion d'air autour des nanotubes de carbone. De plus, on peut supposer que l'existence de contacts entre les nanotubes peut affecter directement le libre parcours moyen l. Ainsi, il est probable que nous sous-estimions ce dernier par rapport au cas du nanotube de carbone individuel où il a été mesuré (en DC) comme étant de l'ordre du micromètre [304]. En revanche, les valeurs de ces paramètres concordent avec les données disponibles dans la littérature pour les nanotubes non triés et apportent une information supplémentaire concernant les films de nanotubes métalliques et semi-conducteurs.

	Non triés avant recuit	**Non triés** après recuit	**Métalliques** avant recuit	**Métalliques** après recuit	**Semi-conducteurs** avant recuit
τ [fs]	53	33	65	35	42
l [nm]	42	27	52	28	34
ω_p [eV]	0.69	0.59	0.96	1.0	0.65

TABLE 4.2 – Tableau résumant les fréquences plasma ω_p en [eV], les temps de relaxation τ en [fs], le libre parcours moyen l obtenus par l'ajustement en $[nm]$ des données expérimentales par un modèle de Drude. l est obtenu par la relation $l = \tau V_F$ avec V_F la vitesse de Fermi ($V_F = 8.10^7$ cm/s.) [252, 302].

Dans cette section, nous avons premièrement constaté que le recuit impactait les spectres de réflectance et cela pour les films de nanotubes non triés, métalliques et semi-conducteurs. Néanmoins, nous avons vu grâce à l'étude des constantes diélectriques que l'impact du recuit était à l'origine de modifications qui n'avaient pas lieu dans les mêmes gammes spectrales. En effet, nous avons noté que les énergies de coupure $E^\star$ étaient fortement impactées par le recuit dans le cas des films de nanotubes de carbone non triés

et semi-conducteurs, avec une variation 2.5 fois plus importante pour les nanotubes semi-conducteurs. En revanche, l'énergie de coupure (fréquence plasma écrantée) du film de nanotubes de carbone métallique semble très peu impactée par le recuit. Une hypothèse existe dans la littérature [138, 258, 259] expliquant que le recuit permettrait de retirer des molécules qui agissent comme des dopants de type p.

Nous avons confirmé l'existence d'un dopage du film de nanotubes semi-conducteurs avant recuit par la très bonne adéquation de sa constante diélectrique avec un ajustement par un modèle de Drude. Nous avons également constaté une signature du dopage en regardant l'évolution de la position des pics liés aux transitions excitoniques ainsi que leur «blanchiment». Nous avons constaté un décalage des pics au niveau des S_{11} et S_{22} de l'ordre de 20 meV, en accord avec une précédente étude [138]. Pour le film de nanotubes semi-conducteurs, la forte variation de l'énergie de coupure $E^\star$ implique une variation importante de la densité de porteurs de charges libres sous l'action du recuit. Après le recuit, nous pouvons alors supposer qu'il n'y a plus ou peu de charges libres.

Pour le film de nanotubes de carbone métalliques, nous avons mis en évidence un comportement de type Drude avant et après recuit. L'énergie de coupure $E^\star$ varie très faiblement sous l'action du recuit ainsi que la fréquence plasma ω_p. Néanmoins, le temps de relaxation τ diminue après le recuit et la valeur trouvée est proche des valeurs prédites [304] pour le temps de diffusion électron-phonon optique bord de zone des nanotubes métalliques. De plus, nous n'avons pas constaté de décalage significatif de la position des M_{11} mais on relève tout de même un léger «blanchiment» de ces dernières.

Nous allons désormais nous intéresser à d'autres signatures plus discrètes sur les spectres mais riches en informations, les modes de phonons dans le moyen infrarouge.

4.3.6 Modes de phonons actifs dans l'infrarouge

Dans cette section, nous allons discuter des modes de phonons des nanotubes de carbone actifs dans l'infrarouge. Nous verrons dans cette section que l'existence de ces interactions électron-phonon visibles dans le moyen infrarouge a été expliquée phénoménologiquement par le biais de la résonance de Fano [142, 143, 299, 306]. Nous verrons également que l'étude de ces modes actifs en infrarouge est cohérente avec l'existence d'un dopage.

Modes de phonons sur les spectres de réflectance

La figure 4.35 présente la réflectance des films métalliques (courbes rouges) et semi-conducteurs (courbes bleues) avant et après recuit respectivement en lignes pointillées et en traits pleins dans le moyen infrarouge. De façon à faire le lien avec les résultats de la section 2.1.2 sur la spectroscopie Raman et la littérature, nous allons ici tracer la réflectance non plus en fonction de l'énergie en [eV] mais en fonction du nombre d'onde en [cm^{-1}]. On note la présence de «signatures» à 840, 1280, 1650 cm^{-1}. Nous avons vu dans la section 1.1.3 que ces bandes correspondaient à des modes de phonons prédits par la théorie. Nous allons lister ci-dessous l'origine des trois modes observés :

- 840 cm^{-1} : mode de phonon radial similaire au mode optique transverse hors du plan (oTO) du graphite.
- 1280 cm^{-1} : bande D, similaire à ce qui est communément observé en spectroscopie Raman et que nous avons mesuré dans nos spectres notamment sur la figure 2.8 pour des valeurs de fréquence équivalentes.
- 1650 cm^{-1} : cette signature d'un mode de phonon est attribuée aux symétries E_1 (nanotubes chiraux) et E_{1u} (nanotubes *armchairs* et *zig-zags*) [70, 307]. C'est un mode analogue aux modes tangentiels du graphite (*cf* figure 1.8). Ce mode correspond à la bande G en analogie avec la spectroscopie Raman et l'on devrait pouvoir observer G^+ et G^-.

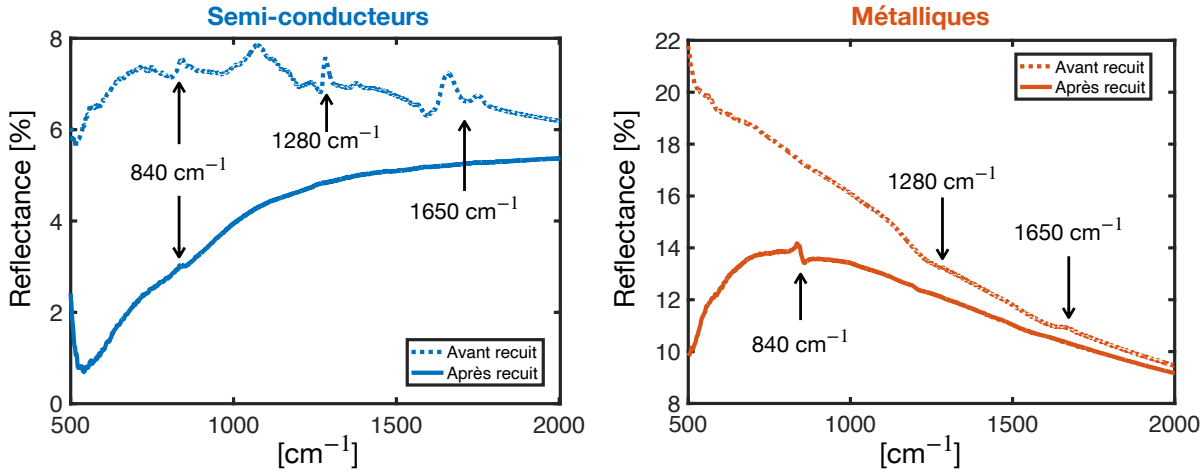

FIGURE 4.35 – Réflectance des films de nanotubes semi-conducteurs (courbes bleues) et métalliques (courbes rouges). Les courbes en lignes pointillées sont les mesures avant recuit et celles en traits pleins après recuit sous vide à 500°C. Les flèches verticales indiquent les «signatures» attribuées aux modes de phonons.

Nous analyserons plus finement ces modes de phonons dans la suite, notamment en regardant la réflectance normalisée par la réflectance tracée à l'aide d'un modèle de Drude afin de nous affranchir de la pente entre 500 et 1500 cm^{-1} liée aux transitions intrabandes.

Dans la partie suivante, nous allons discuter de l'origine de ces modes de phonons actifs dans l'infrarouge.

Résonance de Fano et phonons chargés

Dans la littérature [142, 299, 306], le profil de bande de ces signatures de modes de phonons dans l'infrarouge est attribué à une résonance de Fano. La résonance de Fano provient de l'interaction entre des états formant un *continuum* et un état discret et est dépendante de la force de couplage entre ces derniers. Dans le cas des nanotubes de carbone, l'état discret identifié est un mode de phonons et le *continuum* est lié aux transitions intrabandes.

Dans le moyen infrarouge, l'étude des résonances de Fano sur les spectres d'absorbance a permis d'éclairer la connaissance sur l'existence d'un couplage entre les excitations électroniques intrabandes à basse énergie aux modes de phonons [142, 306, 308], similairement à la forme de la raie Breit-Wigner-Fano observée dans le spectre Raman des nanotubes métalliques [309, 310]. Plus précisément, il a été constaté que l'intensité des résonances Fano dans le moyen infrarouge augmente avec le niveau de dopage et la densité de défauts. Le mécanisme proposé pour expliquer cela repose sur une combinaison de phonons inélastiques et de diffusion de défauts élastiques [142, 306].

En 1976, *Rice* [311, 312] développe un modèle qui décrit des semi-conducteurs organiques dans lesquels les modes de phonons se couplent à la densité électronique et manifestent une activité infrarouge. En l'absence d'interaction électron-phonon, les bandes de phonons ne sont pas actives dans l'infrarouge. En revanche, elles peuvent être activées par le couplage électron-phonon. La contribution du mode de phonon chargé dans l'infrarouge est donnée par [313] :

$$\Delta\chi_{jj}(\omega) \propto nD_{ph}(\omega) \tag{4.15}$$

avec χ_{jj} la fonction de réponse, n la densité de charges et D_{ph} le propagateur de phonons du mode infrarouge. La réponse du mode de phonon en mesure de se coupler à la densité électronique dans l'infrarouge est alors proportionnelle à la densité de charge dans le système. L'équation 4.15 capture l'effet de phonon chargé, où l'activité des phonons dans l'infrarouge est déclenchée par le couplage d'un mode de réseau avec les excitations électroniques optiquement autorisées [313]. Il a été montré [314] que la physique sous-jacente aux effets de phonons chargés était intimement liée à l'apparition de résonances de Fano. Cette théorie unifiée des phonons chargés et des résonances de Fano a été employée pour analyser les propriétés spectrales des phonons optiques dans l'infrarouge du graphite [315] et du graphène [316] entre autres.

Nous allons alors analyser la dépendance des résonances de Fano dans le moyen infrarouge de façon à sonder leur évolution avec le recuit. Nous avons vu que ces dernières se trouvent dans la gamme spectrale des bandes G et D bien connues notamment en spectroscopie Raman. Dans notre cas, ces bandes sont particulièrement intéressantes car leur apparence et leur intensité sont intimement liées à la contribution de type Drude [299] mais également au spectre de phonons et à une double résonance facilitée par une diffusion sur un défaut [14].

Nanotubes de carbone semi-conducteurs

Dans cette partie, nous allons analyser la dépendance des modes de phonons observés dans l'infrarouge au niveau de dopage (avant et après recuit) pour les nanotubes semi-conducteurs. La figure 4.36 présente la réflectance expérimentale du film de nanotubes de carbone semi-conducteurs divisée par la réflectance R^{fit} tracée à l'aide d'un ajustement de la réflectance expérimentale. Cet ajustement a été réalisé en traçant la réflectance prédite à l'aide du modèle de Drude ajusté sur la constante diélectrique des nanotubes semi-conducteurs avant recuit (*cf* section 4.3.4). Les paramètres utilisés sont

14. Cette double résonance est similaire à celle du graphène et des nanotubes de carbone en Raman.

ceux indiqués sur la figure 4.27. Dans le cas du film de nanotubes semi-conducteurs après recuit, la réflectance a été normalisée par la réflectance du substrat. Cette figure nous permet de mettre en évidence la signature des modes de phonons puisque ces derniers ne sont pas prédits par le modèle de Drude.

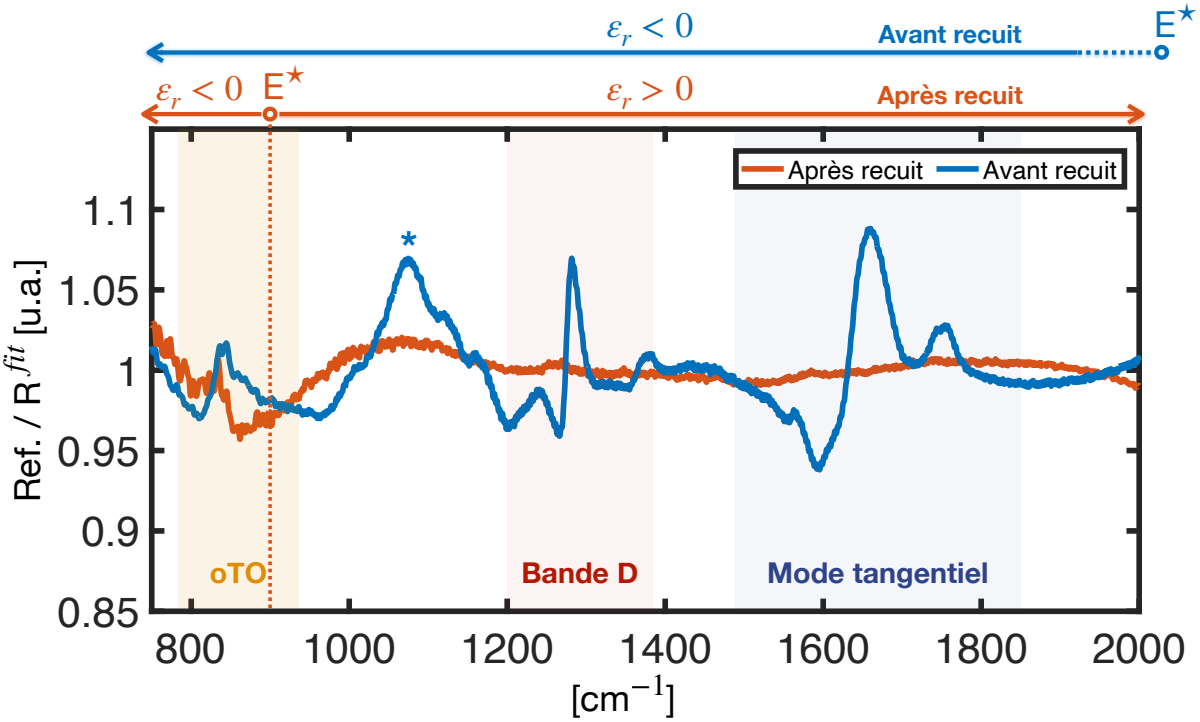

FIGURE 4.36 – Modes de phonons observés avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) recuit à 500°C sous vide secondaire pour les nanotubes semi-conducteurs. Les zones colorées en jaune, rouge et bleu représentent respectivement les gammes des modes de phonons oTO (mode optique transverse hors du plan), la bande D et le mode tangentiel.

Avant le recuit (courbes bleues), nous pouvons alors clairement identifier trois modes de phonons : le mode tangentiel (coloré en bleu), la bande D (colorée en rouge) et le mode optique transverse hors du plan oTO (coloré en jaune). Si l'on s'attarde sur le mode tangentiel (bande G), on distingue clairement deux modes qui correspondent aux modes G^+ et G^- en analogie avec les mesures de spectroscopie Raman présentées au chapitre 2, section 2.1.2.

On note que le recuit sous vide poussé (10^{-6} Torr) à 500°C atténue complètement le mode tangentiel ($\approx$ 1650 cm^{-1}) et la bande D ($\approx$ 1280 cm^{-1}). En revanche, le mode oTO semble affecté dans une moindre mesure par l'effet du recuit. Cette dépendance de l'intensité des bandes de phonons sur l'état de dopage des nanotubes de carbone [15] a été rapportée pour la première fois par *Lapointe et al* [142, 143] et observée par *Bermudez et Ericson* [317] pour des nanotubes non triés.

L'absence des modes de phonons (tangentiel et bande D) sur les spectres de réflectance des nanotubes de carbone semi-conducteurs non dopés (après recuit) sur la gamme

15. Dans l'optique de démontrer que ces anomalies n'étaient pas des états vibrationnels des molécules dopantes adsorbées, *Lapointe et al* montrent l'existence de ces modes pour plusieurs échantillons fabriqués avec des dopants différents.

[1000,2000] cm^{-1} témoigne que le *continuum* des transitions intrabandes des échantillons dopés a un rôle actif dans le phénomène de résonance Fano. L'existence de ce *continuum* dans les nanotubes dopés est expliqué [143] par le fait que les molécules dopantes induisent une petite perturbation dans la structure de bandes des nanotubes de carbone de façon à ce que le système parvienne à un régime de transport dans lequel les contraintes sont relaxées [142] (*dirty regime*) [318]. Dans ce régime, le désordre causé par la présence de molécules dopantes et d'états ionisés dans la bande interdite est à l'origine de l'existence de ces transitions intrabandes. C'est ce que nous avons observé précédemment avec les nanotubes semi-conducteurs où la constante diélectrique avant le recuit, en présence des molécules dopantes, présente une contribution de type Drude. De ce fait, le recouvrement de ce *continuum* avec les modes de phonons va dépendre du désordre et de la quantité de molécules dopantes.

Pour faire le lien avec la section précédente, dans la gamme des modes de phonons que nous regardons, avant le recuit, l'énergie de coupure $E^\star$ vaut $E^\star$=0.35 ± 0.02 eV, soit ≈ 2823 ± 160 cm^{-1}. Les modes de phonons qui nous intéressent ici sont situés dans la gamme [750,2000] cm^{-1}, c'est à dire bien en dessous de $E^\star$ avant le recuit. En d'autres termes, avant le recuit, dans la gamme [750,2000] cm^{-1}, la partie réelle de la constante diélectrique des nanotubes de carbone semi-conducteurs est négative et présente une contribution type Drude. Cette contribution type Drude est alors intimement liée aux modes de phonons observés avant le recuit car ce *continuum* (possible par la présence de molécules dopantes) permet le couplage avec les modes de phonons. Ceci n'est plus le cas lorsque le film de nanotubes de carbone semi-conducteurs est recuit, c'est pourquoi on n'observe plus ces modes.

Après le recuit, seul le mode oTO semble persister légérement, ce qui est cohérent avec la valeur de l'énergie de coupure trouvée $E^\star$=0.11 ± 0.02 eV soit ≈ 887 ± 162 cm^{-1}. Après le recuit, l'énergie de coupure se situe dans la gamme du mode de phonon optique hors du plan (oTO), ce qui veut dire que la partie réelle de la constante diélectrique est négative en dessous de cette valeur. Nous avons vu que cela pouvait être lié à la présence d'un dopage résiduel. Ce dernier permet alors l'observation du mode de phonon autour de 840 cm^{-1} dans le cas des nanotubes semi-conducteurs. Nous pouvons alors en déduire que la présence de molécules dopantes est à l'origine d'un élargissement des bandes des nanotubes de carbone, ce qui étend alors le *continuum* dans la gamme des modes discrets de phonons.

Les mécanismes à l'origine de la formation des bandes de Fano sont *a priori* de second ordre [299] dans la mesure où ils impliquent de la diffusion sur des impuretés. La disparition de ces résonances à des niveaux élevés de dopage est cohérente avec la délocalisation des porteurs de charges évoquée précédemment dans le régime de dopage dégénéré.

Nanotubes de carbone métalliques

Nous allons désormais nous intéresser au film de nanotubes de carbone métalliques. La figure 4.37 présente la réflectance expérimentale du film de nanotubes de carbone métalliques divisée par la réflectance R^{fit} tracée à l'aide d'un ajustement de la réflectance expérimentale. Cet ajustement a été réalisé en traçant la réflectance prédite à

l'aide du modèle de Drude ajusté sur la constante diélectrique des nanotubes métalliques (*cf* section 4.3.5). Les paramètres utilisés sont ceux indiqués sur la figure 4.32.

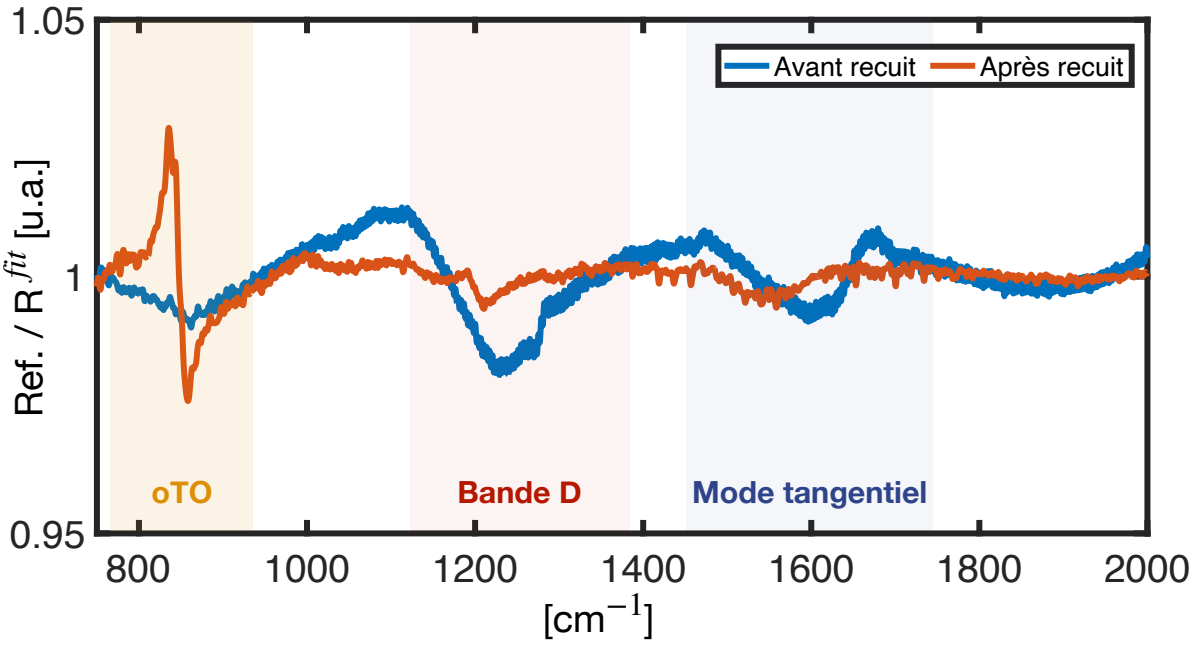

FIGURE 4.37 – Modes de phonons observés avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) recuit à 500°C sous vide secondaire pour les nanotubes métalliques. Les zones colorées en jaune, rouge et bleu représentent respectivement les gammes des modes de phonons oTO (mode optique transverse hors du plan), la bande D et le mode tangentiel.

Pour les nanotubes métalliques, avant le recuit, on constate la présence des modes tangentiel et de la bande D qui sont atténués par le recuit. Néanmoins, on note que ces modes restent visibles, faiblement, également après le recuit.

Le mode tangentiel est plus élargi pour les nanotubes métalliques que pour les semi-conducteurs, ce qui correspond à ce que nous observons également sur les spectres Raman de la bande G (*cf* figure 2.9) notamment du fait de l'anomalie de Kohn.

Nous allons désormais nous intéresser à l'évolution la plus impressionante, celle du mode optique transverse hors du plan (oTO). On note qu'il apparaît fortement **après** le recuit (*cf* figure 4.37) alors qu'il n'était pas distinguable initialement avant le recuit. Ce constat est tout à fait intriguant et son origine est pour le moment inexpliquée. Néanmoins, dans la mesure où ce mode apparaît à plus basse énergie, on peut supposer qu'il bénéficie d'un meilleur recouvrement avec le *continuum* des transitions intrabandes des nanotubes métalliques. Par ailleurs, sachant que ce mode de phonon est un mode radial, on peut supposer que l'action de retirer des molécules de tensioactifs, qui entourent les nanotubes de carbone, par le recuit peut être profitable à son observation. Dans le cas des nanotubes métalliques, avant et après recuit, la partie réelle de la constante diélectrique est négative et présente un comportement de type Drude dans la gamme des modes de phonons.

Bilan

Dans cette section, nous avons étudié les effets du dopage des nanotubes semi-conducteurs et avons démontré que le film de nanotubes de carbone semi-conducteurs présentait un comportement type Drude en présence de molécules dopantes, en accord avec de précédentes études [252, 299]. Ceci est expliqué par la délocalisation des porteurs de charges dans le cas des nanotubes semi-conducteurs dopés.

Ensuite, nous avons corrélé ces observations avec l'apparition et l'extinction de signatures discrètes mais riches en information sur les spectres, les modes de phonons actifs dans l'infrarouge. En effet, nous avons noté la présence de trois signatures à des fréquences typiques des interactions électrons-phonons. Ces dernières sont expliquées phénoménologiquement *via* des résonances de Fano [142] et il a été démontré pour des nanotubes non triés qu'elles étaient activées par le dopage. Les modes de phonons se couplent au *continuum* des transitions intrabandes induites par le dopage des nanotubes semi-conducteurs et on observe l'émergence de signatures sur les spectres. Après recuit, lorsque les molécules dopantes sont retirées, l'énergie de coupure $E^\star$ des films de nanotubes de carbone semi-conducteurs ne se trouve plus dans la gamme des modes de phonons tangentiels et bande D [16], le film ne présente plus de comportement métallique, il n'y a plus de couplage possible avec le *continuum* et les modes de phonons s'éteignent. L'observation des modes de phonon dans le film de nanotubes semi-conducteurs est alors une signature du dopage avant recuit, démontré par la présence d'une contribution de type Drude à la constante diélectrique.

Dans le cas des nanotubes de carbone métalliques, on trouve un dopage très faible (ou même pas de dopage du tout). Néanmoins, la présence de tensioactif (avant recuit) semble jouer sur les modes de phonons. Nous avons trouvé, de façon tout à fait originale, que le temps de relaxation τ (du modèle de Drude) était fortement impacté par le recuit. Après recuit, le temps de relaxation τ trouvé expérimentalement est très proche du temps de diffusion électron phonon optique bord de zone. Par ailleurs, de façon tout à fait intriguante, nous avons remarqué que le mode de phonon optique transverse hors du plan (oTO) apparaissait de façon très nette après le recuit dans le cas des nanotubes de carbone métalliques, alors qu'il n'était pas visible avant le recuit. Nous pouvons supposer que la présence de ces molécules de tensioactif contraint les vibrations et joue ainsi sur le temps de relaxation τ et les modes de phonons. Cette piste reste encore à explorer de façon plus complète.

Pour compléter cette étude, il serait intéressant d'effectuer des mesures en température, notamment à basse température. De plus, il serait pertinent d'étudier l'évolution des spectres Raman pour tenter de quantifier le dopage avant recuit des films de nanotubes de carbone semi-conducteurs. Enfin, une autre manière d'évaluer l'impact du dopage sur les propriétés optiques serait d'utiliser un tensioactif différent, de façon à modifier les molécules adsorbées responsables du dopage.

16. Néanmoins, elle reste proche du mode de phonon oTO à 840 cm^{-1}.

Conclusion et perspectives

Au cœur de l'innovation technologique à l'échelle *nano*, la science des matériaux repose sur une quête incessante entre la compréhension de leurs propriétés fondamentales et leur manipulation pour créer des matériaux nouveaux, aux propriétés originales. Le point commun entre ces deux objectifs est que la connaissance précise des propriétés fondamentales des matériaux, telles que leurs propriétés optiques, est un point crucial de départ pour toute conception d'une expérience ou prédiction d'un résultat. L'objectif de ce travail de thèse était de déterminer expérimentalement les propriétés optiques, c'est à dire la constante diélectrique complexe, de films de nanotubes de carbone métalliques de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. Plus précisément, nous souhaitions étudier en particulier la contribution des transitions intrabandes dans l'infrarouge à l'origine d'un comportement de type Drude. L'ambition était également de comparer ces résultats expérimentaux avec les modèles théoriques largement utilisés dans la littérature, notamment parce que la conception de diverses applications sont fondées sur ces prédictions.

Dans un premier temps, nous avons étudié les différentes contributions à la conductivité optique des nanotubes de carbone, associées aux divers mécanismes d'absorption de la lumière, à savoir les transitions interbandes, excitoniques, intrabandes, les modes de phonons et les plasmons. Ces contributions sont attendues à des longueurs d'ondes bien distinctes allant de l'ultraviolet au térahertz. Dans le deuxième chapitre, nous avons exposé la préparation des échantillons, c'est à dire la mise en place des techniques de tri des nanotubes métalliques par chromatographie sur colonne ainsi que le transfert de films de nanotubes d'épaisseur ajustable sur substrat. Ces échantillons ont été caractérisés de façon systématique par absorption optique (pour caractériser principalement la qualité du tri), par spectroscopie Raman (pour caractériser le tri, l'homogénéité par la cartographie Raman et évaluer la distribution de diamètres des nanotubes présents dans l'échantillon grâce à l'étude des modes radiaux de respiration), par microscopie à force atomique (pour évaluer l'épaisseur des films, leur homogénéité et leur rugosité) et enfin par analyse thermogravimétrique (pour évaluer les températures de combustion des différents composés). Dans le troisième chapitre, nous avons décrit la méthode expérimentale et numérique d'extraction de la constante diélectrique complexe. Pour cela, nous avons vu que la constante diélectrique était liée à la propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu. Elle apparaît notamment dans les expressions analytiques des coefficients de Fresnel qui décrivent la réflexion et la transmission d'une onde à une interface entre deux milieux. Nous avons introduit les relations de Kramers-Kronig qui permettent de lier la partie réelle d'une fonction à sa partie imaginaire. Ces dernières sont utilisées en optique pour l'indice de réfraction complexe et également pour le coefficient de Fresnel complexe. Dans ce travail, la grandeur mesurable nous permettant d'accéder à la constante diélectrique était la réflectance, pour laquelle la méthode expérimentale de mesure a été exposée. Enfin, nous avons présenté les résultats que nous allons résumer ci-dessous.

Les contributions expérimentales et méthodologiques réalisées dans cette thèse sont :

- La fabrication et caractérisation de films de nanotubes de carbone triés métalliques et semi-conducteurs d'épaisseur contrôlable (allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de μm).
- La mise en place d'une méthode numérique robuste d'extraction des fonctions de réponse optiques par les relations de Kramers-Kronig appliquées à la réflectance. Cette méthode tient compte des spécificités (géométrie) de l'échantillon de façon à ce que l'écart moyen absolu sur la gamme [0.05,5] eV soit inférieure à 0.4.
- La mesure de spectres de réflectance et de transmittance de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et spectroscopie ultraviolet-visible avec une précision de l'ordre du pourcent ($\sim 1\%$). La mesure a été calibrée expérimentalement par la réflectance prédite à l'aide de calculs des spectres de réflectance (méthode des matrices de transferts en lumière incohérente) pour des matériaux connus.

Les résultats principaux [281] de ce travail de thèse sont les suivants :

- Nous avons mesuré la constante diélectrique complexe, avec des barres d'erreurs expérimentales, de films de nanotubes non triés, triés métalliques et semi-conducteurs de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain. La mesure de la constante diélectrique complexe des nanotubes de carbone métalliques nous a permis d'étudier la contribution de type Drude des transitions intrabandes. Nous avons extrait l'énergie de coupure $E^\star$ en dessous de laquelle un film de nanotubes de carbone métalliques se comporte comme un métal. $E^\star = 0.55 \pm 0.03$ eV soit $\lambda^\star = 2.25 \pm 0.12$ μm [281].
- Nous avons comparé les mesures expérimentales des nanotubes métalliques avec deux prédictions théoriques : le modèle (analytique) de conductivité de surface (SCM) et les calculs *ab-initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous pouvons conclure que nous trouvons un bon accord entre les mesures expérimentales et les prédictions de la DFT. En revanche, nous excluons les prédictions du modèle analytique (SCM). Une conclusion équivalente a été formulée dans le cas du graphène [319]. Les hypothèses du modèle de conductivité de surface [278] sont trop restrictives. Le travail réalisé au cours de cette thèse appuie la nécessité de l'emploi des calculs *ab-initio* pour prédire de façon précise les propriétés électroniques et optiques des nanotubes de carbone métalliques, ce qui peut avoir des conséquences majeures pour diverses applications en physique [34, 37, 40] et même en biologie [38]. L'énergie de coupure $E^\star$ s'est avérée être un bon quantificateur pour discriminer les deux prédictions [281].
- L'étude de l'effet du recuit nous a permis de mettre en avant l'existence d'un dopage de type p avant le recuit lié à la présence de molécules adsorbées [282, 291]. Nous avons pu comparer les constantes diélectriques avant et après recuit (donc dopage) des films de nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Le film de nanotubes de carbone semi-conducteurs présente un comportement métallique avant le recuit pour des énergies de coupure inférieure à $E^\star = 0.34 \pm 0.02$ eV soit $\lambda^\star = 3.65 \pm 0.20$ μm,

comportement qui n'est plus après recuit. L'existence de cette contribution type Drude a permis d'activer des modes de phonons dans l'infrarouge (mode de phonon optique transverse hors du plan, bande D et modes de phonons tangentiels), responsables de signatures à des fréquences typiques des interactions électrons-phonons [142] (entre 800 et 2000 cm^{-1}). D'un autre côté, le film de nanotubes de carbone métalliques semble affecté dans une moindre mesure par l'effet du recuit. Il est difficile de conclure quant à la présence d'un dopage avant le recuit et, s'il existe, il apparaît faible au regard de la faible modification de l'énergie de coupure $E^{\star}$. Nous avons trouvé, de façon tout à fait originale, que le temps de relaxation τ (du modèle de Drude) était fortement impacté par le recuit. Après recuit, le temps de relaxation τ trouvé expérimentalement est très proche du temps de diffusion électron phonon optique bord de zone. Par ailleurs, de façon tout à fait intriguante, nous avons noté que le mode de phonon optique transverse hors du plan (oTO) à 840 cm^{-1} apparaissait de façon très nette après le recuit dans le cas des nanotubes de carbone métalliques, alors qu'il n'était pas distinguable avant le recuit.

Nous allons désormais discuter de ce que nous pouvons mettre en place comme perspective directe :

- Préparer des échantillons très dilués de façon à atteindre des densités de nanotubes métalliques ou semi-conducteurs de l'ordre de quelques nanotubes par μm^2 et ainsi s'approcher de la configuration de travail du nanotube unique. La méthode mise en place permet d'ajuster avec précision la quantité de nanotubes de carbone manipulée et déposée sur le substrat choisi.

- Doper les films de nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs avec des dopants de type p différents ou avec un impact plus grand que le dopage résiduel (non-intentionnel) et bien sûr de type n. En effet, on peut imaginer un ajustement de la fréquence de coupure des films de nanotubes de carbone triés métalliques et semi-conducteurs fortement dopés. Pour compléter cette étude de dopage, il serait pertinent d'étudier l'évolution des spectres Raman (notamment les modes de respiration et la bande G) pour de tenter de quantifier le dopage.

- Mesurer la constante diélectrique (et donc l'indice de réfraction) complexe de matériaux divers présentant une réflectance mesurable de l'ultraviolet à l'infrarouge lointain soit la gamme [0.02,5] eV.

Bien évidemment, il existe des améliorations très directes comme la mise en place du tri par chiralité unique métallique, ce qui permettrait de comparer les prédictions théoriques pour un type de nanotube d'une chiralité donnée. Il serait également intéressant de sélectionner une chiralité métallique et semi-métallique pour étudier expérimentalement l'impact de la petite bande interdite à basse énergie sur la constante diélectrique. De plus, une autre amélioration naturelle des échantillons de travail serait l'alignement des nanotubes de carbone dans la couche, de paire avec des mesures en polarisation changeante, pour distinguer les contributions parallèles et perpendiculaires à la constante diélectrique des nanotubes de carbone métalliques.

En guise d'ouverture à ce travail de thèse, nous allons discuter d'une perspective d'étude que nous avons commencé à mettre en oeuvre comme une étude préliminaire. Cette ouverture s'inscrit dans le cadre d'un projet visant à développer la plasmonique avec des nanotubes de carbone métalliques et à démontrer leur potentiel comme sources de lumière ultimes dans le proche infrarouge (600-1100 nm). La plasmonique est un champ de recherche très vaste et actif qui a suscité l'intérêt de la communauté scientifique pour exalter des phénomènes variés en optique (fluorescence, diffusion Raman, génération de seconde harmonique). A l'origine, la propagation de plasmons a été étudiée à partir de métaux nobles (films, nanoparticules) ce qui en faisait de la plasmonique 3D. Ensuite, il a été montré [320] qu'un matériau 2D comme le graphène pouvait présenter des propriétés plasmoniques intéressantes dans le moyen infrarouge. L'idée générale de ce projet est de considérer non plus des films de nanotubes mais des nanotubes de carbone métalliques individuels comme antennes optiques de taille ultime, de façon à tendre vers la plasmonique 1D. Pour cela, l'objectif premier est de coupler les nanotubes de carbone métalliques avec des boîtes quantiques colloïdales et de caractériser la modification de l'émission par la présence des nanotubes métalliques.

Nous avons évoqué la possibilité de fabriquer des échantillons qui ne seraient plus des films de nanotubes de carbone mais des nanotubes individualisés dispersés de façon homogène sur substrat avec des densités ajustables (de l'ordre de quelques nanotubes par μm^2). Notre méthode de fabrication nous permet ainsi de nous approcher de la configuration d'étude du nanotube unique. Pour cela, nous avons appliqué le protocole de préparation décrit au chapitre 2 en réduisant progressivement les densités de nanotubes de carbone métalliques de façon à obtenir un échantillon type proche du schéma présenté sur la figure 4.38-a, avec $\sim$ 1 nanotube métallique par μm^2. La densité de nanotubes de carbone par μm^2 peut être évaluée par microscopie à force atomique. Le substrat choisi pour cet échantillon est du quartz adapté pour les mesures de photoluminescence. Ce substrat a été marqué au préalable de façon à nous repérer précisément sur l'échantillon.

Ensuite, on dépose (*spin coating*) une *quasi* monocouche compacte de boîtes quantiques colloïdales de PbS de $\sim$ 5 nm de diamètre. Cette partie du travail (dépôt de boîtes quantiques et mesure de photoluminescence) a été réalisée en collaboration avec Aloyse Degiron au Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Univ. Paris. Le spectre de photoluminescence typique des boîtes quantiques de PbS est présenté sur la figure 4.38-b [321], elles émettent dans le proche infrarouge. On peut voir l'échantillon (avec un objectif 50X) sur la figure 4.38-c. Le «fond» visible par la caméra correspond à l'intensité collectée de la luminescence des boîtes quantiques qui semble exaltée dans la région encadrée en jaune (*). On note la présence d'un nanotube de carbone métallique (entouré en tirets rouges) à proximité de la zone de l'exaltation. La présence d'un nanotube de carbone métallique à cet endroit a été confirmée par spectroscopie Raman (*cf* figure 4.38-d). Le spectre Raman présente une bande-G typique d'un nanotube de carbone métallique avec un élargissement de la bande qui a un profil asymétrique type Breit-Wigner-Fano (*cf* section 2.1.2). On peut étudier l'impact de la polarisation (le polariseur est placé juste avant la caméra) sur la région où la luminescence est exaltée. Cette dernière semble affectée par la polarisation (avec pol1 $\perp$ pol2) comme on le voit sur la figure 4.38-c. Pour analyser avec précision cette observation il nous faudrait un objectif plus grand que celui utilisé dans le cadre de ces mesures préliminaires.

L'origine de cette résonance observée expérimentalement reste encore à détermi-

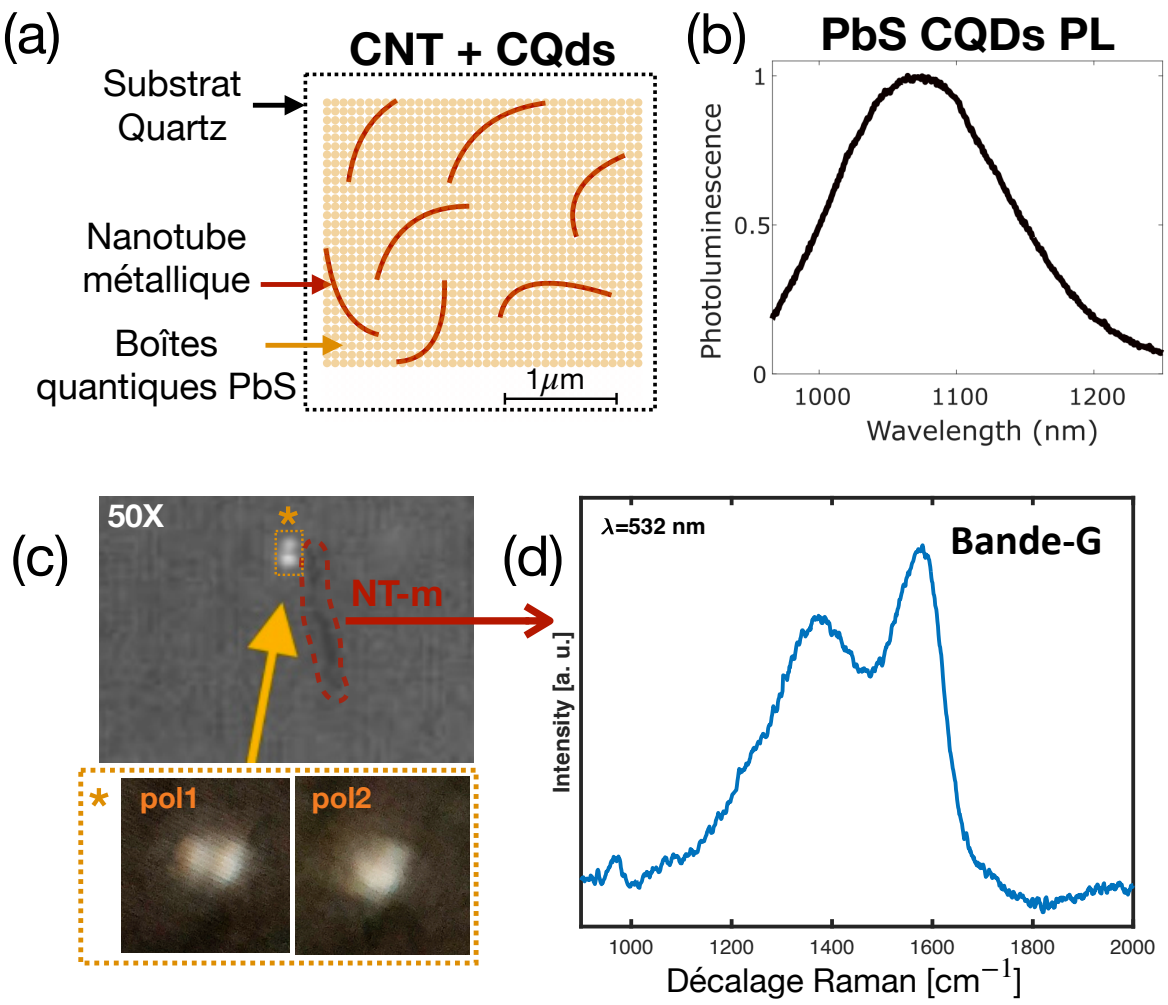

FIGURE 4.38 – a) Schéma de l'échantillon réalisé avec les nanotubes métalliques en rouge et les boîtes quantiques colloïdales (CQDs) en PbS représentées en jaune déposées par dessus. b) Photoluminescence des boîtes quantiques en PbS utilisées [321]. c) Image en 50X de l'échantillon. Le «fond» visible collecté par la caméra correspond à la luminescence des boîtes quantiques qui semble exaltée dans la région encadrée en jaune (*). On note la présence d'un nanotube de carbone métallique (entouré en tirets rouges) à proximité. pol1 et pol2 sont deux polarisations orthogonales. d) Spectre Raman, dans la gamme de la bande G, acquis à l'endroit où le nanotube de carbone a été repéré en c).

ner. On peut distinguer, par exemple, les résonances plasmoniques et résonances de Mie que nous avons vu dans le cas du Bismuth [104] (*cf* section 1.2.3). La condition pour obtenir des résonances plasmoniques peut être décrite en terme de constante diélectrique avec $\varepsilon_r<0$ et ε_i petit et alors que la condition pour obtenir des résonances de Mie serait $\varepsilon_r> >1$ et ε_i petit. Les résonances plasmoniques sont attendues dans l'infrarouge. On s'attend à ce que la résonance observée dépende de la géométrie (notamment la longueur du nanotube [322] et du diamètre), du couplage avec l'émetteur, de la configuration du nanotube autour de la boîte quantique. A cette échelle, le nanotube de carbone métallique peut présenter un effet de courbure significatif. Dans ce cas, il est indispensable de caractériser de façon plus complète le nanotube de carbone en question, notamment

par microscopie à force atomique et cartographie Raman. Ces observations préliminaires sont prometteuses pour le potentiel des nanotubes de carbone métalliques comme nanoantennes optiques. Des investigations supplémentaires doivent être entreprises pour caractériser complètement et optimiser cette résonance à l'échelle du nanotube unique.

Bibliographie

[1] Chris Toumey. Plenty of room, plenty of history. *Nature Nanotechnology*, 4(12) :783–784, December 2009.

[2] Richard P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 1(1) :60–66, March 1992.

[3] C. Toumey. Engineering and Science 16–23, 2005.

[4] N. Taniguchi. On the basic concept of nanotechnology. proceedings of the international conference on production engineering, tokyo, 18-23. 1974.

[5] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C60 : Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042) :162–163, November 1985.

[6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696) :666–669, October 2004.

[7] A. K. Geim. Graphene : Status and prospects. *Science*, 324(5934) :1530–1534, June 2009.

[8] Rufan Zhang, Yingying Zhang, Qiang Zhang, Huanhuan Xie, Weizhong Qian, and Fei Wei. Growth of half-meter long carbon nanotubes based on schulz-flory distribution. *ACS Nano*, 7(7) :6156–6161, July 2013.

[9] Y. H. Yang and W. Z. Li. Radial elasticity of single-walled carbon nanotube measured by atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 98,041901(4), January 2011.

[10] Peihong Zhang, Paul E. Lammert, and Vincent H. Crespi. Plastic deformations of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 81(24) :5346–5349, December 1998.

[11] B.I. Yakobson, M.P. Campbell, C.J. Brabec, and J. Bernholc. High strain rate fracture and c-chain unraveling in carbon nanotubes. *Computational Materials Science*, 8(4) :341–348, September 1997.

[12] J. Bernholc, C. Brabec, M. Buongiorno Nardelli, A. Maiti, C. Roland, and B.I. Yakobson. Theory of growth and mechanical properties of nanotubes. *Applied Physics A : Materials Science &amp Processing*, 67(1) :39–46, July 1998.

[13] Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, and Hongjie Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Letters*, 6(1) :96–100, December 2005.

[14] J G Hust and A B Lankford. Thermal conductivity of aluminum, copper, iron, and tungsten for temperatures from 1 k to the melting point. 6 1984.

[15] Sergey Kidalov and Fedor Shakhov. Thermal conductivity of diamond composites. *Materials*, 2(4) :2467–2495, December 2009.

[16] Zhen Yao, Charles L. Kane, and Cees Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13) :2941–2944, March 2000.

[17] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10) :351–355, June 2008.

[18] Philippe Poncharal, Claire Berger, Yan Yi, Z. L. Wang, and Walt A. de Heer. Room temperature ballistic conduction in carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(47) :12104–12118, November 2002.

[19] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(8) :1172–1174, August 2001.

[20] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avouris. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 73(17) :2447–2449, October 1998.

[21] Sander J. Tans, Alwin R. M. Verschueren, and Cees Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393(6680) :49–52, May 1998.

[22] Philip Ball. Graphene finds its place. *Nature Materials*, 13(3) :226–226, February 2014.

[23] Max M. Shulaker, Gage Hills, Nishant Patil, Hai Wei, Hong-Yu Chen, H.-S. Philip Wong, and Subhasish Mitra. Carbon nanotube computer. *Nature*, 501(7468) :526–530, September 2013.

[24] Nicolas Izard, Jean-Sébastien Lauret, and Éric Anglaret. Photoluminescence des nanotubes de carbone. *Techniques de l'Ingénieur*, 2016.

[25] M. J. O'Connell. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, July 2002.

[26] Stéphane Berciaud, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 101(7) :077402, August 2008.

[27] Mildred S. Dresselhaus, Ado Jorio, Mario Hofmann, Gene Dresselhaus, and Riichiro Saito. Perspectives on carbon nanotubes and graphene raman spectroscopy. *Nano Letters*, 10(3) :751–758, January 2010.

[28] Stéphane Berciaud, Laurent Cognet, Philippe Poulin, R. Bruce Weisman, and Brahim Lounis. Absorption spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(5) :1203–1207, March 2007.

[29] Nikta Fakhri, Alok D. Wessel, Charlotte Willms, Matteo Pasquali, Dieter R. Klopfenstein, Frederick C. MacKintosh, and Christoph F. Schmidt. High-resolution mapping of intracellular fluctuations using carbon nanotubes. *Science*, 344(6187) :1031–1035, May 2014.

[30] Phaedon Avouris, Marcus Freitag, and Vasili Perebeinos. Carbon-nanotube photonics and optoelectronics. *Nature Photonics*, 2(6) :341–350, June 2008.

[31] Etienne Gaufrès, Nicolas Izard, Adrien Noury, Xavier Le Roux, Gilles Rasigade, Alexandre Beck, and Laurent Vivien. Light emission in silicon from carbon nanotubes. *ACS Nano*, 6(5) :3813–3819, May 2012.

[32] Anthony C. Pearson, Jianfei Liu, Elisabeth Pound, Bibek Uprety, Adam T. Woolley, Robert C. Davis, and John N. Harb. DNA origami metallized site specifically to form electrically conductive nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(35) :10551–10560, May 2012.

[33] Maurizio Prato, Kostas Kostarelos, and Alberto Bianco. Functionalized carbon nanotubes in drug design and discovery. *Accounts of Chemical Research*, 41(1) :60–68, September 2007.

[34] G. Ya. Slepyan, M. V. Shuba, S. A. Maksimenko, and A. Lakhtakia. Theory of optical scattering by achiral carbon nanotubes and their potential as optical nanoantennas. *Phys. Rev. B*, 73 :195416, May 2006.

[35] A. M. Nemilentsau, G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, and S. V. Rotkin. Spontaneous decay of the excited state of an emitter near a finite-length metallic carbon nanotube. *Phys. Rev. B*, 82 :235411, Dec 2010.

[36] I. V. Bondarev, G. Ya. Slepyan, and S. A. Maksimenko. Spontaneous decay of excited atomic states near a carbon nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :115504, Aug 2002.

[37] A. M. Nemilentsau, G. Ya. Slepyan, and S. A. Maksimenko. Thermal radiation from carbon nanotubes in the terahertz range. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :147403, Oct 2007.

[38] Igor S. Nefedov, Michael V. Davidovich, Olga E. Glukhova, Michael M. Slepchenkov, and J. Miguel Rubi. Radiative heat transfer between two carbon nanotubes. *Scientific Reports*, 12,17930(1), October 2022.

[39] Jeffrey L. Hutter and John Bechhoefer. Manipulation of van der waals forces to improve image resolution in atomic-force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 73(9) :4123–4129, May 1993.

[40] Igor S. Nefedov, Michael V. Davidovich, Olga E. Glukhova, Michael M. Slepchenkov, and J. Miguel Rubi. Casimir forces between two carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 104 :085409, Aug 2021.

[41] Hyungki Shim, Zeyu Kuang, and Owen D. Miller. Optical materials for maximal nanophotonic response [invited]. *Optical Materials Express*, 10(7) :1561, June 2020.

[42] Owen D. Miller, Athanasios G. Polimeridis, M. T. Homer Reid, Chia Wei Hsu, Brendan G. DeLacy, John D. Joannopoulos, Marin Soljačić, and Steven G. Johnson. Fundamental limits to optical response in absorptive systems. *Optics Express*, 24(4) :3329, February 2016.

[43] Andrei M. Nemilentsau. Tutorial : Linear surface conductivity of an achiral single-wall carbon nanotube. *Journal of Nanophotonics*, 5(1) :050401, January 2011.

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

[45] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3) :183–191, March 2007.

[46] R Saito, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Published by imperial college press and distributed by world scientific publishing CO, July 1998.

[47] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, and P. Ordejón. Tight-binding description of graphene. *Phys. Rev. B*, 66 :035412, Jul 2002.

[48] Alex Kleiner and Sebastian Eggert. Curvature, hybridization, and stm images of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 64 :113402, Aug 2001.

[49] G. J. Shu, S. C. Liou, S. Karna, R. Sankar, M. Hayashi, M.-W. Chu, and F. C. Chou. Graphene-like conjugated bond system in pb1-se. *Applied Physics Letters*, 106,122101(12), March 2015.

[50] Graphene - sigma and pi bonds — Wikipedia, the free encyclopedia, 21 July 2020. [Online ; accessed 06-2023].

[51] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified LCAO method for the periodic potential problem. *Physical Review*, 94(6) :1498–1524, June 1954.

[52] Tight binding — Wikipedia, the free encyclopedia, Révisé en 2021. [Online ; accessed 06-2023].

[53] Ashcroft. Méthode des liaisons fortes. In *Physique des solides*, pages 207–226. EDP Sciences, January 2002.

[54] Jean-Christophe Charlier, Xavier Blase, and Stephan Roche. Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of Modern Physics*, 79(2) :677–732, May 2007.

[55] Riichiro Saito, Mitsutaka Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules. *Physical Review B*, 46(3) :1804–1811, July 1992.

[56] Robert V. Honeychuck. Science of fullerenes and carbon nanotubes by m. s. dresselhaus (MIT), g. dresselhaus (MIT), and p. c. eklund (university of kentucky). academic press : san diego. 1996, xviii 965 pp. ISBN 0-12-221820-5. *Journal of the American Chemical Society*, 118(37) :8987–8987, January 1996.

[57] Stephanie Reich and Christian Thomsen. Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824) :2271–2288, September 2004.

[58] J. W. Mintmire and C. T. White. Universal density of states for carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 81(12) :2506–2509, September 1998.

[59] Christian Thomsen Stephanie Reich and Janina Maultzsch. *Carbon Nanotubes : Basic Concepts and Physical Properties*. Wiley, 2004.

[60] X. Blase, Lorin X. Benedict, Eric L. Shirley, and Steven G. Louie. Hybridization effects and metallicity in small radius carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 72(12) :1878–1881, March 1994.

[61] S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejón. Electronic band structure of isolated and bundled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 65 :155411, Mar 2002.

[62] C. L. Kane and E. J. Mele. Size, shape, and low energy electronic structure of carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 78(10) :1932–1935, March 1997.

[63] Min Ouyang, Jin-Lin Huang, Chin Li Cheung, and Charles M. Lieber. Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292(5517) :702–705, April 2001.

[64] Erik H. Hároz, Juan G. Duque, Xiaomin Tu, Ming Zheng, Angela R. Hight Walker, Robert H. Hauge, Stephen K. Doorn, and Junichiro Kono. Fundamental optical processes in armchair carbon nanotubes. *Nanoscale*, 5(4) :1411, 2013.

[65] Hiroshi Ajiki and Tsuneya Ando. Electronic states of carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 62(4) :1255–1266, April 1993.

[66] Hiroshi Ajiki and Tsuneya Ando. Aharonov-bohm effect in carbon nanotubes. *Physica B : Condensed Matter*, 201 :349–352, July 1994.

[67] M. Damnjanović, I. Milošević, T. Vuković, and R. Sredanović. Full symmetry, optical activity, and potentials of single-wall and multiwall nanotubes. *Physical Review B*, 60(4) :2728–2739, July 1999.

[68] Ofir E. Alon. Number of raman- and infrared-active vibrations in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 63(20) :201403, May 2001.

[69] E. Dobardzic, I. Miloevic, T. Vukovic, B. Nikolic, and M. Damnjanovic. Symmetry, phonons and rigid-layers modes in commensurate double wall carbon nanotubes. *The European Physical Journal B - Condensed Matter*, 34(4) :409–413, August 2003.

[70] Gun Sang Jeon and G. D. Mahan. Theory of infrared-active phonons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72(15) :155415, October 2005.

[71] Eduardo B. Barros, Ado Jorio, Georgii G. Samsonidze, Rodrigo B. Capaz, Antônio G. Souza Filho, Josué Mendes Filho, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 431(6) :261–302, September 2006.

[72] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, and A. Jorio. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 409(2) :47–99, March 2005.

[73] A. Grüneis, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, T. Kimura, M. A. Pimenta, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Inhomogeneous optical absorption around the k point in graphite and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67(16) :165402, April 2003.

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

[75] Yuhei Miyauchi, Mototeru Oba, and Shigeo Maruyama. Cross-polarized optical absorption of single-walled nanotubes by polarized photoluminescence excitation spectroscopy. *Physical Review B*, 74(20) :205440, November 2006.

[76] Yoichi Murakami, Erik Einarsson, Tadao Edamura, and Shigeo Maruyama. Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94(8) :087402, March 2005.

[77] J. Lefebvre, J. M. Fraser, P. Finnie, and Y. Homma. Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 69(7) :075403, February 2004.

[78] Léo Colombier. *Spectroscopie optique de nanotubes de carbone : complexes excitoniques et cavités plasmoniques.* PhD thesis, Université de Montpellier, 2014.

[79] Eric Chang, Giovanni Bussi, Alice Ruini, and Elisa Molinari. Excitons in carbon nanotubes : An ab initio symmetry-based approach. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :196401, May 2004.

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

[81] Hiroshi Ajiki and Tsuneya Ando. Carbon nanotubes : Optical absorption in aharonov-bohm flux. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34(S1) :107, January 1995.

[82] Tsuneya Ando. Excitons in carbon nanotubes. *Journal of the Physics Society Japan*, 66(4) :1066–1073, April 1997.

[83] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence. *Phys. Rev. B*, 72 :241402, Dec 2005.

[84] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :027402, Jan 2005.

[85] G. Strinati. Effects of dynamical screening on resonances at inner-shell thresholds in semiconductors. *Physical Review B*, 29(10) :5718–5726, May 1984.

[86] Michael Rohlfing and Steven G. Louie. Electron-hole excitations and optical spectra from first principles. *Physical Review B*, 62(8) :4927–4944, August 2000.

[87] Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Lorin X. Benedict, and Steven G. Louie. Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :077402, Feb 2004.

[88] Ermin Malić, Matthias Hirtschulz, Frank Milde, Marten Richter, Janina Maultzsch, Stephanie Reich, and Andreas Knorr. Coulomb effects in single-walled carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 245(10) :2155–2158, August 2008.

[89] L. Shan, M. Agarwal, and E. G. Mishchenko. Binding energy and lifetime of excitons in metallic nanotubes. *Physical Review B*, 99(3), January 2019.

[90] Feng Wang, David J. Cho, Brian Kessler, Jack Deslippe, P. James Schuck, Steven G. Louie, Alex Zettl, Tony F. Heinz, and Y. Ron Shen. Observation of excitons in one-dimensional metallic single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :227401, Nov 2007.

[91] Patrick May, Hagen Telg, Guofang Zhong, John Robertson, Christian Thomsen, and Janina Maultzsch. Observation of excitonic effects in metallic single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 82 :195412, Nov 2010.

[92] Jack Deslippe, Catalin D. Spataru, David Prendergast, and Steven G. Louie. Bound excitons in metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(6) :1626–1630, May 2007.

[93] Tsuneya Ando and Seiji Uryu. Theory of excitons in carbon nanotubes. *physica status solidi c*, 6(1) :173–180, December 2008.

[94] H. A. (Hendrik Antoon) Lorentz. The theory of electrons and its applications to the phenomena of light and radiant heat. In *The theory of electrons and its applications to the phenomena of light and radiant heat.* Leipzig : B.G. Teubner ; New York : G.E. Stechert, 1916.

[95] Semiconductors. In *Electrodynamics of Solids*, pages 136–172. Cambridge University Press, January 2002.

[96] Gururaj V. Naik, Vladimir M. Shalaev, and Alexandra Boltasseva. Alternative plasmonic materials : Beyond gold and silver. *Advanced Materials*, 25(24) :3264–3294, May 2013.

[97] Johann Toudert and Rosalía Serna. Interband transitions in semi-metals, semiconductors, and topological insulators : a new driving force for plasmonics and nanophotonics [invited]. *Optical Materials Express*, 7(7) :2299, June 2017.

[98] A. Garcia-Etxarri. Strong magnetic response of submicron silicon particles in the infrared. *Optics Express*, 19(6) :4815, February 2011.

[99] Andrey B. Evlyukhin, Sergey M. Novikov, Urs Zywietz, René Lynge Eriksen, Carsten Reinhardt, Sergey I. Bozhevolnyi, and Boris N. Chichkov. Demonstration of magnetic dipole resonances of dielectric nanospheres in the visible region. *Nano Letters*, 12(7) :3749–3755, June 2012.

[100] Yuan Hsing Fu, Arseniy I. Kuznetsov, Andrey E. Miroshnichenko, Ye Feng Yu, and Boris Luk'yanchuk. Directional visible light scattering by silicon nanoparticles. *Nature Communications*, 4,1527(1), February 2013.

[101] J.M. Geffrin. Magnetic and electric coherence in forward- and back-scattered electromagnetic waves by a single dielectric subwavelength sphere. *Nature Communications*, 3,1171(1), November 2012.

[102] Johann Toudert, Rosalia Serna, and Miguel Jimenez de Castro. Exploring the optical potential of nano-bismuth : Tunable surface plasmon resonances in the near ultraviolet-to-near infrared range. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(38) :20530–20539, September 2012.

[103] Jun-Yu Ou, Jin-Kyu So, Giorgio Adamo, Azat Sulaev, Lan Wang, and Nikolay I. Zheludev. Ultraviolet and visible range plasmonics in the topological insulator bi1.5 sb0.5 te1.8 se1.2. *Nature Communications*, 5,5139(1), October 2014.

[104] Johann Toudert, Rosalia Serna, Iván Camps, Jacek Wojcik, Peter Mascher, Esther Rebollar, and Tiberio A. Ezquerra. Unveiling the far infrared-to-ultraviolet optical properties of bismuth for applications in plasmonics and nanophotonics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(6) :3511–3521, February 2017.

[105] P. Di Pietro, F. M. Vitucci, D. Nicoletti, L. Baldassarre, P. Calvani, R. Cava, Y. S. Hor, U. Schade, and S. Lupi. Optical conductivity of bismuth-based topological insulators. *Phys. Rev. B*, 86 :045439, Jul 2012.

[106] S N M Halim, M F M Taib, and F Ahmad. First principles study on electronic and optical properties of single walled carbon nanotube for photonics application. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*, 1051(1) :012089, February 2021.

[107] G. Y. Guo, K. C. Chu, Ding-sheng Wang, and Chun-gang Duan. Linear and nonlinear optical properties of carbon nanotubes from first-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 69 :205416, May 2004.

[108] T. Movlarooy. The effect of intraband transitions on the optical spectra of metallic carbon nanotubes. *Chinese Physics Letters*, 30(7) :077301, July 2013.

[109] P. Drude. Zur elektronentheorie der metalle. *Annalen der Physik*, 306(3) :566–613, 1900.

[110] Chieh-Wen Liu, Feng Wei, Kasun Premasiri, Shuhao Liu, Song Ma, Zhidong Zhang, and Xuan P. A. Gao. Non-drude magneto-transport behavior in a topological crystalline insulator/band insulator heterostructure. *Nano Letters*, 18(10) :6538–6543, September 2018.

[111] F. Ruske, A. Pflug, V. Sittinger, B. Szyszka, D. Greiner, and B. Rech. Optical modeling of free electron behavior in highly doped ZnO films. *Thin Solid Films*, 518(4) :1289–1293, December 2009.

[112] Aharon Kapitulnik, Steven A. Kivelson, and Boris Spivak. Colloquium : Anomalous metals : Failed superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 91 :011002, Jan 2019.

[113] Tae-In Jeon, D. Grischkowsky, A. K. Mukherjee, and Reghu Menon. Electrical characterization of conducting polypyrrole by THz time-domain spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 77(16) :2452–2454, October 2000.

[114] L. Benfatto, E. Cappelluti, L. Ortenzi, and L. Boeri. Extended drude model and role of interband transitions in the midinfrared spectra of pnictides. *Phys. Rev. B*, 83 :224514, Jun 2011.

[115] Heng Wang, Kang Du, Chuhao Jiang, Zhiqiang Yang, Lixia Ren, Wending Zhang, Soo Jin Chua, and Ting Mei. Extended drude model for intraband-transition-induced optical nonlinearity. *Phys. Rev. Appl.*, 11 :064062, Jun 2019.

[116] Kin Fai Mak, Long Ju, Feng Wang, and Tony F. Heinz. Optical spectroscopy of graphene : From the far infrared to the ultraviolet. *Solid State Communications*, 152(15) :1341–1349, August 2012.

[117] Jason Horng, Chi-Fan Chen, Baisong Geng, Caglar Girit, Yuanbo Zhang, Zhao Hao, Hans A. Bechtel, Michael Martin, Alex Zettl, Michael F. Crommie, Y. Ron Shen, and Feng Wang. Drude conductivity of dirac fermions in graphene. *Phys. Rev. B*, 83 :165113, Apr 2011.

[118] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 308(5723) :838–841, May 2005.

[119] 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.

[120] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Grüneis, and R. Saito. Resonance raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71 :075401, Feb 2005.

[121] Yohei Sato and Masami Terauchi. High-energy resolution electron energy-loss spectroscopy study of interband transitions characteristic to single-walled carbon nanotubes. *Microscopy and Microanalysis*, 20(3) :807–814, March 2014.

[122] Á. Pekker and K. Kamarás. Wide-range optical studies on various single-walled carbon nanotubes : Origin of the low-energy gap. *Phys. Rev. B*, 84 :075475, Aug 2011.

[123] Angelo Armano and Simonpietro Agnello. Two-dimensional carbon : A review of synthesis methods, and electronic, optical, and vibrational properties of single-layer graphene. *Journal of Carbon Research*, 5(4) :67, November 2019.

[124] E. H. Hwang and S. Das Sarma. Dielectric function, screening, and plasmons in two-dimensional graphene. *Phys. Rev. B*, 75 :205418, May 2007.

[125] Marinko Jablan, Hrvoje Buljan, and Marin Soljačić. Plasmonics in graphene at infrared frequencies. *Phys. Rev. B*, 80 :245435, Dec 2009.

[126] Yu. V. Bludov, Aires Ferreira, N. M. R. Peres, and M. I. Vasilevskiy. A primer on surface plasmon-polaritons in graphene. *International Journal of Modern Physics B*, 27(10) :1341001, April 2013.

[127] M. Shoufie Ukhtary and Riichiro Saito. Surface plasmons in graphene and carbon nanotubes. *Carbon*, 167 :455–474, October 2020.

[128] Stefan A. Maier. *Plasmonics : Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.

[129] P. McEuen C. Kittel. *Introduction to solid state physics, Vol. 8*. Wiley New York, 1996.

[130] L A Falkovsky. Optical properties of graphene. *Journal of Physics : Conference Series*, 129 :012004, October 2008.

[131] Ken ichi Sasaki, Shuichi Murakami, and Hideki Yamamoto. Theory of intraband plasmons in doped carbon nanotubes : Rolled surface-plasmons of graphene. *Applied Physics Letters*, 108,163109(16), April 2016.

[132] S. C. Liou, C.-S. Shie, C. H. Chen, R. Breitwieser, W. W. Pai, G. Y. Guo, and M.-W. Chu. π-plasmon dispersion in free-standing graphene by momentum-resolved electron energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 91 :045418, Jan 2015.

[133] G. Ya. Slepyan, M. V. Shuba, S. A. Maksimenko, C. Thomsen, and A. Lakhtakia. Terahertz conductivity peak in composite materials containing carbon nanotubes : Theory and interpretation of experiment. *Phys. Rev. B*, 81 :205423, May 2010.

[134] Tae-In Jeon, Keun-Ju Kim, Chul Kang, In Hee Maeng, Joo-Hiuk Son, Kay Hyeok An, Ji Yeong Lee, and Young Hee Lee. Optical and electrical properties of preferentially anisotropic single-walled carbon-nanotube films in terahertz region. *Journal of Applied Physics*, 95(10) :5736–5740, May 2004.

[135] N. Akima, Y. Iwasa, S. Brown, A. M. Barbour, J. Cao, J. L. Musfeldt, H. Matsui, N. Toyota, M. Shiraishi, H. Shimoda, and O. Zhou. Strong anisotropy in the far-infrared absorption spectra of stretch-aligned single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 18(9) :1166–1169, May 2006.

[136] M. V. Shuba, A. G. Paddubskaya, A. O. Plyushch, P. P. Kuzhir, G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko, V. K. Ksenevich, P. Buka, D. Seliuta, I. Kasalynas, J. Macutkevic, G. Valusis, C. Thomsen, and A. Lakhtakia. Experimental evidence of localized plasmon resonance in composite materials containing single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 85 :165435, Apr 2012.

[137] Takeshi Nakanishi and Tsuneya Ando. Optical response of finite-length carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(11) :114708, November 2009.

[138] Qi Zhang, Erik H. Hároz, Zehua Jin, Lei Ren, Xuan Wang, Rolf S. Arvidson, Andreas Lüttge, and Junichiro Kono. Plasmonic nature of the terahertz conductivity peak in single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 13(12) :5991–5996, November 2013.

[139] T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, A. Rinzler, and R. E. Smalley. Localized and delocalized electronic states in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 80(21) :4729–4732, May 1998.

[140] U. Kuhlmann, H. Jantoljak, N. Pfänder, C. Journet, P. Bernier, and C. Thomsen. Infrared reflectance of single-walled carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103(1-3) :2506–2507, June 1999.

[141] J.-L. Bantignies, J.-L. Sauvajol, A. Rahmani, and E. Flahaut. Infrared-active phonons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 74 :195425, Nov 2006.

[142] Fran çois Lapointe, Étienne Gaufrès, Isabelle Tremblay, Nathalie Y-Wa Tang, Richard Martel, and Patrick Desjardins. Fano resonances in the midinfrared spectra of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 109 :097402, Aug 2012.

[143] François Lapointe. *Propriétés optiques dans l'infrarouge des nanotubes de carbone et du graphène*. PhD thesis, Université de Montréal, 2014.

[144] Maria G. Burdanova, Alexey P. Tsapenko, Marianna V. Kharlamova, Esko I. Kauppinen, Boris P. Gorshunov, Junichiro Kono, and James Lloyd-Hughes. A review of the terahertz conductivity and photoconductivity of carbon nanotubes and heteronanotubes. *Advanced Optical Materials*, 9(24) :2101042, September 2021.

[145] P. Petit, C. Mathis, C. Journet, and P. Bernier. Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 305(5-6) :370–374, May 1999.

[146] W. Zhou, J. Vavro, N. M. Nemes, J. E. Fischer, F. Borondics, K. Kamarás, and D. B. Tanner. Charge transfer and fermi level shift in p-doped single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71 :205423, May 2005.

[147] F. Borondics, K. Kamarás, M. Nikolou, D. B. Tanner, Z. H. Chen, and A. G. Rinzler. Charge dynamics in transparent single-walled carbon nanotube films from optical transmission measurements. *Phys. Rev. B*, 74 :045431, Jul 2006.

[148] Sylvain Maine, Charlie Koechlin, Stéphanie Rennesson, Julien Jaeck, Simon Salort, Bruno Chassagne, Fabrice Pardo, Jean-Luc Pelouard, and Riad Haïdar. Complex optical index of single wall carbon nanotube films from the near-infrared to the terahertz spectral range. *Applied Optics*, 51(15) :3031, May 2012.

[149] Georgy A. Ermolaev, Alexey P. Tsapenko, Valentyn S. Volkov, Anton S. Anisimov, Yury G. Gladush, and Albert G. Nasibulin. Express determination of thickness and dielectric function of single-walled carbon nanotube films. *Applied Physics Letters*, 116(23) :231103, June 2020.

[150] F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, W.S. Bacsa, W.A. de Heer, and L. Forro. Evidence of anisotropic metallic behaviour in the optical properties of carbon nanotubes. *Solid State Communications*, 99(7) :513–517, August 1996.

[151] F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, W.S. Bacsa, W.A. de Heer, and L. Forro. The optical response of carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 86(1-3) :2307–2308, February 1997.

[152] J. Kiroll, J. Darmo, and K. Unterrainer. Ultra-thin metallic layers studied by broadband terahertz time-domain spectroscopy. In *Infrared and Millimeter Waves, Conference Digest of the 2004 Joint 29th International Conference on 2004 and 12th International Conference on Terahertz Electronics, 2004.* IEEE.

[153] Inhee Maeng, Chul Kang, Seung Jae Oh, Joo-Hiuk Son, Kay Hyeok An, and Young Hee Lee. Terahertz electrical and optical characteristics of double-walled carbon nanotubes and their comparison with single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 90(5) :051914, January 2007.

[154] Hisaaki Nishimura, Nobutsugu Minami, and Ryo Shimano. Dielectric properties of single-walled carbon nanotubes in the terahertz frequency range. *Applied Physics Letters*, 91(1) :011108, July 2007.

[155] Ehsan Dadrasnia, Sujitha Puthukodan, and Horacio Lamela. Terahertz electrical conductivity and optical characterization of composite nonaligned single- and multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Nanophotonics*, 8(1) :083099, January 2014.

[156] Horacio Lamela, Ehsan Dadrasnia, Frédéric Garet, Mohan Babu Kuppam, and Jean-Louis Coutaz. Carbon nanotube terahertz spectroscopy : study of absorption and dispersion properties of SWNT and MWNT. In Didier Pribat, Young-Hee Lee, and Manijeh Razeghi, editors, *SPIE Proceedings*. SPIE, September 2011.

[157] T. Kampfrath, K. von Volkmann, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, M. Krenz, C. Frischkorn, M. Wolf, and L. Perfetti. Mechanism of the far-infrared absorption of carbon-nanotube films. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :267403, Dec 2008.

[158] A. Ugawa, A. G. Rinzler, and D. B. Tanner. Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 60(16) :R11305–R11308, October 1999.

[159] L. Perfetti, T. Kampfrath, F. Schapper, A. Hagen, T. Hertel, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, C. Frischkorn, and M. Wolf. Ultrafast dynamics of delocalized and localized electrons in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 96 :027401, Jan 2006.

[160] Yuki Matsuda, Jamil Tahir-Kheli, and William A. Goddard. Definitive band gaps for single-wall carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(19) :2946–2950, September 2010.

[161] M. E. Itkis, S. Niyogi, M. E. Meng, M. A. Hamon, H. Hu, and R. C. Haddon. Spectroscopic study of the fermi level electronic structure of single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2(2) :155–159, December 2001.

[162] Zhuangchun Wu, Zhihong Chen, Xu Du, Jonathan M. Logan, Jennifer Sippel, Maria Nikolou, Katalin Kamaras, John R. Reynolds, David B. Tanner, Arthur F. Hebard, and Andrew G. Rinzler. Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science*, 305(5688) :1273–1276, August 2004.

[163] Hui Hu, Bin Zhao, Mark A. Hamon, Katalin Kamaras, Mikhail E. Itkis, and Robert C. Haddon. Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of dichlorocarbene. *Journal of the American Chemical Society*, 125(48) :14893–14900, November 2003.

[164] K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, and R. C. Haddon. Covalent bond formation to a carbon nanotube metal. *Science*, 301(5639) :1501–1501, September 2003.

[165] Taishi Nishihara, Akira Takakura, Masafumi Shimasaki, Kazunari Matsuda, Takeshi Tanaka, Hiromichi Kataura, and Yuhei Miyauchi. Empirical formulation of broadband complex refractive index spectra of single-chirality carbon nanotube assembly. *Nanophotonics*, 11(5) :1011–1020, January 2022.

[166] Image courtesy of Lawrence Livermore National Laboratory. Image created by EllaMaru Studios. Studied for clean energy, carbon nanotubes find new potential in anticancer drug delivery, 2022. Accessed on 2023.

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

[168] Qiaohuan Cheng, Sourabhi Debnath, Elizabeth Gregan, and Hugh J. Byrne. Ultrasound-assisted SWNTs dispersion : Effects of sonication parameters and solvent properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(19) :8821–8827, April 2010.

[169] C. A. Furtado, U. J. Kim, H. R. Gutierrez, Ling Pan, E. C. Dickey, and Peter C. Eklund. Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 126(19) :6095–6105, April 2004.

[170] Konstantin B Shelimov, Rinat O Esenaliev, Andrew G Rinzler, Chad B Huffman, and Richard E Smalley. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical Physics Letters*, 282(5-6) :429–434, January 1998.

[171] Haibo Yu, Sascha Hermann, Stefan E. Schulz, Thomas Gessner, Zaili Dong, and Wen J. Li. Optimizing sonication parameters for dispersion of single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics*, 408 :11–16, October 2012.

[172] Ralph Krupke, Frank Hennrich, Hilbert v. Löhneysen, and Manfred M. Kappes. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 301(5631) :344–347, July 2003.

[173] Yasumitsu Miyata, Yutaka Maniwa, and Hiromichi Kataura. Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(1) :25–29, December 2005.

[174] Adrian Nish, Jeong-Yuan Hwang, James Doig, and Robin J. Nicholas. Highly selective dispersion of single-walled carbon nanotubes using aromatic polymers. *Nature Nanotechnology*, 2(10) :640–646, September 2007.

[175] Qing Cao and John A. Rogers. Random networks and aligned arrays of single-walled carbon nanotubes for electronic device applications. *Nano Research*, 1(4) :259–272, October 2008.

[176] Saunab Ghosh, Sergei M. Bachilo, and R. Bruce Weisman. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nature Nanotechnology*, 5(6) :443–450, May 2010.

[177] Xiaomin Tu, Suresh Manohar, Anand Jagota, and Ming Zheng. DNA sequence motifs for structure-specific recognition and separation of carbon nanotubes. *Nature*, 460(7252) :250–253, July 2009.

[178] Takeshi Tanaka, Hehua Jin, Yasumitsu Miyata, and Hiromichi Kataura. High-yield separation of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes by agarose gel electrophoresis. *Applied Physics Express*, 1 :114001, November 2008.

[179] Takeshi Tanaka, Yasuko Urabe, Daisuke Nishide, and Hiromichi Kataura. Continuous separation of metallic and semiconducting carbon nanotubes using agarose gel. *Applied Physics Express*, 2(12) :125002, November 2009.

[180] Takeshi Tanaka, Huaping Liu, Shunjiro Fujii, and Hiromichi Kataura. From metal/-semiconductor separation to single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes using gel. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 5(9) :301–306, July 2011.

[181] Justin G. Clar, Carlos A. Silvera Batista, Sejin Youn, Jean-Claude J. Bonzongo, and Kirk J. Ziegler. Interactive forces between sodium dodecyl sulfate-suspended single-walled carbon nanotubes and agarose gels. *Journal of the American Chemical Society*, 135(47) :17758–17767, November 2013.

[182] Kaihui Liu, Jack Deslippe, Fajun Xiao, Rodrigo B. Capaz, Xiaoping Hong, Shaul Aloni, Alex Zettl, Wenlong Wang, Xuedong Bai, Steven G. Louie, Enge Wang, and Feng Wang. An atlas of carbon nanotube optical transitions. *Nature Nanotechnology*, 7(5) :325–329, April 2012.

[183] D. I. Levshov, Yu. I. Yuzyuk, T. Michel, C. Voisin, L. Alvarez, S. Berger, P. Roussignol, and J.-L. Sauvajol. Raman study of uniaxial strain in individual single-wall carbon nanotubes induced by temperature changes. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, 7(1) :77–80, January 2012.

[184] A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel, J. L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, and P. Petit. Resonant raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure. *Phys. Rev. B*, 72 :035409, Jul 2005.

[185] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Structural determination of isolated single-wall carbon nanotubes by resonant raman scattering. *Physical Review Letters*, 86(6) :1118–1121, February 2001.

[186] M. Milnera, J. Kürti, M. Hulman, and H. Kuzmany. Periodic resonance excitation and intertube interaction from quasicontinuous distributed helicities in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(6) :1324–1327, February 2000.

[187] A Jorio, M A Pimenta, A G Souza Filho, R Saito, G Dresselhaus, and M S Dresselhaus. Characterizing carbon nanotube samples with resonance raman scattering. *New Journal of Physics*, 5 :139–139, October 2003.

[188] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, Ge. G. Samsonidze, and R. Saito. Science and applications of single-nanotube raman spectroscopy. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 3(1) :19–37, February 2003.

[189] Martin Fouquet, Hagen Telg, Janina Maultzsch, Yang Wu, Bhupesh Chandra, J. Hone, Tony F. Heinz, and C. Thomsen. Longitudinal optical phonons in metallic and semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 102 :075501, Feb 2009.

[190] Michele Lazzeri, S. Piscanec, Francesco Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson. Phonon linewidths and electron-phonon coupling in graphite and nanotubes. *Phys. Rev. B*, 73 :155426, Apr 2006.

[191] Stefano Piscanec, Michele Lazzeri, J. Robertson, Andrea C. Ferrari, and Francesco Mauri. Optical phonons in carbon nanotubes : Kohn anomalies, peierls distortions, and dynamic effects. *Phys. Rev. B*, 75 :035427, Jan 2007.

[192] Matthieu Paillet, Thierry Michel, Ahmed Azmi Zahab, Denise Nakabayashi, Vincent Jourdain, Romain Parret, Janik Meyer, and Jean-Louis Sauvajol. Probing the structure of single-walled carbon nanotubes by resonant raman scattering. *Physica Status Solidi B-basic Solid State Physics*, Aug 2010.

[193] A. G. Souza Filho, S. G. Chou, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Lei An, J. Liu, Anna K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, A. Jorio, A. Grüneis, and R. Saito. Stokes and anti-stokes raman spectra of small-diameter isolated carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 69 :115428, Mar 2004.

[194] Jannik C. Meyer, Matthieu Paillet, Thierry Michel, Alain Moréac, Anita Neumann, Georg S. Duesberg, Siegmar Roth, and Jean-Louis Sauvajol. Raman modes of index-identified freestanding single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :217401, Nov 2005.

[195] Michael S. Strano, Stephen K. Doorn, Erik H. Haroz, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, and Richard E. Smalley. Assignment of (n,m) raman and optical features of metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3(8) :1091–1096, June 2003.

[196] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, and C. Thomsen. Chirality distribution and transition energies of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :177401, Oct 2004.

[197] Paulo T. Araujo, Stephen K. Doorn, Svetlana Kilina, Sergei Tretiak, Erik Einarsson, Shigeo Maruyama, Helio Chacham, Marcos A. Pimenta, and Ado Jorio. Third and fourth optical transitions in semiconducting carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 98 :067401, Feb 2007.

[198] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta. Optical transition energies for carbon nanotubes from resonant raman spectroscopy : Environment and temperature effects. *Phys. Rev. Lett.*, 93 :147406, Sep 2004.

[199] M. Machón, S. Reich, H. Telg, J. Maultzsch, P. Ordejón, and C. Thomsen. Strength of radial breathing mode in single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 71 :035416, Jan 2005.

[200] Romain Chambard. *Encapsulation de molécules photoactives dans des nanotubes de carbone : quantification du transfert de charge et modification des propriétés de photoluminescence*. PhD thesis, Université de Montpellier, 2020.

[201] Linseis - thermogravimetric analysis. [Online ; accessed 06-2023].

[202] Clare F. Macrae, Ian J. Bruno, James A. Chisholm, Paul R. Edgington, Patrick McCabe, Elna Pidcock, Lucia Rodriguez-Monge, Robin Taylor, Jacco van de Streek, and Peter A. Wood. Mercury new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 41(2) :466–470, March 2008.

[203] W. Kaiser, W. G. Spitzer, R. H. Kaiser, and L. E. Howarth. Infrared properties of caf_2. *Physical Review*, 127(6) :1950–1954, September 1962.

[204] Thierry Passerat de Silans, Isabelle Maurin, Pedro Chaves de Souza Segundo, Solomon Saltiel, Marie-Pascale Gorza, Martial Ducloy, Daniel Bloch, Domingos de Sousa Meneses, and Patrick Echegut. Temperature dependence of the dielectric permittivity of caf_2, baf_2 : application to the prediction of a temperature-dependent van der waals surface interaction exerted onto a neighbouring cs(8p) atom. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 21(25) :255902, May 2009.

[205] Domingos De Sousa Meneses, Jean-Francois Brun, Patrick Echegut, and Patrick Simon. Contribution of semi-quantum dielectric function models to the analysis of infrared spectra. *Applied Spectroscopy*, 58(8) :969–974, August 2004.

[206] Molly Rose K. Kelly-Gorham, Brent M. DeVetter, Carolyn S. Brauer, Bret D. Cannon, Sarah D. Burton, Mary Bliss, Timothy J. Johnson, and Tanya L. Myers. Complex refractive index measurements for BaF2 and CaF2 via single-angle infrared reflectance spectroscopy. *Optical Materials*, 72 :743–748, October 2017.

[207] Stefan K. Andersson, Michael E. Thomas, and Christian E. Hoffman. Multiphonon contribution to the reststrahlen band of BaF2. *Infrared Physics &amp Technology*, 39(1) :47–54, February 1998.

[208] Eric Y. Ma, Jenny Hu, Lutz Waldecker, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Fang Liu, and Tony F. Heinz. The reststrahlen effect in the optically thin limit : A framework for resonant response in thin media. *Nano Letters*, 22(20) :8389–8393, September 2022.

[209] P. M. Dirac. The quantum theory of the emission and absorption of radiation. *Proc. R. Soc. Lond. A 114, 243–265*, 1927.

[210] E. Fermi. Quantum theory of radiation. *Rev. Mod. Phys. 4, 87–132*, 1932.

[211] Nicholas Rivera and Ido Kaminer. Light–matter interactions with photonic quasiparticles. *Nature Reviews Physics*, 2(10) :538–561, September 2020.

[212] Virendra N. Mahajan Michael Bass. Volume i : Geometrical and physical optics, polarized light, components and instruments. In *Handbook of Optics*. The McGraw-Hill Companies, 2010.

[213] Thomas G. Mayerhöfer, Harald Mutschke, and Jürgen Popp. Employing theories far beyond their limits—the case of the (boguer-) beer–lambert law. *ChemPhysChem*, 17(13) :1948–1955, April 2016.

[214] Thomas G. Mayerhöfer and Jürgen Popp. Beer's law derived from electromagnetic theory. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 215 :345–347, May 2019.

[215] Thomas G. Mayerhöfer, Susanne Pahlow, and Jürgen Popp. The bouguer-beer-lambert law : Shining light on the obscure. *ChemPhysChem*, 21(18) :2029–2046, August 2020.

[216] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, April 1998.

[217] Edward D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Elsevier, 1985.

[218] Hiroyuki Fujiwara. *Spectroscopic Ellipsometry : Principles and Applications*. Wiley, January 2007.

[219] D.E. Aspnes. The accurate determination of optical properties by ellipsometry. In *Handbook of Optical Constants of Solids*, pages 89–112. Elsevier, 1997.

[220] Max Born, Emil Wolf, A. B. Bhatia, P. C. Clemmow, D. Gabor, A. R. Stokes, A. M. Taylor, P. A. Wayman, and W. L. Wilcock. *Principles of Optics*. Cambridge University Press, October 1999.

[221] E. Hecht. *Optics, 4th edition,*. Addison Wesley, San Francisco, 2002.

[222] G. E. Jellison, M. Keefer, and L. Thornquist. Spectroscopic ellipsometry and interference reflectometry measurements of CVD silicon grown on oxidized silicon. *MRS Proceedings*, 283, 1992.

[223] Charalambos C. Katsidis and Dimitrios I. Siapkas. General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference. *Applied Optics*, 41(19) :3978, July 2002.

[224] M. Claudia Troparevsky, Adrian S. Sabau, Andrew R. Lupini, and Zhenyu Zhang. Transfer-matrix formalism for the calculation of optical response in multilayer systems : from coherent to incoherent interference. *Optics Express*, 18(24) :24715, November 2010.

[225] Tejas Dethe, Harmeet Gill, Dylan Green, Andrew Greensweight, Luis Gutierrez, Muyuan He, Toshiki Tajima, and Kevin Yang. Causality and dispersion relations. *American Journal of Physics*, 87(4) :279–290, April 2019.

[226] Kramers H. A. La diffusion de la lumiere par les atomes. *Atti Cong. Intern. Fisica (Transactions of Volta Centenary Congress) Como*, 2 :545–557, 1927.

[227] R. de L. Kronig. On the theory of dispersion of x-rays. *Journal of the Optical Society of America*, 12(6) :547, June 1926.

[228] F. Wooten. *Optical Properties of Solids*. Elsevier, 1972.

[229] *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*. Springer-Verlag, 2005.

[230] J. Humblet. Causality and dispersion relations. *Nuclear Physics A*, 212(3) :627, October 1973.

[231] F. Bassani and M. Altarelli. *Interaction of radiation with condensed matter," in Handbook on Synchrotron Radiation pp. 465–597*. North Holland, Amsterdam, 1983.

[232] M. Cardona and P. Y. Yu. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, Berlin, 1996.

[233] E. M. Vartiainen K.-E. Peiponen and T. Asakura. *Dispersion, Complex Analysis and Optical Spectroscopy : Classical Theory*. Springer, Heidelberg,, 1999.

[234] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. The electromagnetic wave equations. In *Electrodynamics of Continuous Media*, pages 257–289. Elsevier, 1984.

[235] Koji Ohta and Hatsuo Ishida. Comparison among several numerical integration methods for kramers-kronig transformation. *Applied Spectroscopy*, 42(6) :952–957, August 1988.

[236] Franz C. Jahoda. Fundamental absorption of barium oxide from its reflectivity spectrum. *Physical Review*, 107(5) :1261–1265, September 1957.

[237] W Jones and N H March. Theoretical solid state physics, vol. 2, Jan 1973.

[238] D. Y. Smith. Dispersion relations for complex reflectivities. *Journal of the Optical Society of America*, 67(4) :570, April 1977.

[239] Patrick L. Nash, R.J. Bell, and Ralph Alexander. On the kramers-kronig relation for the phase spectrum. *Journal of Modern Optics*, 42(9) :1837–1842, September 1995.

[240] Jean-Michel André, Karine Le Guen, Philippe Jonnard, Nicola Mahne, Angelo Giglia, and Stefano Nannarone. On the kramers–kronig transform with logarithmic kernel for the reflection phase in the drude model. *Journal of Modern Optics*, 57(16) :1504–1512, September 2010.

[241] Enrico Nichelatti. Complex refractive index of a slab from reflectance and transmittance : analytical solution. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 4(4) :400–403, May 2002.

[242] Huy V. Mai, Alexandre Jaffré, Khai M. Doan, Thien D. Trinh, and Olivier Schneegans. A new simple analytical method for a highly accurate determination of the optical parameters of a slab from transmittance data. *Applied Spectroscopy*, 76(5) :590–598, February 2022.

[243] John Strong. *Procedures in Experimental Physics, 1st Ed.* Prentice-Hall, Inc., New York, 1938, p. 376, 1938.

[244] A. A. Michelson and E. W. Morley. On the relative motion of the earth and the luminiferous ether. *American Journal of Science*, s3-34(203) :333–345, November 1887.

[245] James A. de Haseth Peter R. Griffiths. *Fourier Transform Infrared Spectrometry.* 2e éd., p. 100, Wiley-Interscience, 2007 (ISBN 978-0-471-19404-0), 2007.

[246] Fausto D'Apuzzo. *Materials for Infrared and Terahertz Plasmonics.* PhD thesis, University of Rome, 2015.

[247] Robert White. *Chromatography Fourier transform infrared spectroscopy and its applications.* New York-Basel, Marcel Dekker, 328 p. (ISBN 0-8247-8191-0), 1990.

[248] C.N. Banwell et E.M. McCash. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy.* McGraw-Hill, 1994, 4e éd. (ISBN 0-07-707976-0), 2002.

[249] Janine Connes and Pierre Connes. Near-infrared planetary spectra by fourier spectroscopy : Instruments and results. *Journal of the Optical Society of America*, 56(7) :896, July 1966.

[250] Dennis C. Reuter, S. Alan Stern, John Scherrer, Donald E. Jennings, James W. Baer, John Hanley, Lisa Hardaway, Allen Lunsford, Stuart McMuldroch, Jeffrey Moore, Cathy Olkin, Robert Parizek, Harold Reitsma, Derek Sabatke, John Spencer, John Stone, Henry Throop, Jeffrey Van Cleve, Gerald E. Weigle, and Leslie A. Young. Ralph : A visible/infrared imager for the new horizons pluto/kuiper belt mission. *Space Science Reviews*, 140(1-4) :129–154, June 2008.

[251] Boris I. Afinogenov, Daria S. Kopylova, Ksenia A. Abrashitova, Vladimir O. Bessonov, Anton S. Anisimov, Sergey A. Dyakov, Nikolay A. Gippius, Yuri G. Gladush, Andrey A. Fedyanin, and Albert G. Nasibulin. Midinfrared surface plasmons in carbon nanotube plasmonic metasurface. *Phys. Rev. Appl.*, 9 :024027, Feb 2018.

[252] E S Zhukova, A K Grebenko, A V Bubis, A S Prokhorov, M A Belyanchikov, A P Tsapenko, E P Gilshteyn, D S Kopylova, Yu G Gladush, A S Anisimov, V B Anzin, A G Nasibulin, and B P Gorshunov. Terahertz-infrared electrodynamics of single-wall carbon nanotube films. *Nanotechnology*, 28(44) :445204, October 2017.

[253] B. Ruzicka, L. Degiorgi, R. Gaal, L. Thien-Nga, R. Bacsa, J.-P. Salvetat, and L. Forró. Optical and dc conductivity study of potassium-doped single-walled carbon nanotube films. *Physical Review B*, 61(4) :R2468–R2471, January 2000.

[254] A. Ugawa, J. Hwang, H.H. Gommans, H. Tashiro, A.G. Rinzler, and D.B. Tanner. Far-infrared to visible optical conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Current Applied Physics*, 1(1) :45–49, January 2001.

[255] Philip G. Collins, Keith Bradley, Masa Ishigami, and A. Zettl. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 287(5459) :1801–1804, March 2000.

[256] G. U. Sumanasekera, C. K. W. Adu, S. Fang, and P. C. Eklund. Effects of gas adsorption and collisions on electrical transport in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 85(5) :1096–1099, July 2000.

[257] Frank Hennrich, Ralf Wellmann, Sharali Malik, Sergei Lebedkin, and Manfred M. Kappes. Reversible modification of the absorption properties of single-walled carbon nanotube thin films via nitric acid exposure. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(1) :178–183, November 2002.

[258] A. Zahab, L. Spina, P. Poncharal, and C. Marlière. Water-vapor effect on the electrical conductivity of a single-walled carbon nanotube mat. *Physical Review B*, 62(15) :10000–10003, October 2000.

[259] Donghun Kang, Noejung Park, Ju hye Ko, Eunju Bae, and Wanjun Park. Oxygen-induced p-type doping of a long individual single-walled carbon nanotube. *Nanotechnology*, 16(8) :1048–1052, May 2005.

[260] Roderick Jackson and Samuel Graham. Specific contact resistance at metal/carbon nanotube interfaces. *Applied Physics Letters*, 94,012109(1), January 2009.

[261] Liangbing Hu, David S. Hecht, and George Grüner. Infrared transparent carbon nanotube thin films. *Applied Physics Letters*, 94,081103(8), February 2009.

[262] Mikhail E. Itkis, Ferenc Borondics, Aiping Yu, and Robert C. Haddon. Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films. *Science*, 312(5772) :413–416, April 2006.

[263] Charlie Koechlin, Sylvain Maine, Riad Haidar, Brigitte Trétout, Annick Loiseau, and Jean-Luc Pelouard. Electrical characterization of devices based on carbon nanotube films. *Applied Physics Letters*, 96(10), March 2010.

[264] C. Koechlin, S. Maine, S. Rennesson, R. Haidar, B. Trétout, J. Jaeck, N. Péré-Laperne, and J.-L. Pelouard. Potential of carbon nanotubes films for infrared bolometers. In Manijeh Razeghi, Rengarajan Sudharsanan, and Gail J. Brown, editors, *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices VIII,794521*. SPIE, January 2011.

[265] Sylvain Maine, Charlie Koechlin, Romain Fleurier, Riad Haidar, Nathalie Bardou, Christophe Dupuis, Brigitte Attal-Trétout, Philippe Mérel, Joël Deschamps, Annick Loiseau, and Jean-Luc Pelouard. Mid-infrared detectors based on carbon nanotube films. *physica status solidi c*, 7(11-12) :2743–2746, August 2010.

[266] Benoit C. St-Antoine, David Ménard, and Richard Martel. Position sensitive photothermoelectric effect in suspended single-walled carbon nanotube films. *Nano Letters*, 9(10) :3503–3508, August 2009.

[267] Tatsuya Mori, Yohei Yamauchi, Satoshi Honda, and Hideyuki Maki. An electrically driven, ultrahigh-speed, on-chip light emitter based on carbon nanotubes. *Nano Letters*, 14(6) :3277–3283, May 2014.

[268] Xiaowei He, Xuan Wang, Sébastien Nanot, Kankan Cong, Qijia Jiang, Alexander A. Kane, John E. M. Goldsmith, Robert H. Hauge, François Léonard, and Junichiro

Kono. Photothermoelectric p–n junction photodetector with intrinsic broadband polarimetry based on macroscopic carbon nanotube films. *ACS Nano*, 7(8) :7271–7277, July 2013.

[269] Xiaowei He, François Léonard, and Junichiro Kono. Uncooled carbon nanotube photodetectors. *Advanced Optical Materials*, 3(8) :989–1011, July 2015.

[270] Carla M. Aguirre, Pierre L. Levesque, Matthieu Paillet, François Lapointe, Benoit C. St-Antoine, Patrick Desjardins, and Richard Martel. The role of the oxygen/water redox couple in suppressing electron conduction in field-effect transistors. *Advanced Materials*, 21(30) :3087–3091, August 2009.

[271] J. F. Douglas and E. J. Garboczi. Intrinsic viscosity and the polarizability of particles having a wide range of shapes. In *Advances in Chemical Physics*, pages 85–153. John Wiley & Sons, Inc., March 2007.

[272] Ahmed M. Hassan, Fernando Vargas-Lara, Jack F. Douglas, and Edward J. Garboczi. Electromagnetic scattering from multiple single-walled carbon nanotubes having tumbleweed configurations. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 65(6) :3192–3202, June 2017.

[273] Anson W. K. Ma, Malcolm R. Mackley, and Francisco Chinesta. The microstructure and rheology of carbon nanotube suspensions. *International Journal of Material Forming*, 1(2) :75–81, June 2008.

[274] Debra J. Audus, Ahmed M. Hassan, Edward J. Garboczi, and Jack F. Douglas. Interplay of particle shape and suspension properties : a study of cube-like particles. *Soft Matter*, 11(17) :3360–3366, 2015.

[275] A. C. Andersen, J. A. Sotelo, V. N. Pustovit, and G. A. Niklasson. Extinction calculations of multi-sphere polycrystalline graphitic clusters. *Astronomy &amp Astrophysics*, 386(1) :296–307, April 2002.

[276] B. T. Draine and H. M. Lee. Optical properties of interstellar graphite and silicate grains. *The Astrophysical Journal*, 285 :89, October 1984.

[277] M. Wasik, A. Duzynska, J. Judek, M. Pawlowski, K. Switkowski, A. M. Witowski, and M. Zdrojek. Ultraviolet to far-infrared transmission properties of thin film multi-walled carbon nanotube random networks. *Journal of Materials Science*, 52(6) :3086–3094, November 2016.

[278] G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko, A. Lakhtakia, O. Yevtushenko, and A. V. Gusakov. Electrodynamics of carbon nanotubes : Dynamic conductivity, impedance boundary conditions, and surface wave propagation. *Physical Review B*, 60(24) :17136–17149, December 1999.

[279] A Lakhtakia. *Nanometer Structures : Theory, Modeling, and Simulation.* The Handbook of Nanotechnology, SPIE, p. 154, 2004.

[280] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A) :A1133–A1138, November 1965.

[281] Domitille Baux, Patrick Hermet, Stephane Campidelli, Jean-Louis Bantignies, Emmanuel Rousseau, and Nicolas Izard. Insights into the need for *Ab Initio* calculations to accurately predict the optical properties of metallic carbon nanotubes based on experimental confrontation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 127(38) :19088–19096, September 2023.

[282] Yoshiyuki Nonoguchi, Atsushi Tani, Tomoko Murayama, Hideki Uchida, and Tsuyoshi Kawai. Surfactant-driven amphoteric doping of carbon nanotubes. *Chemistry – An Asian Journal*, 13(24) :3942–3946, November 2018.

[283] Erin E. Christensen, Mitesh Amin, Trevor M. Tumiel, and Todd D. Krauss. Localized charge on surfactant-wrapped single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 13(46) :10705–10712, November 2022.

[284] Michael S. Arnold, Alexander A. Green, James F. Hulvat, Samuel I. Stupp, and Mark C. Hersam. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature Nanotechnology*, 1(1) :60–65, October 2006.

[285] Naga Rajesh Tummala and Alberto Striolo. SDS surfactants on carbon nanotubes : Aggregate morphology. *ACS Nano*, 3(3) :595–602, February 2009.

[286] HeeBong Yang, Luke Neal, Elijah Earl Flores, Alex Adronov, and Na Young Kim. Role and impact of surfactants in carbon nanotube dispersions and sorting. *Journal of Surfactants and Detergents*, 26(5) :607–622, August 2023.

[287] Koray Yurekli, Cynthia A. Mitchell, and Ramanan Krishnamoorti. Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(32) :9902–9903, July 2004.

[288] Jeffrey A. Fagan. Aqueous two-polymer phase extraction of single-wall carbon nanotubes using surfactants. *Nanoscale Advances*, 1(9) :3307–3324, 2019.

[289] Jia Xu, Robert Mueller, Eric Hazelbaker, Yang Zhao, Jean-Claude J. Bonzongo, Justin G. Clar, Sergey Vasenkov, and Kirk J. Ziegler. Strongly bound sodium dodecyl sulfate surrounding single-wall carbon nanotubes. *Langmuir*, 33(20) :5006–5014, May 2017.

[290] Motohiro Nakano, Takuya Nakashima, Tsuyoshi Kawai, and Yoshiyuki Nonoguchi. Synergistic impacts of electrolyte adsorption on the thermoelectric properties of single-walled carbon nanotubes. *Small*, 13(29), June 2017.

[291] Yasumitsu Miyata, Kazuhiro Yanagi, Yutaka Maniwa, and Hiromichi Kataura. Optical properties of metallic and semiconducting single-wall carbon nanotubes. *physica status solidi (b)*, 245(10) :2233–2238, September 2008.

[292] B.P. Gorshunov, E.S. Zhukova, Ju.S. Starovatykh, M.A. Belyanchikov, A.K. Grebenko, A.V. Bubis, V.I. Tsebro, A.A. Tonkikh, D.V. Rybkovskiy, A.G. Nasibulin, E.I. Kauppinen, and E.D. Obraztsova. Terahertz spectroscopy of charge transport in films of pristine and doped single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 126 :544–551, January 2018.

[293] Klaus H. Eckstein, Florian Oberndorfer, Melanie M. Achsnich, Friedrich Schöppler, and Tobias Hertel. Quantifying doping levels in carbon nanotubes by optical spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123(49) :30001–30006, November 2019.

[294] Holger Hartleb, Florian Späth, and Tobias Hertel. Evidence for strong electronic correlations in the spectra of gate-doped single-wall carbon nanotubes. *ACS Nano*, 9(10) :10461–10470, September 2015.

[295] Natsumi Komatsu, Weilu Gao, Peiyu Chen, Cheng Guo, Aydin Babakhani, and Junichiro Kono. Modulation-doped multiple quantum wells of aligned single-wall carbon nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 27(11) :1606022, February 2017.

[296] Chunhui Zhu, Yujie Liu, Jieying Xu, Zhonghui Nie, Yao Li, Yongbing Xu, Rong Zhang, and Fengqiu Wang. Bandgap renormalization in single-wall carbon nanotubes. *Scientific Reports*, 7,11221(1), September 2017.

[297] Feliciano Giustino, Steven G. Louie, and Marvin L. Cohen. Electron-phonon renormalization of the direct band gap of diamond. *Phys. Rev. Lett.*, 105 :265501, Dec 2010.

[298] Andrea Marini. Ab initio finite-temperature excitons. *Phys. Rev. Lett.*, 101 :106405, Sep 2008.

[299] Klaus H. Eckstein, Florian Hirsch, Richard Martel, and Tobias Hertel. Infrared study of charge carrier confinement in doped (6, 5) carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(10) :5700–5707, March 2021.

[300] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Observation of charged excitons in hole-doped carbon nanotubes using photoluminescence and absorption spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 106 :037404, Jan 2011.

[301] Azure D. Avery, Ben H. Zhou, Jounghee Lee, Eui-Sup Lee, Elisa M. Miller, Rachelle Ihly, Devin Wesenberg, Kevin S. Mistry, Sarah L. Guillot, Barry L. Zink, Yong-Hyun Kim, Jeffrey L. Blackburn, and Andrew J. Ferguson. Tailored semiconducting carbon nanotube networks with enhanced thermoelectric properties. *Nature Energy*, 1,16033(4), April 2016.

[302] Liesbeth C. Venema, Jeroen W. G. Wildöer, Jorg W. Janssen, Sander J. Tans, Hinne L. J. Temminck Tuinstra, Leo P. Kouwenhoven, and Cees Dekker. Imaging electron wave functions of quantized energy levels in carbon nanotubes. *Science*, 283(5398) :52–55, January 1999.

[303] Nicolas F. Zorn, Francesca Scuratti, Felix J. Berger, Andrea Perinot, Daniel Heimfarth, Mario Caironi, and Jana Zaumseil. Probing mobile charge carriers in semiconducting carbon nanotube networks by charge modulation spectroscopy. *ACS Nano*, 14(2) :2412–2423, January 2020.

[304] Ji-Yong Park, Sami Rosenblatt, Yuval Yaish, Vera Sazonova, Hande Üstünel, Stephan Braig, T. A. Arias, Piet W. Brouwer, and Paul L. McEuen. Electron-phonon scattering in metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4(3) :517–520, February 2004.

[305] Hidekazu Shimotani, Satoshi Tsuda, Hongtao Yuan, Yohei Yomogida, Rieko Moriya, Taishi Takenobu, Kazuhiro Yanagi, and Yoshihiro Iwasa. Continuous band-filling control and one-dimensional transport in metallic and semiconducting carbon nanotube tangled films. *Advanced Functional Materials*, 24(22) :3305–3311, February 2014.

[306] François Lapointe, Bruno Rousseau, Vincent Aymong, Minh Nguyen, Maxime Biron, Etienne Gaufrès, Saman Choubak, Zheng Han, Vincent Bouchiat, Patrick Desjardins, Michel Côté, and Richard Martel. Antiresonances in the mid-infrared vibrational spectrum of functionalized graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(16) :9053–9062, April 2017.

[307] E. Dobardžić, I. Milošević, B. Nikolić, T. Vuković, and M. Damnjanović. Single-wall carbon nanotubes phonon spectra : Symmetry-based calculations. *Phys. Rev. B*, 68 :045408, Jul 2003.

[308] Kuan-Chang Chiu, Abram L. Falk, Po-Hsun Ho, Damon B. Farmer, George Tulevski, Yi-Hsien Lee, Phaedon Avouris, and Shu-Jen Han. Strong and broadly tunable plasmon resonances in thick films of aligned carbon nanotubes. *Nano Letters*, 17(9) :5641–5645, August 2017.

[309] Eddwi H. Hasdeo, Ahmad R. T. Nugraha, Kentaro Sato, Mildred S. Dresselhaus, and Riichiro Saito. Electronic raman scattering and the fano resonance in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 88 :115107, Sep 2013.

[310] Yang Wu, Janina Maultzsch, Ernst Knoesel, Bhupesh Chandra, Mingyuan Huang, Matthew Y. Sfeir, Louis E. Brus, J. Hone, and Tony F. Heinz. Variable electron-phonon coupling in isolated metallic carbon nanotubes observed by raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 99 :027402, Jul 2007.

[311] M. J. Rice. Organic linear conductors as systems for the study of electron-phonon interactions in the organic solid state. *Physical Review Letters*, 37(6) :390–390, August 1976.

[312] M. J. Rice. Organic linear conductors as systems for the study of electron-phonon interactions in the organic solid state. *Physical Review Letters*, 37(1) :36–39, July 1976.

[313] E. Cappelluti, L. Benfatto, M. Manzardo, and A. B. Kuzmenko. Charged-phonon theory and fano effect in the optical spectroscopy of bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 86 :115439, Sep 2012.

[314] E. Cappelluti, L. Benfatto, and A. B. Kuzmenko. Phonon switching and combined fano-rice effect in optical spectra of bilayer graphene. *Phys. Rev. B*, 82 :041402, Jul 2010.

[315] M. Manzardo, E. Cappelluti, E. van Heumen, and A. B. Kuzmenko. Infrared phonon activity in pristine graphite. *Phys. Rev. B*, 86 :054302, Aug 2012.

[316] Zhiqiang Li, Chun Hung Lui, Emmanuele Cappelluti, Lara Benfatto, Kin Fai Mak, G. L. Carr, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Structure-dependent fano resonances in

the infrared spectra of phonons in few-layer graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 108 :156801, Apr 2012.

[317] V. M. Bermudez and L. M. Ericson. Infrared spectroscopic study of o_2 interaction with carbon nanotubes. *Langmuir*, 22(5) :2258–2263, January 2006.

[318] Xavier Blase, Etienne Bustarret, Claude Chapelier, Thierry Klein, and Christophe Marcenat. Superconducting group-IV semiconductors. *Nature Materials*, 8(5) :375–382, May 2009.

[319] Sosan Cheon, Kenneth David Kihm, Hong goo Kim, Gyumin Lim, Jae Sung Park, and Joon Sik Lee. How to reliably determine the complex refractive index (RI) of graphene by using two independent measurement constraints. *Scientific Reports*, 4,6364(1), September 2014.

[320] Tony Low and Phaedon Avouris. Graphene plasmonics for terahertz to mid-infrared applications. *ACS Nano*, 8(2) :1086–1101, January 2014.

[321] Domitille Schanne, Stéphan Suffit, Pascal Filloux, Emmanuel Lhuillier, and Aloyse Degiron. Spontaneous emission of vector vortex beams. *Phys. Rev. Appl.*, 14 :064077, Dec 2020.

[322] Takahiro Morimoto, Kazufumi Kobashi, and Toshiya Okazaki. Carbon nanotube length distribution estimation by one-dimensional plasmon resonance for solid-state samples. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(35) :19362–19367, August 2021.

[323] V. Romanyuk, N. Dmitruk, V. Karpyna, G. Lashkarev, V. Popovych, M. Dranchuk, R. Pietruszka, M. Godlewski, G. Dovbeshko, I. Timofeeva, O. Kondratenko, M. Taborska, and A. Ievtushenko. Optical and electrical properties of highly doped ZnO :al films deposited by atomic layer deposition on si substrates in visible and near infrared region. *Acta Physica Polonica A*, 129(1a) :A–36–A–40, January 2016.

[324] F. Marquier, K. Joulain, J.-P. Mulet, R. Carminati, J.-J. Greffet, and Y. Chen. Coherent spontaneous emission of light by thermal sources. *Phys. Rev. B*, 69 :155412, Apr 2004.

Annexe A : Méthode des matrices de transfert

Dans cette annexe, nous allons développer l'équation 3.39 du texte principal nous permettant d'arriver à la forme matricielle présentée dans l'équation 3.40 du texte principal.

On rappelle qu'en polarisation TE : $\vec{E} = (0,E_y,0)$ et $\vec{H} = (H_x,0,H_y)$. En polarisation TM : $\vec{E} = (E_x,0,E_z)$ et $\vec{H} = (0,H_y,0)$.

$$\Delta u_p(x,z) + \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon_p\mu_p u_p(x,z) = 0$$

$$\begin{cases} u_0(x,z) = a_i e^{i(\alpha x+\beta_0 z)} + b_r e^{i(\alpha x-\beta_0 z)} \\ u_p(x,z) = a_p e^{i(\alpha x+\beta_p z)} + b_p e^{i(\alpha x-\beta_p z)} \\ u_{N+1}(x,z) = a_t e^{i(\alpha x+\beta_{N+1}(z-z_n))} + 0\cdot e^{i(\alpha x-\beta_{N+1}(z-z_n))} \end{cases}$$

D'après les conditions aux limites, $\mathrm{E}_y(x,z)$ et $\partial_z\ \mathrm{H}_x(x,z)$ doivent être continues en $z{=}z_p$:

- $\underline{z=0}$:

$$\forall x\in\mathbb{R}, \begin{cases} E_{y,0}(x,0) = E_{y,1}(x,0) \\ H_{x,0}(x,0) = H_{x,1}(x,0) \end{cases}$$

$$\begin{cases} e^{i\alpha x}(a_i\ e^{i\beta_0\cdot 0} + b_r\ e^{-i\beta_0\cdot 0}) = e^{i\alpha x}(a_1\ e^{i\beta_1\cdot 0} + b_1\ e^{-i\beta_1\cdot 0}) \\ i\beta_0 e^{i\alpha x}(a_i\ e^{i\beta_0\cdot 0} - b_r\ e^{-i\beta_0\cdot 0}) = i\beta_1 e^{i\alpha x}(a_1\ e^{i\beta_1\cdot 0} + b_1\ e^{-i\beta_1\cdot 0}) \end{cases}$$

Sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_0 & -\beta_0 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a_i \\ b_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_1 & -\beta_1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} a_1 \\ b_1 \end{bmatrix}$$

- $\underline{z=z_p}$:

$$\forall x\in\mathbb{R}, \begin{cases} E_{y,p}(x,z_p) = E_{y,p+1}(x,z_p) \\ H_{x,p}(x,z_p) = H_{x,p+1}(x,z_p) \end{cases}$$

$$\begin{cases} e^{i\alpha x}(a_p\ e^{i\beta_p z_p} + b_p\ e^{-i\beta_p z_p}) = e^{i\alpha x}(a_{p+1}\ e^{i\beta_{p+1} z_p} + b_{p+1}\ e^{-i\beta_{p+1} z_p}) \\ i\beta_p e^{i\alpha x}(a_p\ e^{i\beta_p z_p} - b_p\ e^{-i\beta_p z_p}) = i\beta_{p+1}\ e^{i\alpha x}(a_{p+1}\ e^{i\beta_{p+1} z_p} + b_{p+1}\ e^{-i\beta_{p+1} z_p}) \end{cases}$$

Sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_p & -\beta_p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\beta_p z_p} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_p z_p} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_p \\ b_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_{p+1} & -\beta_{p+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\beta_{p+1} z_p} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_{p+1} z_p} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{p+1} \\ b_{p+1} \end{bmatrix}$$

- $\underline{z = z_N}$:

$$\forall x \in \mathbb{R}, \begin{cases} E_{y,N}(x,z_N) = E_{y,N+1}(x,z_N) \\ H_{x,N}(x,z_N) = H_{x,N+1}(x,z_N) \end{cases}$$

$$\begin{cases} e^{i\alpha x}(a_N\, e^{i\beta_N z_N} + b_N\, e^{-i\beta_N z_N}) = e^{i\alpha x}(a_{N+1}\, e^{i\beta_{N+1} z_N} + b_{N+1}\, e^{-i\beta_{N+1} z_N}) \\ i\beta_N\, e^{i\alpha x}(a_N\, e^{i\beta_N z_N} - b_N\, e^{-i\beta_N z_N}) = i\beta_{N+1}\, e^{i\alpha x}(a_{N+1}\, e^{i\beta_{N+1} z_N} + b_{N+1}\, e^{-i\beta_{N+1} z_N}) \end{cases}$$

Sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_N & -\beta_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\beta_N z_N} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_N z_N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_N \\ b_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_{N+1} & -\beta_{N+1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_t \\ 0 \end{bmatrix}$$

On obtient finalement le résultat du texte principal, à savoir l'équation 3.40 :

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_0 & -\beta_0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_i \\ b_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_1 & -\beta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{-i\beta_1 z_1} & 0 \\ 0 & e^{i\beta_1 z_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_1 & -\beta_1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ \beta_2 & -\beta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\beta_2 z_1} & 0 \\ 0 & e^{-i\beta_2 z_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_2 \\ b_2 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} a_i \\ b_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \tau_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_t \\ 0 \end{bmatrix} \implies \begin{cases} a_t = \tau_{11}^{-1} a_i \\ b_r = \tau_{21} a_t \end{cases}$$

Annexe B : Relations de Kramers-Kronig pour la phase du coefficient de Fresnel $\theta(\omega)$: application aux modèles de Drude et Lorentz

Cette annexe sera consacrée à la comparaison de diverses formules de $\theta(\omega)$, la phase du coefficient de Fresnel, trouvées dans la littérature. L'objectif sera ici de déterminer laquelle de ces formules est la plus précise dans le but de l'appliquer à des données expérimentales de réflectance. Le travail bibliographique et l'étude de la validité mathématique de ces diverses formules de la phase du coefficient de Fresnel ont été initiés et effectués par E. Rousseau en amont de ce projet de thèse. La contribution effectuée dans le cadre de cette thèse est présentée dans cette annexe et correspond à l'étude numérique de la précision de la reconstruction de la phase du coefficient de Fresnel par ces diverses formules.

Inventaire des diverses équations de la littérature

Nous pouvons extraire les formules suivantes de la littérature :

Formule A extraite de [236] :
$$\theta(\sigma) = -\frac{\sigma}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty} \frac{\ln R(x)}{x^2-\sigma^2}dx$$

Formule B extraite de [238] :
$$\theta(\sigma) - \theta(\sigma_1) = -\frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \ln R(x)\left(\frac{1}{x-\sigma} - \frac{1}{x-\sigma_1}\right)dx$$

Formule C extraite de [238] :
$$\theta(\sigma) = \theta(0) - \frac{\sigma}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty} \frac{\ln R(x)}{x^2-\sigma^2}dx$$

Formule D extraite de [228] :
$$\theta(\sigma) = \theta(0) - \frac{\sigma}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty} \frac{\ln[R(x)/R(\sigma)]}{x^2-\sigma^2}dx$$

Formule E extraite de [236] :
$$\theta(\sigma) = \theta(0) - \frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty} \frac{d}{d\sigma}\ln[R(\sigma)]\ln\left|\frac{x+\sigma}{x-\sigma}\right|dx$$

Formule F :
$$\theta(\sigma) = \theta_a - \frac{\sigma}{\pi}\mathcal{P}\int_0^{\infty} \frac{\ln[R(x)/R_a(x)]}{x^2-\sigma^2}dx$$

Nous allons comparer l'intégration numérique et la précision des formules A, D, E et F. Afin de comparer dans un premier temps ces formules de la phase du coefficient de Fresnel, nous allons nous placer dans le cas du modèle de Drude discuté ci-dessous.

Modèle de Drude

On rappelle que le modèle de Drude décrit la réponse optique d'un gaz d'électron libre (*cf* section 1.2.3). Il est communément utilisé pour décrire les propriétés optiques des métaux dans la gamme spectrale de l'infrarouge. On rappelle la constante diélectrique dans le cas du modèle de Drude avec ω_p la fréquence plasma :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \tag{4.16}$$

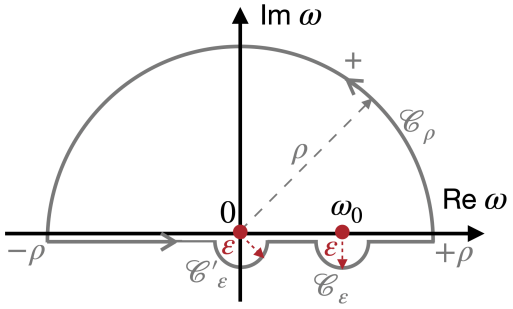

FIGURE 4.39 – Contour dans le plan complexe excluant un point singulier en ω=0 et ω=-$i\gamma$.

ω_p	2380 cm^{-1}
γ	995 cm^{-1}
ε_∞	3.88

FIGURE 4.40 – Paramètres du Al :ZnO pour le modèle de Drude.[323]

Pour illustrer ce modèle, nous utiliserons les paramètres (*cf* tableau 4.40) de Al :ZnO [323] afin de décrire la réponse optique dans la gamme [500,5000] cm^{-1}. Sur la figure 4.41-a, on représente la constante diélectrique dans le plan complexe avec l'argument ($z = |r| \exp^{i\phi}$) et le module sur cette même figure en blanc dont les valeurs sont tracées sur la figure 4.41-b. On note la présence des deux pôles en $\omega = 0$ et ω = -iγ (*cf* figures 4.39 et 4.41). La contribution du pôle en 0 (localisé sur l'axe réel) se devra d'être prise en compte lors de l'intégration [234].

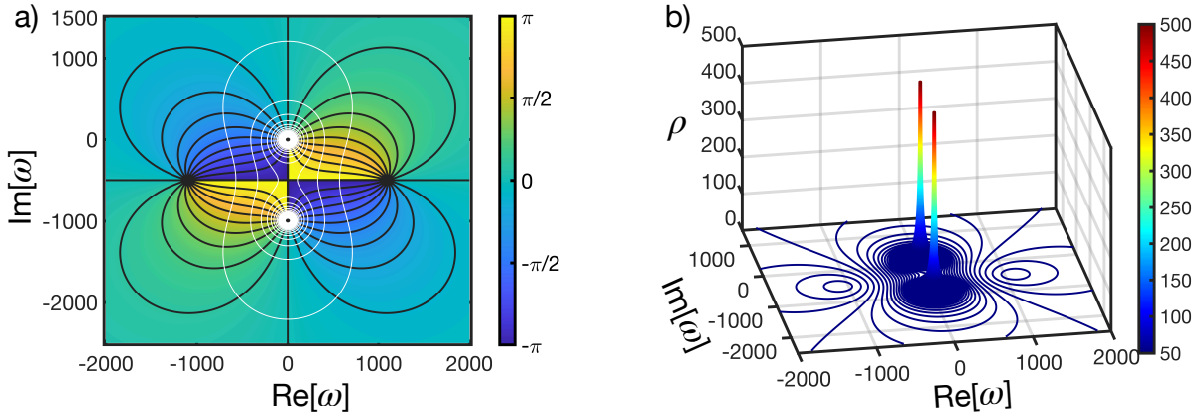

FIGURE 4.41 – Constante diélectrique du modèle de Drude pour le Al :ZnO avec a) Argument dans le plan complexe et le module (en blanc). b) Module de la constante diélectrique.

Si l'on applique les relations de Kramers-Kronig, dans le cas du modèle de Drude, en partant de la partie imaginaire de l'indice de réfraction k (courbe rouge présentée figure 4.42-b), on retrouve la partie réelle en cercles jaunes numériquement comparée à la partie réelle attendue en bleue. Notre premier constat est donc le suivant : cette méthode s'applique très bien à l'indice de réfraction dans le cas du modèle de Drude.

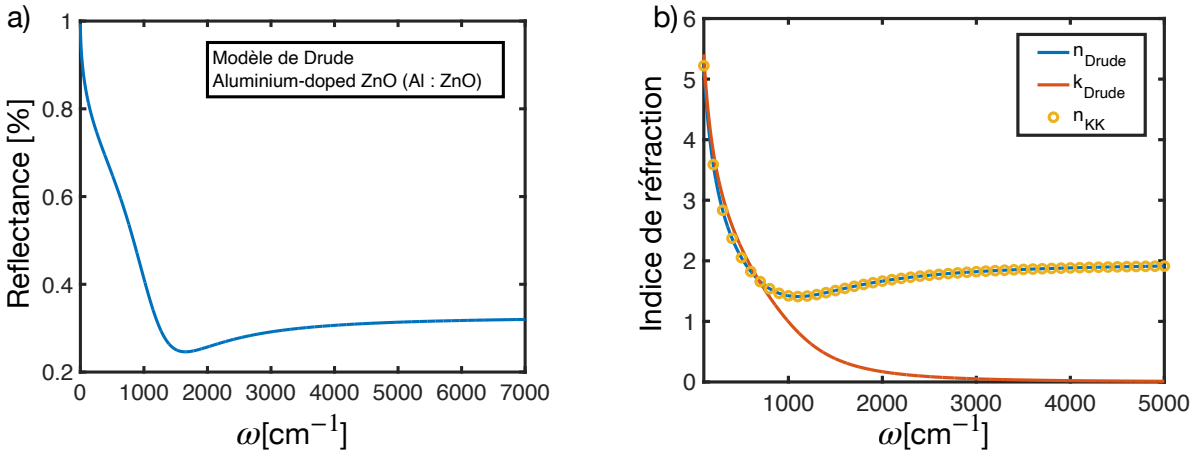

FIGURE 4.42 – a) Reflectance [%] calculée dans le cadre du modèle de Drude pour de l'Al :ZnO. b) Indice de réfraction de l'Al :ZnO partie réelle en bleu et imaginaire en rouge. La reconstruction de l'indice de réfraction (partie réelle) à partir de la partie imaginaire par Kramers-Kronig est présentée en cercles jaunes.

Désormais, nous allons nous intéresser à une autre grandeur discutée précédemment : la phase $\theta(\omega)$ du coefficient de Fresnel qui est reliée à la reflectance $\mathrm{R}(\omega)$. On calcule un spectre de réflectance, à l'aide des coefficients de Fresnel, en utilisant la constante diélectrique du modèle de Drude pour le Al :ZnO présenté figure 4.42-a. Nous allons comparer les différentes équations énoncées précédemment pour la phase du coefficient de Fresnel.

Equation A

Cette équation dérive de la formule de Kramers-Kronig suivante :

$$b(\sigma) = \frac{-2\sigma}{\pi}\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{a(x)}{x^2-\sigma^2}dx \tag{4.17}$$

Dans le cas de l'équation A, la fonction est $\ln[\mathrm{r}(x)]$, avec $\mathrm{r}(x)$ le coefficient de Fresnel. Néanmoins, cette formulation est incorrecte puisque la fonction $\ln[\mathrm{r}(x)]$ ne satisfait pas toutes les hypothèses relatives à l'application des relations de Kramers-Kronig. En effet, elle ne tend pas vers 0 quand $x \longrightarrow \infty$. En conséquence, un terme persiste noté I_∞ (conséquence de l'intégration sur le demi cercle C_ρ) de telle sorte que le résultat exact s'écrit (avec I_∞ qui peut-être évalué) :

$$\theta(\sigma) = -\frac{\sigma}{\pi}\mathcal{P}\int_0^\infty \frac{\ln R(x)}{x^2-\sigma^2}dx + I_\infty \tag{4.18}$$

On trace sur la figure 4.43-a le résultat de l'implémentation de l'équation A, on remarque l'augmentation de l'erreur commise sur la reconstruction de la phase par Kramers-Kronig sur la figure 4.43-b avec l'augmentation de la fréquence, ce qui corrobore le constat précédent.

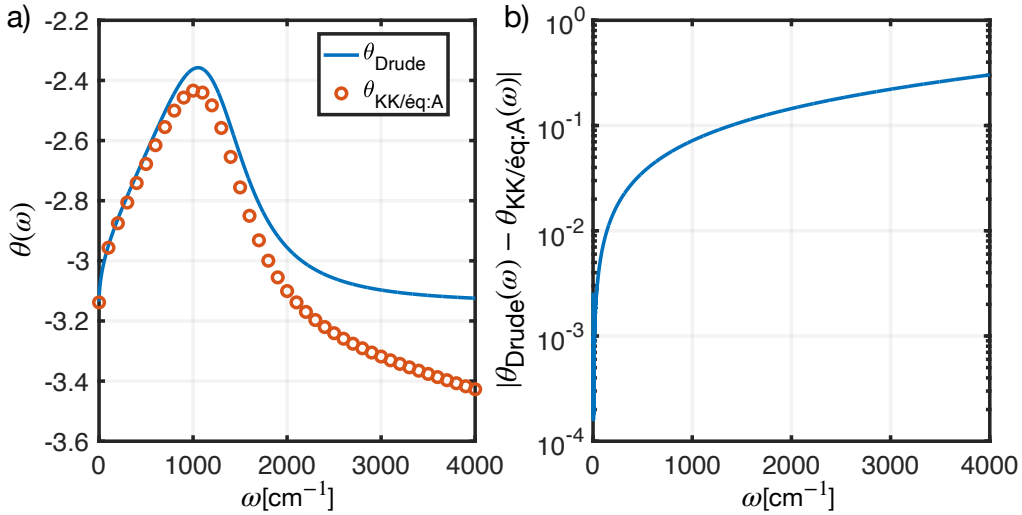

FIGURE 4.43 – a) Phase du coefficient de Fresnel dans le cas du modèle de Drude pour du Al :ZnO (courbe bleue) comparée à l'intégration numérique par la relation de Kramers-Kronig pour la phase équation A (cercles rouges). $\omega_{inf} = 1\ cm^{-1}$, $\omega_{sup} = 8000\ cm^{-1}$ et $\Delta\ \omega = 8000\ cm^{-1}$. b) Différence entre les deux courbes en valeur absolue.

L'équation A est alors incorrecte parce que la fonction ln[r(x)] ne tend pas vers 0 quand x tend vers l'infini.

Equation B et C

De façon à traiter le terme I_∞, il a été proposé [238] de considérer la différence entre la phase calculée à une fréquence σ et σ_1 :

$$\theta(\sigma) = -\frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\ln R(x)}{x-\sigma}dx + I_\infty \tag{4.19}$$

$$\theta(\sigma_1) = -\frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{\ln R(x)}{x-\sigma_1}dx + I_\infty \tag{4.20}$$

$$\theta(\sigma) - \theta(\sigma_1) = -\frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty}\ln R(x)\left(\frac{1}{x-\sigma} - \frac{1}{x-\sigma_1}\right)dx \tag{4.21}$$

Cette équation B donne l'équation C [237] dans le cas où σ_1=0 :

$$\theta(\sigma) - \theta(0) = -\frac{\sigma}{\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{+\infty}\frac{\ln R(x)}{x^2-\sigma^2}dx \tag{4.22}$$

Le terme $\theta(0) \neq 0$, et par exemple, dans le cas du modèle de Ishida, discuté dans le texte principal $\theta(0)$=-π. Une autre approche [239] propose de considérer la fonction ln[r(x)]/x à la place de ln[r(x)], avec r(x) le coefficient de Fresnel. Cette fonction présente un pôle en x=0, les relations de Kramers-Kronig ne peuvent pas être appliquées en l'état sans prendre en compte la contribution de ce pôle. En utilisant le théorème des résidus

(contour présenté figure 4.39), on peut calculer la contribution sur les trois demi-cercles $\mathcal{C}'_{\varepsilon}$, $\mathcal{C}_{\varepsilon}$, $\mathcal{C}_{\rho}$ et retrouver :

$$\theta(\sigma) - \theta(0) = -\frac{\sigma}{2\pi}\mathcal{P}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\ln R(x)}{x(x-\sigma)}dx \tag{4.23}$$

Ce résultat est à l'origine de l'équation D lorsque l'on intégre la fonction $\ln[r(x)]/x$ sur le contour figure 4.39, on retrouve alors que $I_{\infty} = \theta(0)$. Ceci est correct si l'on considère la fonction $\ln[r(x)]/x$ qui présente un pôle en x=0 et tend vers 0 sur le demi-cercle $\mathcal{C}_{\rho}$ (contrairement à $\ln[r(x)]$).

Equation D

La figure 4.44-a présente la comparaison entre la phase du coefficient de Fresnel attendue dans le cadre du modèle de Drude appliqué à l'Al :ZnO et celle calculée par la relation de Kramers-Kronig (KK) équation D. On trace la précision de cette reconstruction par KK sur la figure 4.44-b.

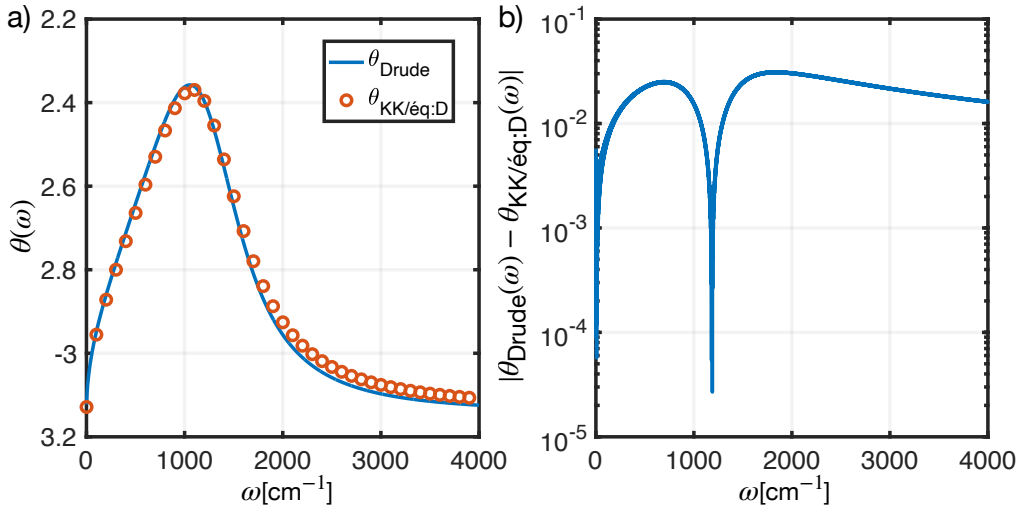

FIGURE 4.44 – a) Phase du coefficient de Fresnel dans le cas du modèle de Drude pour du Al :ZnO (courbe bleue) comparée à l'intégration numérique par la relation de Kramers-Kronig pour la phase équation D (cercles rouges). $\omega_{inf} = 1\ cm^{-1}$, $\omega_{sup} = 8000\ cm^{-1}$ et $\Delta\ \omega = 8000\ cm^{-1}$. b) Différence entre les deux courbes en valeur absolue.

Equation E

$$\theta(\sigma) = \theta(0) - \frac{1}{2\pi}\mathcal{P}\int_{0}^{\infty} \frac{d}{d\sigma}\ln[R(\sigma)]\ln\left|\frac{x+\sigma}{x-\sigma}\right| dx \tag{4.24}$$

La figure 4.45-a présente la comparaison entre la phase du coefficient de Fresnel attendue dans le cadre du modèle de Drude appliqué à l'Al :ZnO et celle calculée par

la relation de Kramers-Kronig (KK) équation E [236]. On trace la précision de cette reconstruction par KK sur la figure 4.45-b. Cette équation nous permet d'obtenir une très bonne précision, si ce n'est la meilleure de toutes les équations.

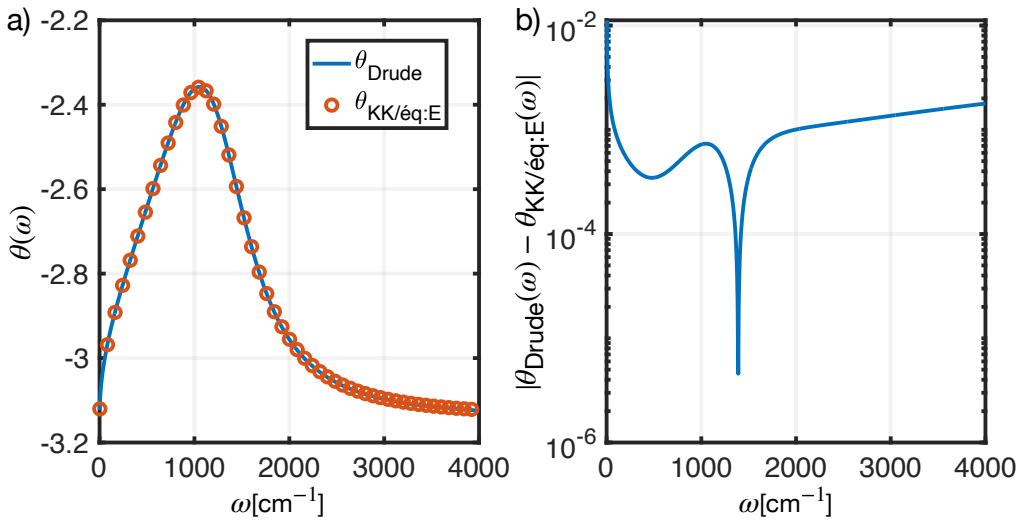

FIGURE 4.45 – a) Phase du coefficient de Fresnel dans le cas du modèle de Drude pour du Al :ZnO (courbe bleue) comparée à l'intégration numérique par la relation de Kramers-Kronig pour la phase équation E (cercles rouges). $\omega_{inf} = 1\ cm^{-1}$, $\omega_{sup} = 8000\ cm^{-1}$ et $\Delta\ \omega = 8000\ cm^{-1}$. b) Différence entre les deux courbes en valeur absolue.

Equation F

La figure 4.46-a présente la comparaison entre la phase du coefficient de Fresnel attendue dans le cadre du modèle de Drude appliqué à l'Al :ZnO et celle calculée par la relation de Kramers-Kronig (KK) équation F. On trace la précision de cette reconstruction par KK sur la figure 4.46-b. Dans la formule F, $r_a(x)$ est la valeur asymptotique du coefficient de Fresnel $r(x)$ quand x $\longrightarrow \infty$. On suppose que $r_a(x)$ est réel et ne change pas de signe dans $\mathbb{R}$. On en déduit que :

$$r_a(x) = \sqrt{R_a(x)}e^{i\theta_a} \tag{4.25}$$

$$\theta_a = 0 \text{ si } r_a(x) \geq 0 \tag{4.26}$$

$$\theta_a = \text{-}\pi \text{ si } r_a(x) < 0 \tag{4.27}$$

Dans le cas du modèle de Drude, la convergence se fait vers la valeur asymptotique :

$$r(x) = \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_\infty}}{1 + \sqrt{\varepsilon_\infty}} \tag{4.28}$$

Puisque que $\varepsilon_\infty > 1$, θ_a=-π.

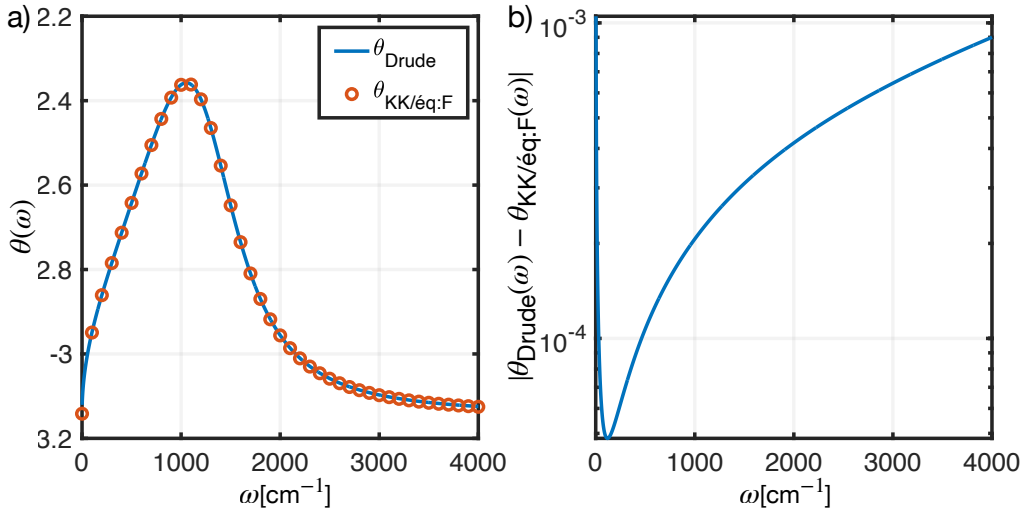

FIGURE 4.46 – a) Phase du coefficient de Fresnel dans le cas du modèle de Drude pour du Al :ZnO (courbe bleue) comparée à l'intégration numérique par la relation de Kramers-Kronig pour la phase équation F (cercles rouges). $\omega_{inf} = 1\ cm^{-1}$, $\omega_{sup} = 8000\ cm^{-1}$ et $\Delta\ \omega = 8000\ cm^{-1}$. b) Différence entre les deux courbes en valeur absolue.

Application de l'équation E au modèle de Lorentz

Nous allons voir un dernier exemple fondamental d'application de cette méthode non plus pour les métaux mais pour les matériaux diélectriques : le modèle de Lorentz. Le modèle de Lorentz décrit la réponse optique de matériaux diélectriques pour lesquels les propriétés optiques sont dominées par les réponses des phonons optiques. Il permet de modéliser les transitions interbandes (*cf* section 1.2.3), là ou le modèle de Drude décrit les transitions intrabandes. Si uniquement deux modes de phonons optiques contribuent aux propriétés optiques, la constante diélectrique peut être modélisée, avec ω_L et ω_T respectivement les modes longitudinaux et transversaux de phonons optiques :

$$\varepsilon_L(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}\right) \tag{4.29}$$

Afin d'étudier la précision de la reconstruction des données optiques dans le cadre du modèle de Lorentz, on choisit un matériau connu : le SiC. Soient les paramètres du SiC [324] : ω_L=969 cm^{-1}, ω_T=793 cm^{-1}, γ=4.76 cm^{-1} et ε_∞=6.7. La constante diélectrique pour le SiC est tracée dans le plan complexe sur la figure 4.47. Elle présente deux pôles en ω=i$\frac{\gamma}{2} - \omega_T \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{4\omega_L^2}}$ et ω=i$\frac{\gamma}{2} + \omega_T \sqrt{1 - \frac{\gamma^2}{4\omega_L^2}}$.

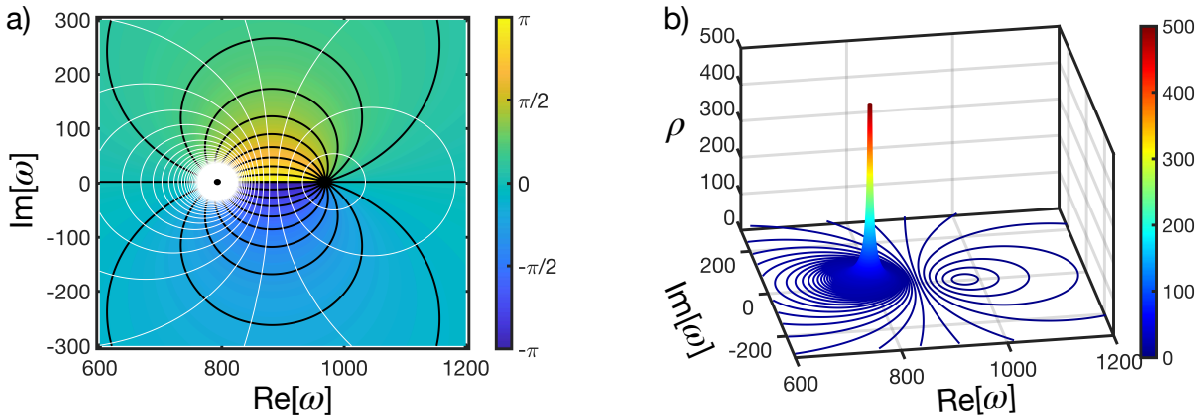

FIGURE 4.47 – Constante diélectrique du modèle de Lorentz pour le SiC avec a) Argument dans le plan complexe et le module (en blanc). b) Module de la constante diélectrique.

La reconstruction numérique de la partie réelle n à partir de la partie imaginaire k pour ce modèle est présentée sur la figure 4.48-b. La figure 4.48-a montre la réflectance calculée à l'aide des coefficients de Fresnel dans le but d'extraire la phase $\theta(\omega)$.

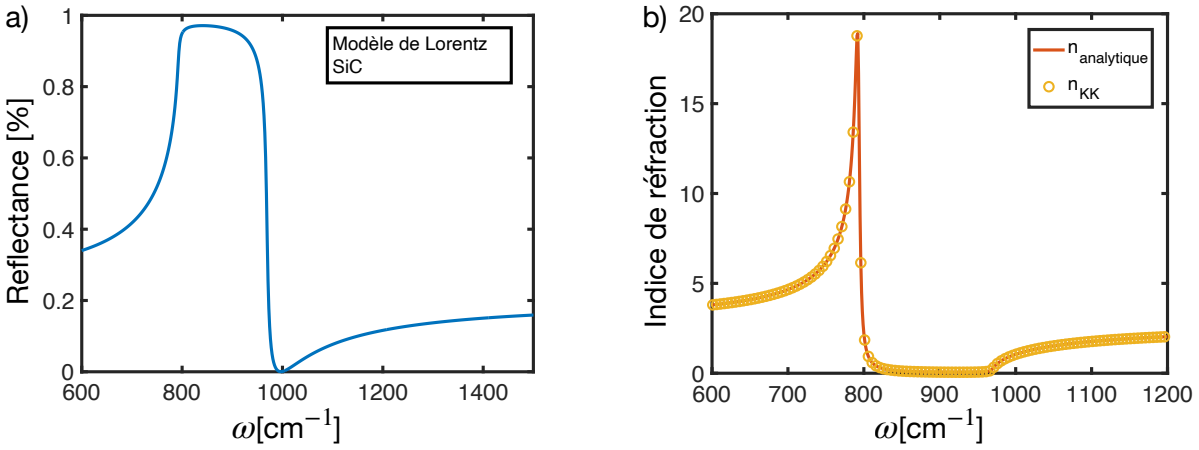

FIGURE 4.48 – a) Réflectance [%] calculée dans le cadre du modèle de Lorentz pour du SiC. b) Indice de réfraction du SiC partie réelle en rouge. Reconstruction de l'indice de réfraction (partie réelle) à partir de la partie imaginaire (en cercles jaunes).

Enfin, on présente sur la figure 4.49-a le résultat de l'intégration numérique (la phase $\theta(\omega)$ du spectre de réflectance avec la relation de Kramers-Kronig (équation E (3.74)).

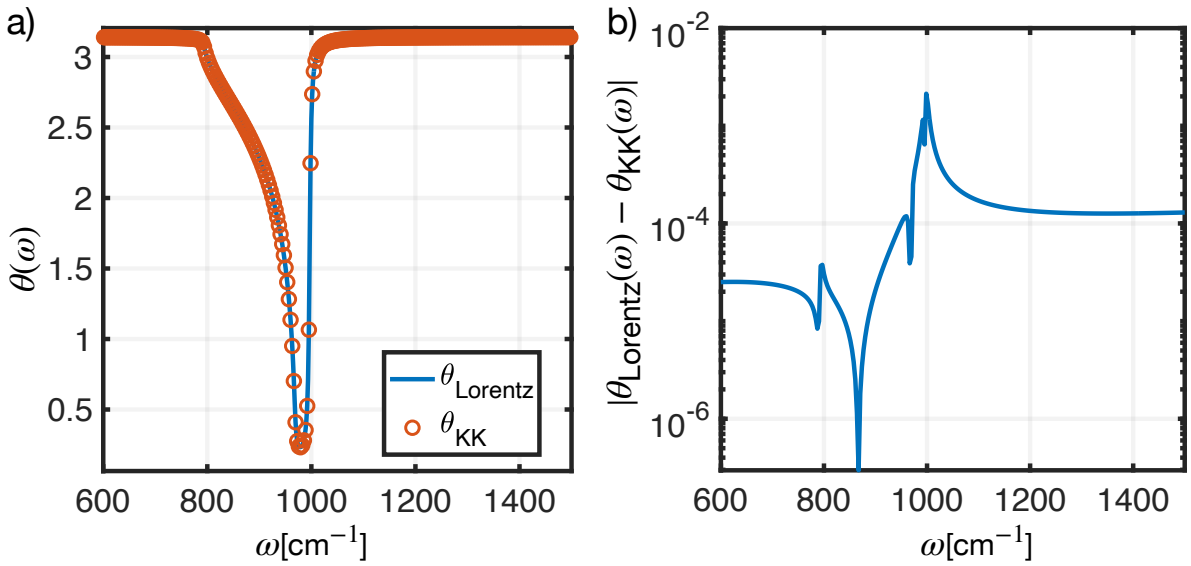

FIGURE 4.49 – a) Phase du coefficient de Fresnel intégrée numériquement dans le cas du modèle de Lorentz pour du SiC. ω_{inf}=0 cm^{-1}, ω_{sup}=8000 cm^{-1} et Δ ω=5000 cm^{-1}. b) Différence entre les deux courbes en valeur absolue.



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER