



École Doctorale de Physique et Chimie-Physique (ED182)
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (UMR7504)

Thèse

présentée par

Bertrand Kei YUMA

soutenue le : **22 mars 2013**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline : **Nanophysique**

Étude de la dynamique des états excités dans les nanotubes de carbone mono-paroi

THÈSE dirigée par :

M. Pierre GILLIOT

Directeur de recherche, CNRS

RAPPORTEURS :

M. Kuntheak KHENG

Professeur, Université de Grenoble

M. Christophe VOISIN

Professeur, Université Paris Diderot

AUTRE MEMBRE DU JURY :

M. Stefan HAACKE

Professeur, Université de Strasbourg

À mon père, ma mère, Olivier et Maxime YUMA

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à chaleureusement remercier tous les membres de mon jury, Kuntheak Kheng, Christophe Voisin, Stefan Haacke et Brahim Lounis pour avoir accepté de juger le travail réalisé durant cette thèse.

Je voudrais remercier mon directeur de thèse, Pierre Gilliot qui m'a, pour commencer, fait l'honneur de m'accepter au sein de son groupe afin de réaliser ma thèse. Sa disponibilité et son encadrement m'ont vraiment permis de progresser dans le domaine passionnant des semiconducteurs. Je voudrais aussi le remercier pour tous les moments sympathiques que nous avons passés ensemble, notamment pendant les conférences.

Je suis également reconnaissant à Bernd Hönerlage dont la patience et l'écoute n'ont d'égal que sa connaissance de la physique. La vision qu'il en a, aux travers des symétries, est vraiment belle et je tiens à le remercier de m'y avoir initié.

Je crois qu'il serait difficile de trouver le bon mot pour remercier Stéphane Berciaud pour son implication dans ma thèse. J'ai d'une part énormément appris sur le plan scientifique en sa présence, autant du point de vue de la rigueur expérimentale que de celui de la précision au moment du traitement des données. D'autre part, j'ai vraiment apprécié nos discussions lors des longues attentes de résultats en salle de manip.

Je remercie Matthieu Gallart pour sa gentillesse et son sens de l'humour qui m'ont parfois (souvent) remonté le moral. L'efficacité avec laquelle il pratique les expériences et ses qualités rédactionnelles sont des exemples pour moi.

Un grand merci à Marc Ziegler sans qui, je n'aurais jamais pu commencer les manip. Je le remercie d'avoir passé tant de temps, à défaut d'avancer sur ses propres manip, pour venir m'aider et m'expliquer les rudiments d'optique non-linéaires. J'ai été vraiment heureux d'apprendre la naissance du petit Kilian !

Si on parle du temps passé à m'expliquer l'alpha et l'oméga des expériences d'optique, je ne saurai jamais assez remercier Olivier Crégut. Sa pédagogie et son savoir-faire m'ont toujours

permis d'avancer et de ne pas rester bloqué pendant les expériences.

Je remercie Brahim Lounis, Laurent Cognet et Silvia Santos du CPMOH à Bordeaux pour les nombreuses discussions que nous avons eues concernant les nanotubes. Leur savoir-faire et leur regard parfois critique ont souvent fait avancé la problématique de ma thèse.

Je remercie Bruce Weisman et Sonab Gosh pour les échantillons de nanotubes de grande qualité sans lesquels nous n'aurions jamais pu commencer les manips.

De manière plus ludique, j'ai énormément apprécié travailler en présence des autres doctorants du labo, Patricia Tournon-Touceda, Yannick Hinschberger, Alexandre Cheminal et François Federspiel pour avoir partagé le même couloir dans une ambiance chaleureuse et amicale, Manuel Gruber, Marc Lenertz, Raolison Zo, Julien Kiener et Thomas Roland pour les moments incroyables passés à Séoul.

Je voudrais dire un mot supplémentaire pour Thomas Roland. Je le remercie de sa grande disponibilité et sa gentillesse dont il a toujours fait preuve à mon égard depuis le stage de M2. Je serai toujours présent pour boire les bonnes bières que tu ramènes de Arras !

Je remercie également Déborah Persuy, ma chère co-thésarde ! Ses qualités humaines et, on peut le dire, managériales, m'ont toujours impressionnées. J'espère que tu réussiras ta thèse comme tu le mérites.

Je suis infiniment reconnaissant à Thomas Gelot et Yana Gurimskaia sa femme. Vous m'avez tant de fois préparé à dîner que je me sens un peu honteux. Thomas, ta personnalité et ta force de caractère ont plus d'une fois été une grande source d'inspiration. J'espère que l'amitié commencée continuera au-delà des murs de l'IPCMS.

Je remercie de tout cœur Jean Besbas qui est devenu un ami plus (bien plus) que seulement un collègue. Je te remercie d'avoir partagé tous ces moments avec moi, que ce soit en salle de manip ou dans un bar à trois heures du matin. Ta vision de la physique et ton mental de Karatéka méritent toute l'admiration que j'ai pour toi.

Je remercie Erika Cortes qui a, de près ou de loin, subi ma thèse, surtout pendant la rédaction. Merci pour ta patience et toutes les fois où tu m'as remonté le moral. J'espère pouvoir te rendre la pareille lorsque tu seras en master.

Enfin, je remercie de tout mon cœur ma famille qui m'a permis d'arriver au point où j'en

suis aujourd'hui.

Table des matières

1 Les nanotubes de carbone : états électroniques et propriétés optiques	5
1.1 Introduction	5
1.2 Propriétés physiques des nanotubes de carbone	5
1.2.1 Hybridation d'orbitale sp^2	6
1.2.2 Paramètres géométriques	7
1.2.2.a Espace réel : graphène, nanotube	7
1.2.2.b Graphène dans l'espace réciproque	10
1.2.2.c Nanotube dans l'espace réciproque	10
1.2.3 Dispersion électronique et densité d'état des nanotubes de carbone	11
1.2.3.a Tracé de la dispersion électronique et de la densité d'état des nanotubes	11
1.2.3.b Nanotubes semiconducteur ou métallique	14
1.2.4 Effet de la déformation trigonale	17
1.3 Limites du modèle	19
1.3.1 Les problèmes dits du ratio et du blue-shift	20
1.3.2 Vers un modèle excitonique	21
1.4 Propriétés optiques des nanotubes de carbone mono-paroi semiconducteur	21
1.4.1 Les différents types d'exciton	22
1.4.1.a Équation de Bethe-Salpeter	22
1.4.1.b Vecteur d'onde du centre de masse	25
1.4.1.c Spin de l'exciton	28
1.4.1.d Bilan	28
1.4.2 Modèle hydrogénoïde de l'exciton	30
1.4.3 Énergie de liaison de l'exciton	30
1.5 Etats liés d'excitons	31

1.5.1	Biexciton	31
1.5.1.a	Techniques d'observation d'un biexciton	32
1.5.1.b	Influence de la dimensionnalité sur l'énergie de liaison	36
1.5.2	Exciton chargé : trion	37
1.5.2.a	Le trion dans les nanotubes de carbone	38
1.6	Conclusion	40
2	Dispositifs expérimentaux	43
2.1	Expérience pompe-sonde	43
2.1.1	Matériel utilisé	43
2.1.1.a	Sources laser	43
2.1.1.b	Laser de pompe	44
2.1.1.c	Oscillateur titane:saphir	45
2.1.1.d	Amplificateur régénératif	45
2.1.1.e	Amplificateur paramétrique optique - OPA	45
2.1.1.f	Cristal de saphir	46
2.1.2	Mise en forme des impulsions	47
2.1.2.a	Compresseur à prisme	47
2.1.3	Détection	47
2.1.3.a	Le spectromètre	47
2.1.3.b	La barrette de photodiodes - InGaAs	48
2.1.4	Expérience	48
2.1.4.a	Principe de la manipulation	48
2.1.4.b	Mise en place expérimentale	48
2.1.5	Transmission différentielle $\Delta T/T$	51
2.2	Échantillons	55
2.2.1	Méthodes de synthèse de nanotubes de carbone	55
2.2.1.a	Méthode de synthèse HiPco	55
2.2.1.b	Autres méthodes de synthèse	55
2.2.2	Méthode de tri par "Nonlinear Density gradient ultracentrifugation"	56
3	Résultats expérimentaux : dynamique des excitons et des charges	59
3.1	Présentation des spectres de transmission différentielle	59
3.1.1	Identification des différentes contributions	61

3.1.1.a	Signaux excitoniques	62
3.1.1.b	Signal trionique	63
3.1.1.c	Signal de transition vers un état à deux excitons liés.	70
3.2	Dynamique des différentes contributions	74
3.2.1	Traitement des données	74
3.2.1.a	Ajustement des spectres de transmission différentielle	74
3.2.1.b	Tracé des courbes transitoires à une énergie donnée.	75
3.2.2	Mode de relaxation de la population d'exciton : annihilation exciton-exciton 76	
3.2.2.a	Rendement quantique des nanotubes de carbone	77
3.2.2.b	L'annihilation exciton-exciton	77
3.2.2.c	Équation différentielle décrivant la dynamique de relaxation de l'exciton	82
3.2.2.d	Évaluation du nombre d'excitons photocréés	86
3.2.2.e	Discussion sur le modèle de relaxation excitonique	92
3.2.3	Transition vers l'état trionique, création d'une charge libre dans le nanotube 93	
3.2.3.a	Comparaison entre pompage sur les transitions S_{11} et S_{22}	94
3.2.3.b	Relaxation de la population d'excitons : génération de charges libres dans le nanotube	95
3.2.3.c	Étude de la création de charges dans les nanotubes	97
3.2.3.d	Étude du gaz de porteur	100
3.2.3.e	Relaxation des charges libres	102
3.2.3.f	Bilan	104
3.2.4	Transition vers un état lié à deux excitons	105
3.2.4.a	Comparaison entre pompage sur les transitions S_{11} et S_{22}	105
3.2.4.b	Modèle de formation proposé	106
3.2.4.c	Discussion	107
3.2.4.d	Bilan	109
3.3	Conclusion	109

Introduction

Les nanotubes de carbone sont des allotropes du carbone appartenant à la famille des fullérenes. Ils forment un système physique de forme cylindrique constitué d'atomes de carbone qui s'organisent le long du nanotube en réseau hexagonal ou nid d'abeille. On considère généralement qu'ils ont été découverts en 1991 par Sumio Iijima [1]. Une autre équipe a quelques mois plus tard publié un article présentant la formation de nanotubes de carbone mono-feuillet [2]. En fait, ces deux articles marquent surtout le début de l'engouement scientifique pour les nanotubes de carbone. La véritable première observation pourrait en effet être antérieure [3][4].

Les nanotubes de carbone ont typiquement un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur de l'ordre du micromètre qui en font parmi les plus petits objets semiconducteurs connus mais surtout un exemple de système physique quasi-unidimensionnel.

Leurs propriétés physiques originales promettent de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'optoélectronique et les nanotechnologies.

Un nanotube de carbone présente une conductivité électrique plus importante que celle du silicium et jusqu'à dix fois supérieure à celle du cuivre [5]. Les nanotubes peuvent être alors utilisés en tant qu'électrodes de dispositifs électrochimiques, telles que des supercapacités. Ils sont aussi potentiellement intéressants pour les appareils à émission de champ et bien sûr en tant que systèmes électroniques de taille nanométrique tels que les nanofils par exemple [6]. La cryptographie quantique qui met en pratique les propriétés de la mécanique quantique pour transmettre des données de manière ultra-sécurisée trouve dans les nanotubes un candidat d'application possible. En effet, il a récemment été mis en évidence que ces derniers sont émetteurs de photons uniques à la température de l'hélium liquide [7]. Les cellules photovoltaïques présentent souvent le désavantage de perdre le surcroît d'énergie apporté par le photon solaire au profit des phonons ce qui contribue à baisser le rendement de celles-ci. Dans les nanotubes, un photon énergétique unique produit une cascade de paires électron-trou [8] ce qui est très important pour de futures applications dans le domaine photovoltaïque justement. Enfin, pour terminer cette

liste non-exhaustive des applications potentielles des nanotubes, on peut citer l'emploi de ces derniers comme capteurs. Les énergies de résonances optiques étant extrêmement sensibles à l'environnement [9], les nanotubes peuvent servir à estimer de nombreux paramètres physico-chimiques. Par exemple, les nanotubes peuvent permettre de déterminer la nature de certaines biomolécules qui, en s'adsorbant à la surface du nanotube, modifie l'environnement électrostatique et donc, l'énergie des résonances optiques [10]. L'utilisation de nanotubes pour mesurer des déformations de taille nanométrique constitue un autre exemple d'application assez originale [11]. Une utilisation pour les tests de sécurité du nouvel avion Boeing 787 qui est en partie constitué de fibre de carbone a ainsi été proposée.

Dans cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux propriétés optiques des nanotubes de carbone. Comme nous le verrons, les spectres de luminescence et d'absorption des nanotubes sont dominés par les excitons. Un exciton est une paire électron-trou liée par interaction coulombienne. À cause du confinement dans un espace unidimensionnel et de la réduction de l'écrantage des interactions coulombiennes, l'énergie de liaison des excitons admet la valeur de 1 eV pour un nanotube de diamètre de 1 nanomètre [12]. Les nanotubes sont donc des systèmes très intéressants aussi bien du point de vue fondamental que du point de vue des applications.

Contrairement aux nanocristaux de semiconducteur où les excitons sont naturellement délocalisés sur tout le cristal lorsque formés par interaction avec la lumière étant donné le confinement à zéro dimension, les nanotubes sont des systèmes étendus dans lesquels un exciton est formé par l'interaction coulombienne. Il est susceptible de se déplacer, de collisionner avec un autre. La nature même de l'exciton est différente dans les deux systèmes évoqués. Ainsi, dans le cas du nanocristal de semiconducteur, tous les atomes le composant vont participer de l'excitation tandis que dans le nanotube, on peut s'attendre à ce que l'exciton forme un paquet d'onde de taille finie et que seul un nombre fini de mailles soit impliquée dans l'excitation.

En outre, on peut facilement concevoir que deux régimes distincts vont exister dans les nanotubes. Le premier concernera une population d'excitons qui ne « se voient pas » alors que le second impliquera une population importante d'excitons pour laquelle de nouvelles interactions inter-excitons sont susceptibles de se mettre en place. À l'inverse, dans les nanocristaux, l'ajout successif d'excitons dans le système pourra conduire à la formation de molécules excitoniques.

Ainsi, nous nous sommes intéressés à la dynamique des états excités afin de mieux comprendre la nature des excitons à température ambiante. De plus, nous avons étudié le régime à grand nombre d'excitons dans le but de comprendre d'un point de vue fondamental les interactions à

plusieurs corps dans les nanotubes.

Le manuscrit s'organise suivant trois chapitres :

- Le premier chapitre, qui s'intitule simplement « **Les nanotubes de carbone : états électroniques et propriétés optiques** » a pour vocation d'introduire les propriétés physiques fondamentales des nanotubes. Il s'articule autour de deux parties.

La première traite des propriétés disons plutôt structurelles qui découlent des propriétés électroniques du graphène.

La seconde partie discute les propriétés optiques des nanotubes qui sont gouvernées par les excitons. Nous verrons les différents types d'excitons qui existent dans les nanotubes et leur mode de relaxation. Enfin, nous introduirons le concept de molécule excitonique, fondamental pour comprendre le corps de cette thèse.

- Le deuxième chapitre s'intitule « **Dispositifs expérimentaux** ». Cette thèse, en effet, qui est en grande partie expérimentale, a nécessité l'utilisation d'un bon nombre d'instruments que nous décrivons ici.

Nous présenterons aussi l'expérience utilisée pour l'étude des nanotubes, à savoir l'expérience pompe-sonde. Nous expliciterons la mise en place expérimentale et discuterons l'interprétation des observables expérimentales.

Enfin, nous présenterons les échantillons des nanotubes de carbone utilisés expérimentalement durant cette thèse. La méthode de fabrication, ainsi que le spectre d'absorption des échantillons seront exposés.

- Le dernier chapitre traite des « **Résultats expérimentaux : dynamique des excitons et des charges** ». Nous aboutissons à trois conclusions principales dans cette thèse. La première concerne l'exciton ; les deux autres traitent de complexes excitoniques.

Le chapitre est scindé en deux parties dans lesquelles nous présenterons ces trois résultats de deux points de vue différents.

La première partie repose sur l'analyse des spectres expérimentaux. Nous utiliserons la position en énergie des différentes contributions spectrales pour soutenir ou infirmer nos hypothèses.

La seconde partie analyse la dynamique des contributions identifiées précédemment pour décrire les processus de création des complexes.

Chapitre 1

Les nanotubes de carbone : états électroniques et propriétés optiques

1.1 Introduction

Ce chapitre se veut une introduction aux propriétés physiques des nanotubes de carbone et plus particulièrement à leurs propriétés optiques. Dans une première partie, on verra comment construire la densité d'état électronique des nanotubes à partir de celle du graphène. Cela ne permet pas de comprendre la forme des spectres d'absorption expérimentaux que présentent les nanotubes mais introduit le concept de famille qui est important quand on veut montrer qu'un effet observé sur un nanotube est intrinsèque et ne vient pas par exemple de défauts. De plus, la majorité des propriétés physiques se comprend bien à partir de cette théorie. Dans une seconde partie, on introduira le concept d'exciton qui explique la position énergétique des pics observables dans les spectres d'absorption ainsi que la forme de ces derniers. On conclura le chapitre en exposant les états liés à plus de deux particules susceptibles de se former dans les nanotubes, à savoir, trion et biexciton¹. Ces derniers seront au cœur de l'étude du chapitre 3.

1.2 Propriétés physiques des nanotubes de carbone

Pour établir les propriétés physiques des nanotubes de carbone, il convient de tout d'abord examiner celles d'une feuille de graphène. En effet un nanotube peut être vu comme l'enroulement de cette dernière sur elle-même. Il paraît donc naturel que les propriétés physiques des nanotubes découlent de celles du graphène. Cette vision est bien-sûr valable seulement pour

1. Pour une définition de ces termes, voir la partie 1.5

la compréhension de la physique des nanotubes et non pour leur synthèse. Dans la réalité, les nanotubes sont formés *in situ* grâce à un catalyseur métallique à partir duquel le nanotube croît. Les différents procédés de fabrication des nanotubes seront exposés dans le chapitre 2.

Cette partie se consacre à l'établissement de la densité d'états des nanotubes. On commencera par étudier le graphène dont nous utiliserons la dispersion électronique pour construire celle des nanotubes. Nous considérerons ici, pour décrire les électrons, le cas d'une particule libre sans interaction ce qui permet déjà de décrire une partie de la physique des nanotubes. On complètera ce modèle par ajout des interactions électron-trou et électron-électron dans la partie suivante traitant des excitons. Le point important du chapitre réside dans le fait que l'enroulement de la feuille de graphène détermine certaines propriétés physiques importantes du nanotube [13][14].

1.2.1 Hybridation d'orbitale sp^2

L'atome de carbone possède six électrons qui s'organisent dans une configuration $1s^2 2s^2 2p^2$. Les deux électrons $1s$ sont appelés électrons de cœur car fortement liés au noyau. Il reste alors quatre électrons de valence qui sont susceptibles de former des liaisons covalentes comme dans le cas des molécules organiques. On note ces électrons de valence $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. En raison de la faible différence d'énergie entre les électrons $2s$ et $2p$, ces quatre orbitales peuvent facilement se mélanger. Ce phénomène s'appelle hybridation d'orbitales atomiques et est à l'origine des nombreux allotropes du carbone existants. Le graphène est un allotrope de type sp^2 ce qui signifie que l'orbitale $2s$ se mélange avec deux orbitales $2p$; $2p_x$ et $2p_y$ par exemple. Cela permet de former trois orbitales notées sp_a^2 , sp_b^2 et sp_c^2 qui constituent trois liaisons covalentes de type σ . La figure 1.1 présente schématiquement les 3 orbitales hybridées dans le cas du graphène. Dans le repère (x, y) défini, les trois orbitales ont pour directions $(-1, 0, 0)$, $(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ et $(-\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2}, 0)$. En outre, ces dernières sont séparées par un angle de 120 degrés.

Cela permet d'écrire :

$$\begin{aligned} |sp_a^2\rangle &= C_1|2s\rangle - \sqrt{1 - C_1^2}|2p_x\rangle \\ |sp_b^2\rangle &= C_2|2s\rangle + \sqrt{1 - C_2^2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right) \\ |sp_c^2\rangle &= C_3|2s\rangle - \sqrt{1 - C_3^2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right) \end{aligned} \quad (1.1)$$

Étant donné que le graphène n'est composé que d'atomes de carbone, les coefficients C_i sont tous égaux, il vient donc :

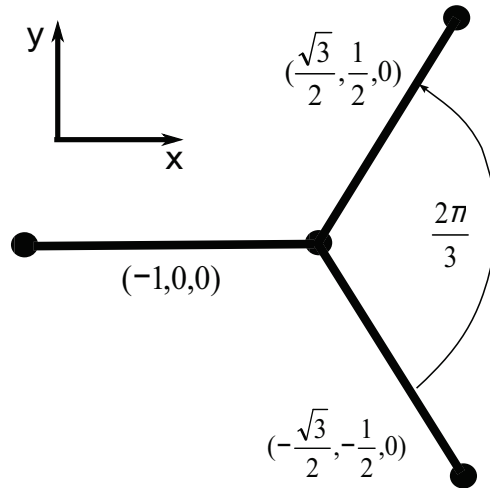


FIGURE 1.1 – Représentation des orbitales liantes σ pour le graphène issues d’une hybridation des orbitales $2s$ et $2p$ des atomes de carbone.

$$\begin{aligned}
 |sp_a^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_x\rangle \\
 |sp_b^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_y\rangle \\
 |sp_c^2\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|2p_x\rangle + \frac{1}{\sqrt{6}}|2p_y\rangle
 \end{aligned}
 \tag{1.2}$$

La quatrième orbitale, $2p_z$ forme une orbitale non-liante mais qui peut, dans le cas du graphite par exemple, former une liaison de type π . Pour cela on nomme les électrons associés, électrons π . Enfin, il faut remarquer que les atomes de carbone représentés dans la figure 1.1 se répartissent en deux sous réseaux notés A et B symétriques l’un de l’autre par réflexion.

1.2.2 Paramètres géométriques

1.2.2.a Espace réel : graphène, nanotube

Le graphène est une couche mono-atomique composée d’atomes de carbone qui s’organisent en un réseau hexagonal ou en « nid d’abeille ». La figure 1.2 présente l’espace réel associé au graphène.

Les vecteurs de base sont notés \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et relient deux atomes du même sous réseau A ou B. Ils définissent la maille élémentaire réelle du graphène. La distance entre deux atomes de

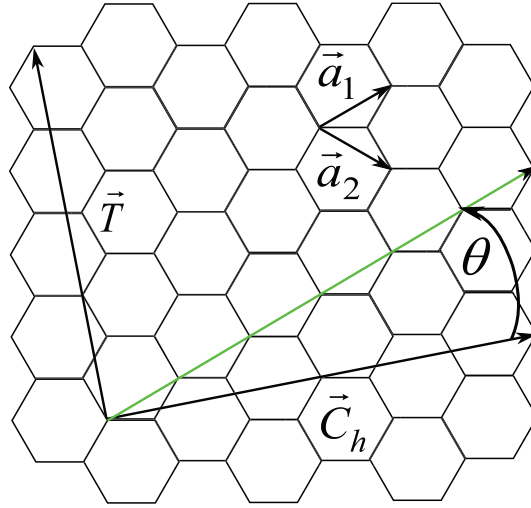


FIGURE 1.2 – Espace réel du graphène défini par les vecteurs de base \vec{a}_1 et \vec{a}_2 . Le vecteur \vec{C}_h est appelé vecteur de chiralité et le vecteur \vec{T} , vecteur de translation. θ représente l'angle entre la direction donnée par \vec{C}_h et la direction donnée par \vec{a}_1 .

carbone est notée a_{C-C} et vaut 1.44 Å.

Vecteur de chiralité : \vec{C}_h

Le vecteur \vec{C}_h qu'on nomme vecteur de chiralité relie deux atomes de carbone de la feuille de graphène qui seront superposés lors de l'enroulement pour former le nanotube. Ainsi, il est associé à la circonférence du tube. Il se définit par deux nombres entiers (n, m) qui sont donnés par :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.3)$$

Le couple d'entiers notés (n, m) se dit plus couramment chiralité du nanotube. Lorsque $n = m$, on parle de nanotube « fauteuil » ou « armchair » en anglais. Lorsque $n > m$, on parle de nanotube chiral et dans le cas particulier d'un nanotube chiral où $m = 0$, on parle de nanotube « zigzag ».

Pour calculer le rayon d'un nanotube et son angle de chiralité θ , la seule connaissance des indices (n, m) est nécessaire. Ainsi si d_t est le rayon :

$$d_t = \frac{L}{\pi} \text{ avec } L = |\vec{C}_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.4)$$

Pour θ , on a :

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{C}_h \cdot \vec{a}_1}{a_1 C_h} = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1.5)$$

D'après l'équation 1.5, l'angle chiral des nanotubes, θ , varie de 0° pour les nanotubes zigzag (où $m=0$) à 30° pour les nanotubes « armchair » (où $n = m$). Les nanotubes chiraux admettent un angle de chiralité qui varie entre ces deux valeurs.

Vecteur de translation : \vec{T}

Le vecteur \vec{T} se nomme vecteur de translation. Il est défini comme étant perpendiculaire au vecteur de chiralité \vec{C}_h et sa longueur est obtenue en le prolongeant jusqu'à relier deux nœuds du même réseau. Il est donné en fonction des vecteurs de base par :

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

avec

$$\begin{aligned} t_1 &= \frac{2m+n}{d_r} \\ t_2 &= -\frac{2n+m}{d_r} \end{aligned} \quad (1.6)$$

d_r étant le plus grand commun diviseur de $2m + n$ et $2n + m$.

Enfin, le nombre N de cellules (hexagones) contenues sur la surface définie par les vecteurs \vec{C}_h et \vec{T} est donnée par :

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2L^2}{a^2 d_r} \quad (1.7)$$

Le tableau 1.3 donne les caractéristiques géométriques des nanotubes (6,5) étudiés durant cette thèse.

Paramètres	Valeurs
\vec{C}_h	$6\vec{a}_1 + 5\vec{a}_2$
d_t	7.57\AA
θ	27°
t_1	17
t_2	16
N	182

FIGURE 1.3 – Paramètres géométriques des nanotubes (6,5)

1.2.2.b Graphène dans l'espace réciproque

La structure des nanotubes dans l'espace réciproque est obtenue également à partir de celle du graphène. Les vecteurs de l'espace réciproque associés aux vecteurs réels \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont notés \vec{b}_1 et \vec{b}_2 . Ils se calculent de la manière suivante :

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_i = 2\pi \quad (1.8)$$

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 0 \text{ pour } i \neq j \quad (1.9)$$

On obtient alors dans la base (x, y) :

$$\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 1 \end{pmatrix} \frac{2\pi}{a} \quad (1.10)$$

$$\vec{b}_2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ -1 \end{pmatrix} \frac{2\pi}{a} \quad (1.11)$$

Ainsi, on obtient de nouveau une maille hexagonale qui a subi une rotation de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à celle de l'espace réel. La distance entre deux nœuds du réseau vaut $\frac{4\pi}{3a}$.

1.2.2.c Nanotube dans l'espace réciproque

Les vecteurs de l'espace réciproque associés respectivement aux vecteurs \vec{C}_h et \vec{T} sont notés \vec{K}_1 et \vec{K}_2 . Ils se calculent de la manière suivante :

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{C}_h = 2\pi$$

$$\vec{K}_1 \cdot \vec{T} = 0$$

$$\vec{K}_2 \cdot \vec{C}_h = 0$$

$$\vec{K}_2 \cdot \vec{T} = 2\pi$$

Il vient :

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2\vec{b}_1 + t_1\vec{b}_2) \quad (1.12)$$

$$\vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m\vec{b}_1 - n\vec{b}_2) \quad (1.13)$$

Pour obtenir la dispersion électronique d'un nanotube de carbone d'indice (n,m) donné, on peut utiliser l'approximation dite de repli de zone ou *zone folding* en anglais. Cela consiste à approximer la dispersion d'un nanotube en partant de celle du graphène. La structure d'un nanotube dans l'espace réciproque est alors obtenue en faisant une coupe dans la dispersion électronique du graphène. La manière dont sont effectuées ces coupes est déterminée par les paramètres géométriques du nanotube. Le nanotube est un système quasi-unidimensionnel. Ainsi, dans la direction donnée par \vec{K}_1 dans l'espace réciproque, associée à la circonférence du tube, les états seront quantifiés. Celle donnée par \vec{K}_2 dans l'espace réciproque, associée à la longueur du nanotube montrent des états qui varient continûment dans la première zone de Brillouin. Finalement, on obtient N lignes qui correspondent aux N cellules contenues dans la surface définie par les vecteurs \vec{C}_h et \vec{T} (équation (1.7)). Ces dernières sont repérables par le vecteur :

$$k \frac{\vec{K}_2}{K_2} + \mu \vec{K}_1 \quad (1.14)$$

où $\mu = 1, \dots, N$ and $k = [-\frac{\pi}{T}; \frac{\pi}{T}]$.

La figure 1.7 présente schématiquement l'espace réciproque du graphène et montre surtout la direction des vecteurs \vec{K}_1 et \vec{K}_2 par rapport aux *lignes de coupe*.

1.2.3 Dispersion électronique et densité d'état des nanotubes de carbone

Dans cette partie, la dispersion des électrons π va être traitée. Comme il a été vu dans la partie précédente, cette dispersion est obtenue en faisant des coupes dans la dispersion des états du graphène. La méthode des liaisons fortes qui est utilisée pour déterminer cette dernière est une technique ne prenant en compte qu'une seule particule sans interaction. Ainsi, comme on le verra par la suite, cela ne permet pas de décrire les transitions optiques observées dans les nanotubes. Néanmoins, outre le calcul de la densité d'état électronique à une particule présenté ci-après, cela permet de mettre en évidence un effet bien connu dans les nanotubes qui est celui de la déformation trigonale (*trigonal warping*).

1.2.3.a Tracé de la dispersion électronique et de la densité d'état des nanotubes

Pour obtenir la dispersion électronique du graphène [15][16], on utilise la méthode des liaisons fortes sur la base des deux atomes de carbone de la maille du graphène, A et B qui consiste à

résoudre l'équation séculaire :

$$\det(H - ES) = 0 \quad (1.15)$$

où H est la matrice des intégrales de transfert et S la matrice des intégrales de recouvrement. Ces dernières se calculent de la manière suivante :

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \langle \phi_j | H | \phi_{j'} \rangle \quad (1.16)$$

$$S_{jj'}(\vec{k}) = \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle \quad (1.17)$$

où $j(j')$ varie de 1 à N . ϕ représente l'orbitale atomique d'un atome de carbone. En calculant les intégrales de transfert et de recouvrement dans le cas d'atome plus proche voisin, l'équation (1.15) donne [17][13] :

$$E_g^\pm(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\vec{k})}{1 \mp s \omega(\vec{k})} \quad (1.18)$$

où ε_{2p} est l'énergie de l'orbitale atomique $2p$, le signe $+$ répère l'énergie des électrons liants π alors que le signe $-$ se rapporte à l'énergie des électrons anti-liants π^* . γ_0 est l'énergie d'interaction entre deux atomes de carbone voisins. Le paramètre s représente l'asymétrie entre la dispersion de la bande de conduction et de valence. Enfin, la fonction $\omega(\vec{k})$ est donnée par :

$$\omega(\vec{k}) = 2\sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}$$

L'expression (1.18) est tracée en fonction de \vec{k} sur la figure 1.4. Au voisinage des points où la bande de conduction et la bande de valence se rejoignent (point K et K'), les deux bandes sont symétriques et linéaires. Lorsque l'énergie augmente, la linéarité ainsi que la symétrie des bandes sont perdues. C'est cet effet qui porte le nom de déformation trigonale.

La figure 1.5 représente la première zone de Brillouin (PZB) du graphène. On note Γ le centre de la PZB, K et K' deux points inéquivalents de la PZB reliés par symétrie d'inversion du temps [18]. M est le point milieu entre K et K'. Enfin, les lignes bleues sont les « lignes de coupe » évoquées dans la section précédente qui donnent la dispersion des nanotubes. On obtient donc N sous-bandes pour les nanotubes à partir de chaque bande (de conduction ou de valence) du graphène. Ces lignes sont représentées dans l'intervalle $[-\frac{\pi}{T}; \frac{\pi}{T}]$ sur la figure 1.6 - (a). Pour le calcul de la densité d'état correspondante, l'équation suivante [13] est utilisée :

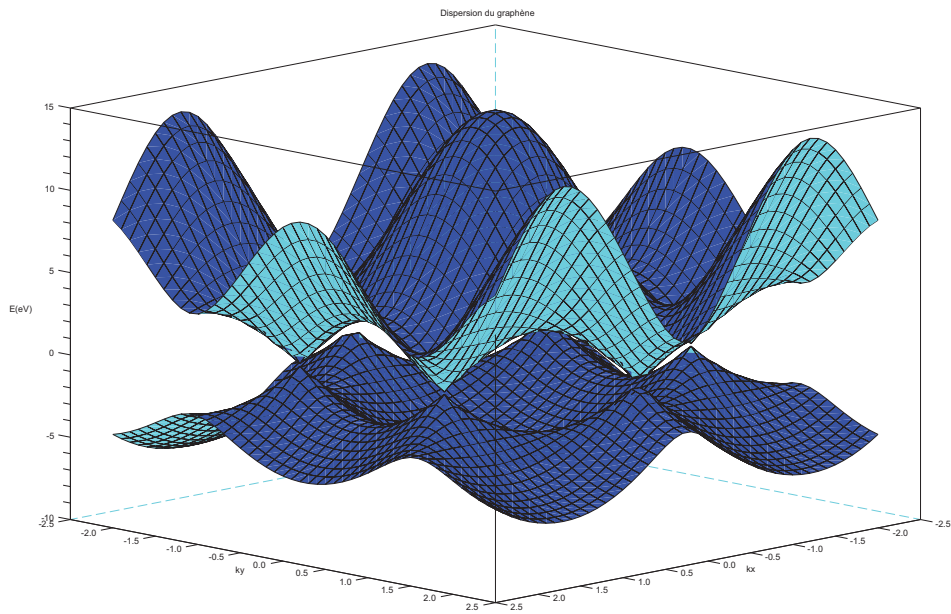


FIGURE 1.4 – Dispersion électronique du graphène tracée avec Scilab. On observe qu'aux points K et K', la bande de valence et la bande conduction se rejoignent.

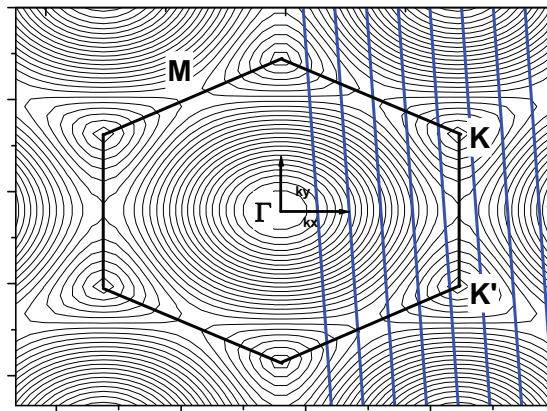


FIGURE 1.5 – Graphène dans l'espace réciproque. Les points K, K' M et Γ sont indiqués sur la figure. Les lignes bleues représentent les lignes de coupe qui donnent la dispersion électronique du nanotube d'indices chiraux (6,5).

$$D(E) = \frac{2}{N} \sum_{\mu=1}^N \int \frac{1}{\left| \frac{dE_{\mu}(k)}{dk} \right|} \delta(E_{\mu}(k) - E) dk \quad (1.19)$$

La figure 1.6 - (b) présente la densité d'état obtenue à partir de l'équation 1.19. Cette densité d'état présente une série de pics appelés singularités de Van-Hove caractéristiques de systèmes uni-dimensionnels.

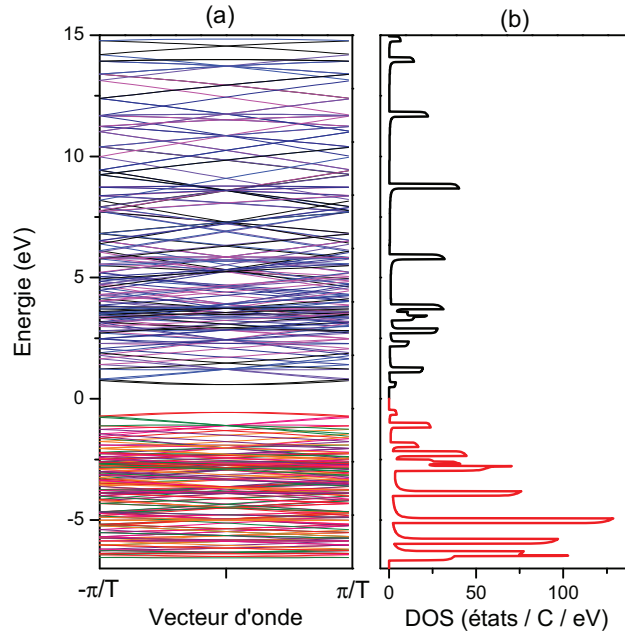


FIGURE 1.6 – (a) Dispersion électronique des nanotubes (6,5) représentée avec le logiciel Scilab. Cette famille de nanotube est semiconductrice ce qui est visible par le gap entre la bande de valence et la bande de conduction. (b) Densité d'état calculée à partir de l'équation 1.19. Les singularités (pics) la composant sont typiques d'un système uni-dimensionnel.

1.2.3.b Nanotubes semiconducteur ou métallique

Le caractère semiconducteur ou métallique des nanotubes dépend de la manière dont sont faites les coupes dans l'espace réciproque du graphène. En effet si une ligne de coupe passe par un point K de la PZB où les bandes du graphène se rejoignent, la bande interdite du nanotube résultant va être nulle et le nanotube correspondant, métallique.

Nous allons voir comment les indices (n,m) définissant la chiralité d'un nanotube déterminent si celui-ci est métallique ou semiconducteur. Pour obtenir ce résultat, il suffit d'exprimer la

coordonnée ($X_{\vec{\Gamma K}}$) du vecteur $\vec{\Gamma K}$ sur la direction donnée par \vec{K}_1 et d'appliquer le fait que celle-ci doit nécessairement être un multiple entier de la norme du vecteur \vec{K}_1 . On peut se référer à la figure 1.7 pour une meilleure visualisation.

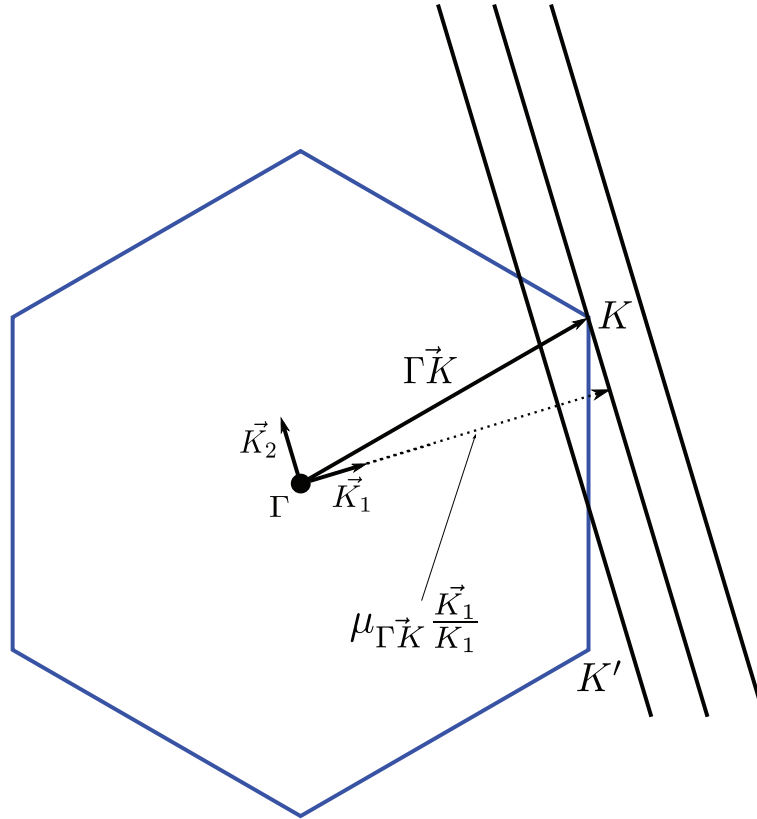


FIGURE 1.7 – Structure du graphène dans l'espace réciproque. Les lignes noires représentent les *lignes de coupe* caractéristiques de la dispersion d'un nanotube métallique passant par un point K de la PZB du graphène. Le vecteur $\vec{\Gamma K}$ ainsi que les vecteurs \vec{K}_1 et \vec{K}_2 y sont représentés.

Les coordonnées du vecteur $\vec{\Gamma K}$ dans la base (x, y) sont $(\frac{2\pi}{a\sqrt{3}}, \frac{2\pi}{3a})$ en considérant Γ comme l'origine du repère.

Ainsi, pour obtenir la projection du vecteur $\vec{\Gamma K}$ sur la direction donnée par le vecteur \vec{K}_1 , on applique le produit scalaire suivant :

$$\frac{\vec{K}_1}{K_1} \cdot \vec{\Gamma K} \quad (1.20)$$

où K_1 est la norme du vecteur \vec{K}_1 . En outre elle représente aussi la plus petite distance entre deux *lignes de coupe*. En partant de l'équation (1.12), la norme du vecteur est donnée par :

$$K_1 = \frac{2}{d_t} \quad (1.21)$$

En combinant les équations (1.12) et (1.21), on peut exprimer le vecteur $\frac{\vec{K}_1}{K_1}$ dans la base (x, y) :

$$x_1 = \frac{\pi\sqrt{3}d_t}{aNd_R}(m+n) \quad (1.22)$$

$$y_1 = \frac{\pi d_t}{aNd_R}(n-m) \quad (1.23)$$

et ainsi, effectuer le produit scalaire défini par l'équation (1.20) qui donne donc la coordonnée du vecteur $\overrightarrow{\Gamma K}$, notée $X_{\overrightarrow{\Gamma K}}$, sur la direction du vecteur \vec{K}_1 :

$$X_{\overrightarrow{\Gamma K}} = \frac{2}{d_t} \frac{(2n+m)}{3} \quad (1.24)$$

Étant donné que le terme $\frac{2}{d_t}$ est la norme du vecteur K_1 , l'équation précédente est en fait l'expression de l'équation 1.14 après produit scalaire avec le vecteur $\frac{\vec{K}_1}{K_1}$. De cela on conclut que :

$$\mu_{\overrightarrow{\Gamma K}} = \frac{(2n+m)}{3} \quad (1.25)$$

où $\mu_{\overrightarrow{\Gamma K}}$ est défini sur la figure 1.7.

Notons que μ est un entier naturel qui varie de 1 à N . Par conséquent, pour qu'un nanotube soit métallique, $2n+m$ doit être divisible par 3 ou de manière équivalente² $n-m$.

En résumé, un nanotube est métallique si

$$\text{mod}(n-m, 3) = 0 \quad (1.26)$$

et dans le cas où :

$$\text{mod}(n-m, 3) = 1 \text{ ou } 2 \quad (1.27)$$

le nanotube sera semiconducteur.

Dans le cas semiconducteur, il y a donc deux possibilités selon que le reste par division euclidienne de $n-m$ par 3 soit 1 ou 2. En écrivant que :

$$(2n+m) = 3s + i$$

2. En effet, si $n > m$ et que 3 divise $2n+m$, étant donné que 3 divise $3n$, 3 divise forcément $3n - (2n+m)$.

où s est un entier naturel et i peut être égal à 1 ou 2, l'expression (1.24) peut se réécrire ainsi :

$$X_{\Gamma K} = \frac{2}{d_t} \left(s + \frac{i}{3} \right)$$

Cette dernière équation indique que dans le cas où $i = 1$ ($i = 2$), le point K de la PZB du graphène se situe à $1/3$ ($2/3$) de la *cutting line* située à sa droite par rapport à l'écart entre les deux lignes placées autour du point. Les figures 1.9 - b et c présentent les deux cas $i = 1$ ou 2 pour la position des *lignes de coupe* autour du point K de la PZB.

1.2.4 Effet de la déformation trigonale

Étant donné que la dispersion électronique du graphène est linéaire autour des points K et K' (cf. partie 1.2.3.a), une théorie à une particule sans interaction prévoit simplement une dépendance linéaire de la position du centre de bande de plus basse énergie en fonction de $1/d_t$. Pour des nanotubes de diamètre proche en revanche, on observe expérimentalement une déviation conséquente de l'énergie de transition par rapport à la droite $E(1/d_t)$. Ceci est notable sur la figure 1.10. L'énergie de transition du premier pic d'absorption (E_{11}) y est représenté en fonction de l'inverse du rayon du nanotube considéré. On observe une dépendance générale linéaire de cette énergie en fonction de $1/d_t$ avec des « branches » qui s'en écartent.

Ceci est dû à l'effet de l'enroulement trigonal ou plus couramment appelé *trigonal warping effect*. Cet effet se comprend de manière purement géométrique.

Les transitions de plus basse énergie S_1 , S_2 et S_3 pour les semiconducteurs et M_1 pour les métalliques correspondent aux *lignes de coupe* situées près du point K de la PZB étant donné qu'en ce point la bande π et π^* de la courbe de dispersion du graphène sont dégénérées.

Pour les nanotubes métalliques, une *cutting line* passe directement par le point K. Il y a alors deux autres lignes localisées de part et d'autres du point K. Cela est visible sur la figure 1.9 - (a). En raison de la structure triangulaire de la PZB autour du point K, on voit que pour des *lignes de coupe* admettant un angle non nul ϕ précisé sur la figure 1.9 ne vont pas décrire des états ayant la même dispersion. Dans le cas des nanotubes métalliques, on observe alors une séparation du pic principal en deux pics disposés de part et d'autres notés $M_1(-)$ et $M_1(+)$.

Pour les nanotubes semiconducteurs, il faut distinguer les cas définis par $\text{mod}(n - m) = 1$ ou 2 où les différents niveaux d'énergie ne vont pas se comporter de la même manière. Plus de précisions concernant cela peuvent être trouvées dans les références [13][19] et dans la thèse de

S. Berger [20]. Il y a cependant un deuxième effet venant du *trigonal warping effect* qui concerne ce que l'on appelle les familles de nanotube, à savoir ceux pour lesquels la valeur $2n + m$ est constante.

Considérons donc le cas montré sur la figure 1.9 - (b) qui concerne les nanotubes semiconducteurs type $\text{mod}(n - m) = 1$. La *cutting line* la plus proche du point K se situe à gauche de K et à $1/3$ de ce dernier par rapport à la distance entre deux *lignes de coupe*. Elle donne la dispersion électronique de la plus basse transition en terme d'énergie, notée ici S_1 (qui correspond à E_{11} sur la figure 1.10).

Sur la figure 1.10, les branches de nanotubes qui s'écartent de la tendance générale ont la particularité de posséder la même valeur $2n+m$. En considérant les rayons, et le cosinus de l'angle chiral des nanotubes d'une branche, on se rend compte que ceux-ci sont quasiment constants. En revanche, l'angle chiral des nanotubes d'une branche varie sur un ordre de grandeur entre les nanotubes situés aux extrémités d'une branche. Cela est visible sur le tableau 1.8 où le diamètre et l'angle chiral des nanotubes appartenant à la branche $(2n + m) = 14$ sont indiqués.

(n,m)	Diamètre (nm)	θ (°)
(5,4)	1.49	26
(6,2)	1.39	14
(7,0)	1.29	0

FIGURE 1.8 – Caractéristiques des nanotubes appartenant à la branche $(2n + m) = 14$. La première colonne donne les indices chiraux, la seconde le diamètre du nanotube en nanomètre et la troisième l'angle chiral en degré.

Ces branches, appelées plus couramment familles de nanotubes, se réfèrent donc pour des nanotubes de diamètres très proches à la variation en angle chiral. Par ailleurs l'effet d'écart par rapport à la loi générale est d'autant plus important que l'angle chiral est petit. Ainsi, cet effet sera maximal pour des nanotube type zigzag dont l'angle chiral est nul et sera en revanche nul pour les nanotubes type fauteuil dont l'angle chiral a la valeur maximale possible de 30° .

La représentation d'effets, jugés comme intrinsèques aux nanotubes, telles que les positions en énergie des transitions optiques, peut se faire à l'aide de graphes tels que celui présenté dans la figure 1.10. Ce type de tracé est connu sous le nom de *Kataura plot* du nom de la première personne ayant mis en évidence expérimentalement les effets de chiralité [21]. Aujourd'hui, les équipes étudiant des effets inhérents aux nanotubes comme la position d'un exciton d'une certaine symétrie (par exemple [22] pour l'état lié exciton-phonon), utilisent ce genre de graphique pour appuyer le fait que l'effet observé est intrinsèque à la nature du nanotube.

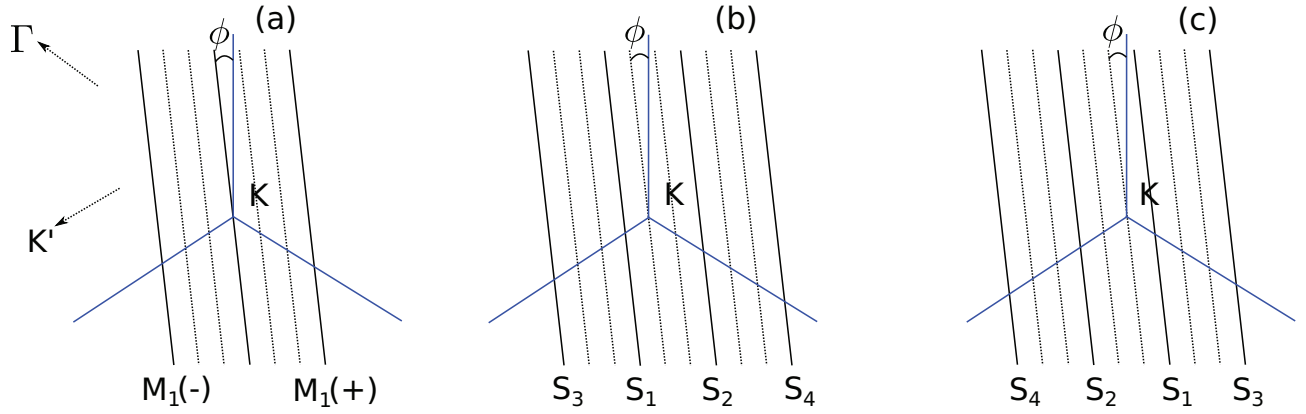


FIGURE 1.9 – Figure adaptée de la référence [19]. Représentation de la PZB du graphène autour du point K avec les *lignes de coupe* pour des nanotubes (a) métalliques et (b)-(c) semiconducteurs. L'angle ϕ représente l'écart avec l'orientation des lignes pour un nanotube de type fauteuil qui admet donc $\phi = 0$

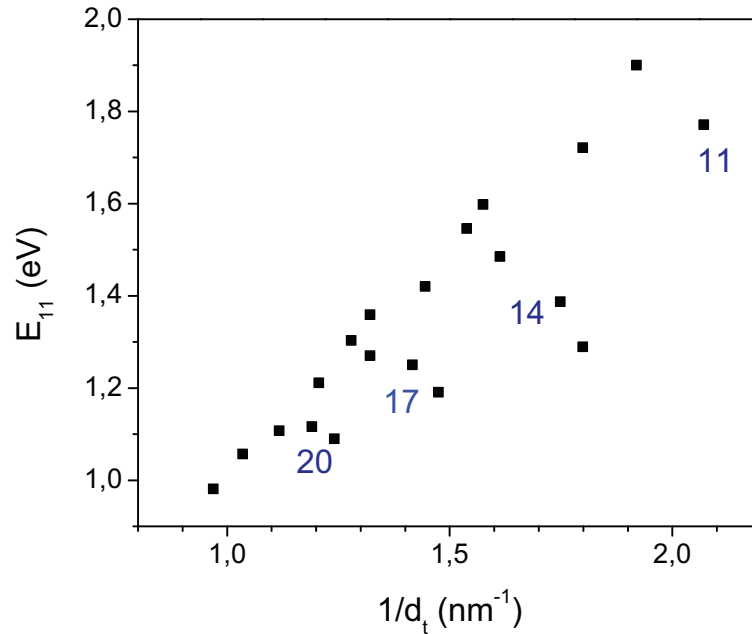


FIGURE 1.10 – Représentation de l'énergie de la première transition optique pour différentes chiralités de nanotubes suspendus en fonction de l'inverse du diamètre de nanotube considéré. Les données expérimentales proviennent de la référence [23]. Les nombres indiqués sur la figure sont propres aux nanotubes pour lesquels la valeur $2n + m$ reste constante.

1.3 Limites du modèle

La méthode dite de repli de zone permet de comprendre de nombreuses propriétés physiques des nanotubes. L'aspect uni-dimensionnel des nanotubes de carbone donne lieu à des propriétés électroniques surprenantes. Nous allons voir dans cette partie qu'il est impossible d'ignorer les

interactions électron-électron, et donc électron-trou, pour comprendre le spectre d'absorption des nanotubes. Les premiers travaux théoriques [24][25] ne prenant en compte ni l'un ni l'autre de ces effets ne permettent pas d'expliquer les énergies de transition observées par l'expérience. Deux problèmes majeurs ont été mis en évidence. Le premier est connu sous le nom de problème du « ratio » et le second sous le nom du problème du « blue shift ³ ». La solution apportée pour « régler » ces problèmes a consisté à considérer les interactions coulombiennes entre porteurs (e^-e^- et h^+e^-) et ainsi utiliser le concept d'exciton que nous introduirons dans la partie suivante.

1.3.1 Les problèmes dits du ratio et du blue-shift

La première expérience de luminescence sur nanotube de carbone semiconducteur a eu lieu en 2002 [26]. La même année, Bachilo *et al.* [27] ont mis en évidence les énergies de transition des niveaux E_{22} et E_{11} pour 30 familles de nanotubes semiconducteurs différents au travers d'une expérience de spectrofluorométrie. Celle-ci a fait ressortir les limites du modèle présenté dans la section précédente étant donné que les énergies des résonances optiques prédites par la théorie sont systématiquement sous évaluées. De plus, ces données ont mis en évidence un problème connu sous le nom de « problème du ratio ». Ce dernier a été énoncé pour la première fois par Kane et Mele [28] en 2003. La quantification du moment cristallin impose que le rapport entre les énergies de la deuxième transition électronique et de la première transition électronique soit égal à 2. Ainsi,

$$\frac{E_{22}}{E_{11}} = 2$$

En effet, l'énergie du gap calculée par la méthode des liaisons fortes est donnée par :

$$E_{nn}(R) = \frac{2}{3}n\Delta \quad (1.28)$$

où n correspond à la n -ième transition et $\Delta = \frac{\hbar v_f}{R}$ avec R , le rayon du nanotube et v_f la vitesse de Fermi des électrons. Ainsi, le ratio E_{22}/E_{11} devrait être égal à 2. L'expérience montre cependant que ce ratio se situe plutôt entre 1,70 pour les nanotubes à petits rayons et jusqu'à 1,75 pour les nanotubes à grands rayons. Les effets de courbure et de déformation trigonale apportent une correction [29][30] à l'équation (1.28) qui tend à diminuer l'énergie du gap. Cependant pour les nanotubes de type fauteuil, ces corrections n'interviennent pas étant donné que l'angle de chiralité est maximal et donc, les effets de déformation trigonale disparaissent. On trouve tout

3. Décalage vers le bleu en français

de même un ratio de l'ordre de 1,75 pour ces tubes. La nécessité de modifier le modèle à une particule devient alors évidente.

Le problème du « blue shift » se réfère aux énergies de transition E_{nn} qui sont systématiquement sous-évaluées par la méthode des liaisons fortes lorsque comparées à l'expérience. On va voir maintenant que l'origine de ces deux problèmes est en fait commune.

1.3.2 Vers un modèle excitonique

L'interaction coulombienne [31][32][33] peut-être attractive ou répulsive. Cette interaction est écrantée et dans la pratique, l'écrantage est mis en évidence par une constante diélectrique, ϵ .

- L'interaction coulombienne répulsive se réfère au coût en énergie pour introduire un électron supplémentaire dans le système.
- Lorsqu'un électron est promu dans la bande de conduction, il laisse un « vide » dans la bande de valence caractérisé par un trou chargé alors positivement. La présence de ce trou est à l'origine de l'interaction coulombienne attractive entre l'électron et ce dernier. Cette interaction est directe et écrantée.

L'interaction coulombienne est très importante dans les nanotubes. Elle est responsable de la présence d'excitons et nous allons voir que ces derniers gouvernent les propriétés optiques des nanotubes de carbone [34][35][36]. Un exciton est un état lié par interaction coulombienne comprenant un électron et un trou. En fait, la vision excitonique permet de transformer un problème à N-corps à un problème à deux corps. En effet, lorsqu'un électron est promu dans la bande de conduction, il interagit avec les N-1 électrons restant dans la bande de valence. Cela est évidemment plus simple de considérer plutôt l'interaction de l'électron de conduction avec la place vacante qu'il laisse, appelée défaut électronique.

1.4 Propriétés optiques des nanotubes de carbone mono-paroi semiconducteur

La solution apportée aux problèmes du ratio et du blue-shift fait appel à un modèle excitonique. Expérimentalement, Wang *et al.* [37] et Maultzsch *et al.* [38] furent les premiers à démontrer le caractère excitonique des excitations optiques. En observant l'énergie de luminescence des nanotubes après un processus d'absorption à deux photons, ils ont mis en évidence

l'existence d'une énergie de liaison caractéristique d'un exciton.

Dans cette partie, les propriétés physiques et plus particulièrement optiques des excitons dans les nanotubes vont être étudiées. En partant de considérations de symétrie, les différentes classes d'excitons seront listées, ainsi que les règles de sélection optiques associées. Enfin, les caractéristiques physiques des excitons (énergie de liaison, le rayon de Bohr...) seront analysées.

1.4.1 Les différents types d'exciton

1.4.1.a Équation de Bethe-Salpeter

L'état fondamental excitonique correspond au cas où tous les électrons se trouvent dans la bande de valence. Il faut alors prendre en compte les interactions coulombiennes entre tous ces électrons. C'est un problème à N corps qui revient à résoudre l'équation suivante, appelée équation de Dyson [35] :

$$\left(-\frac{\Delta^2}{2} + V_{\text{ion}} + V_{\text{Hartree}} + \sum (E_{lk})\right)\Psi_{lk} = E_{lk}\Psi_{lk} \quad (1.29)$$

Le premier membre de l'équation (1.29) comprend des termes pour l'énergie cinétique des électrons, le potentiel extérieur dû aux ions, le potentiel coulombien dû aux électrons (Hartree) et les effets d'échange et de corrélation entre les électrons [39] qui sont inclus dans l'énergie propre des électrons Σ . Ces dernières corrections peuvent être vues comme l'ajout d'une interaction coulombienne aux particules libres. Elle se traduit par une augmentation du gap du semiconducteur. l et k repèrent respectivement la bande électronique et le vecteur d'onde.

Par interaction avec la lumière, par exemple, un électron peut passer de la bande de valence à la bande de conduction. Cet électron interagit alors avec ceux restants dans la bande de valence. C'est de même un problème à plusieurs corps qui peut être décrit par une équation que l'on nomme équation de Bethe-Salpeter et qui prend en compte tous les couplages électron-électron possibles [35][40][34] :

$$\sum_{k_c, k_v} ((E(k_c) - E(k_v))\delta_{k'_c k_c} \delta_{k'_v k_v} + K(k'_c k'_v, k_c k_v))\Psi^n(k_c, k_v) = \Omega_n \Psi^n(k'_c, k'_v) \quad (1.30)$$

où l'indice c/v réfère à la bande de conduction/valence. $E(k_i)$ est l'énergie des quasi-particules solution de l'équation (1.29) et Ω_n est l'énergie de l'exciton, n étant un nombre quantique caractéristique de ce dernier. La sommation sur k_c et k_v provient du fait que les électrons de

la bande de valence et de conduction sont délocalisés. Le noyau $K(k'_c k'_v, k_c k_v)$ se décompose en deux termes :

$$K(k'_c k'_v, k_c k_v) = 2\delta_S K^x(k'_c k'_v, k_c k_v) - K^d(k'_c k'_v, k_c k_v) \quad (1.31)$$

Le premier terme $K^x(k'_c k'_v, k_c k_v)$ est le terme d'échange. Il représente l'interaction d'échange électron-électron et tend à augmenter l'énergie de l'exciton. δ_S est égal à 1 lorsque la fonction d'onde total de spin est antisymétrique et 0 lorsque la fonction d'onde totale de spin est symétrique⁴. En effet le terme d'échange est nul lorsque le spin de l'électron et du défaut électronique est opposé.

Le second terme $K^d(k'_c k'_v, k_c k_v)$ est le terme d'interaction Coulombienne directe entre électrons. Ce terme est indépendant du spin et donne l'énergie de liaison de l'exciton si l'on néglige le spin.

Ces équations peuvent se comprendre de la manière suivante. Dans l'approximation à un électron dans la bande de conduction interagissant avec les N électrons de la bande de valence, on peut décrire la dispersion de cet électron dans la bande de conduction. Cependant, l'électron de conduction laisse une place vacante dans la bande de valence. Il convient donc de soustraire à l'énergie obtenue pour ce système à $N + 1$ électrons une interaction directe et ajouter une interaction d'échange provenant de l'indiscernabilité entre l'électron de conduction et un électron de même spin dans la bande de valence. C'est le rôle du noyau de l'équation (1.31). Ainsi, le noyau va avoir comme effet d'abaisser l'énergie de l'électron sous la bande de conduction.

La vision en termes d'électrons dans laquelle s'inscrit l'équation de Bethe-Salpeter peut être ramenée à un système beaucoup plus simple constitué de deux corps, un électron et une particule de charge opposée dite « trou ». Ce dernier provient du remplacement des $N - 1$ électrons de la bande de valence par une quasi-particule unique. La méthode à suivre pour obtenir les paramètres du trou à partir de l'état du défaut électronique optiquement excité est la suivante :

$$\begin{aligned} k &\rightarrow -k \\ -e &\rightarrow +e \\ S &\rightarrow -S \end{aligned}$$

où k est la quantité de mouvement, e la charge et S le spin de l'électron optiquement excité. Comme le spin du trou est inversé par rapport à celui du défaut électronique, l'état singulet est à présent défini par le cas où électron et trou possèdent un spin opposé alors que dans l'état

4. C'est la différence d'énergie entre un exciton triplet et un exciton singulet qui sera étudié par la suite

triplet, l'électron et le trou admettent une fonction d'onde de spin symétrique par permutation de particules. Dans la suite, on notera Δ_X la différence d'énergie entre état triplet et singlet.

Ce système à deux quasi-particules se nomme exciton. Les deux particules sont liées par interaction coulombienne. La fonction d'onde de l'exciton est alors une combinaison linéaire de produit de fonction d'onde de conduction (électron) et de fonction d'onde de valence (trou) [41] :

$$\psi(\vec{r}_e, \vec{r}_h) = \sum_{\vec{k}_e, \vec{k}_h} A_{vc}(\vec{k}_e, \vec{k}_h) \phi_{c, \vec{k}_e}(\vec{r}_e) \phi_{v, \vec{k}_h}(\vec{r}_h)$$

où $c(v)$ est l'indice de sommation dans la bande de conduction (valence). A_{vc} décrit ce que l'on appelle la fonction enveloppe de l'exciton. Celle-ci est déterminée par l'équation de Bethe-Salpeter. Pour la description en termes d'électron et de trou, elle se ramène simplement à l'équation des mouvements relatifs du centre de masse des deux particules, similaire à celle décrivant l'atome d'hydrogène. Par contre, il se rajoute l'interaction d'échange comme discuté avant.

L'exciton dans les nanotubes de carbone est la résonance naturelle faisant suite à une excitation optique [37]. L'importance des excitons dans ces systèmes est due au fait que l'interaction coulombienne directe, qui apparaît dans le noyau de l'équation de Bethe-Salpeter et se réduit à une interaction coulombienne attractive dans le cadre d'une vision excitonique, i.e., lorsque l'on se ramène à un système électron-trou, occupe environ trois quarts de la bande interdite à une seule particule [37][38]. En effet, il faut prendre en compte la constante diélectrique ϵ qui décrit l'écrantage de l'interaction. Cependant dans les nanotubes, cette constante diélectrique est largement réduite en raison du fait que les lignes de champ sortent du système [42][31]. Dans d'autres systèmes physiques tels qu'un semiconducteur massif, l'importance de l'écrantage est telle qu'il faut descendre à très basse température pour pouvoir observer un exciton.

La figure 1.11 permet de comprendre comment les excitons sont construits en terme d'ajout successif des interactions. Le passage du cas à une seule particule sans interaction vers une situation où les interactions de la bande de valence sont prises en compte est décrit par l'équation (1.29). L'exciton se forme à partir de ce nouvel état fondamental en considérant l'équation (1.30) qui prend en compte toutes les interactions possibles électron-trou. Enfin il convient de remarquer qu'un autre effet provenant de l'équation (1.30) est l'apparition de plusieurs états excités au-dessus du fondamental de l'exciton. On verra plus en détail ces états dans la partie consacrée au modèle hydrogénoïde de l'exciton.

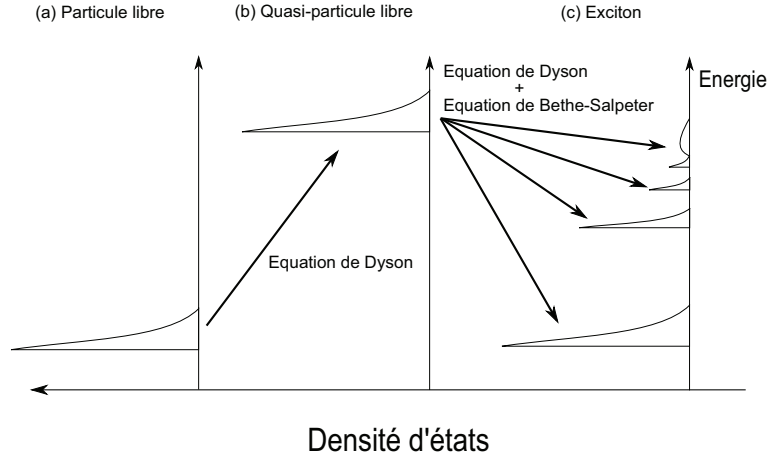


FIGURE 1.11 – Figure adaptée de la référence [43]. Représentation schématique de la position des singularités de Van Hove pour (a) une particule sans interaction, (b) après correction par l'équation de Dyson et (c) après prise en compte de l'interaction électron-trou par l'équation de Bethe-Salpeter.

1.4.1.b Vecteur d'onde du centre de masse

L'équation (1.30) est exprimée en terme des vecteurs d'onde de l'électron (k_e) et du trou (k_h). Etant donné que l'on considère l'exciton comme une entité, il est naturel de lui définir un vecteur d'onde K_X .

$$K_X = k_e - k_h \quad (1.32)$$

Ce vecteur d'onde est attribué au centre de masse de l'exciton. Il permet de définir quatre classes d'excitons dans les nanotubes. En effet, pour construire un exciton, il faut choisir un électron et un trou dans la première zone de Brillouin du nanotube (voir figure 1.5).

1. l'électron et le trou se situent au voisinage d'un point K (K'). Le vecteur d'onde du centre de masse se situe au voisinage de Γ .
2. l'électron se situe au voisinage de K (K') et le trou se situe au voisinage de K' (K). Le vecteur d'onde du centre de masse se situe alors au voisinage de K' (K).

La figure 1.12 - (a) présente en terme de bandes de valence et de conduction les quatre choix d'électrons et de trous possibles (notés χ_i avec i variant de 1 à 4). Ce schéma correspond à l'image simple d'une seule particule sans interaction. Il apparaît clairement que les transitions χ_1 et χ_2 sont dégénérées entre elles ainsi que les transitions χ_3 et χ_4 [44].

Lorsque les interactions électron-trou (ou de manière équivalente électron-électron) sont

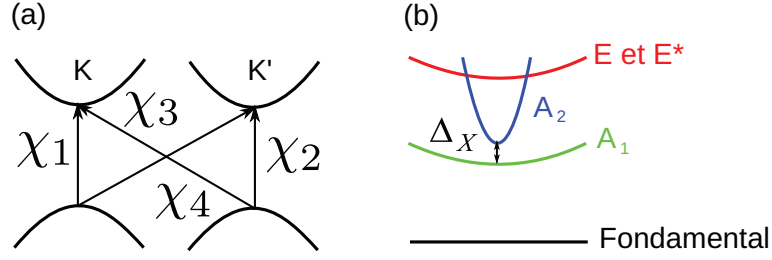


FIGURE 1.12 – (a) Représentation en terme de bandes des 4 choix possibles. (b) Représentation excitonique

prises en compte, un mélange des excitations χ_1 et χ_2 se produit [45]. On obtient alors deux états χ_l et χ_{al} ainsi définis :

$$\chi_l = \chi_1 - \chi_2 \quad (1.33)$$

$$\chi_{al} = \chi_1 + \chi_2 \quad (1.34)$$

où χ_l est un état dit liant et χ_{al} un état dit anti-liant. L'existence de ces états est due à l'interaction coulombienne entre électrons. Celle-ci est donc responsable de la levée de dégénérescence des excitations χ_1 et χ_2 . La différence d'énergie entre les deux nouveaux états χ_l et χ_{al} , Δ_X est proportionnelle à la force d'interaction d'échange entre l'électron et le trou [46].

Les excitons résultant sont notés A_1 pour l'état anti-liant χ_{al} et A_2 pour l'état liant χ_l . Ces excitons ont un moment cinétique nul; l'état A_1 est pair alors que l'état A_2 est impair par symétrie d'inversion.

Les excitons résultants des excitation χ_3 et χ_4 sont dégénérés et notés E et E^* respectivement. Ils ont une quantité de mouvement non-nulle au niveau de plus basse énergie sur la bande.

Les notations $A_{1,2}$, E et E^* viennent de la théorie des groupes [47] et sont des représentations irréductibles du groupe D_n qui est le groupe des symétries du vecteur d'onde des nanotubes.

Pour former optiquement un exciton par transition dipolaire, il doit y avoir conservation du vecteur d'onde du photon et de l'exciton. En partant du principe que le vecteur d'onde du photon est négligeable devant les vecteurs d'onde des électrons, on peut écrire que :

$$K_X = 0 \quad (1.35)$$

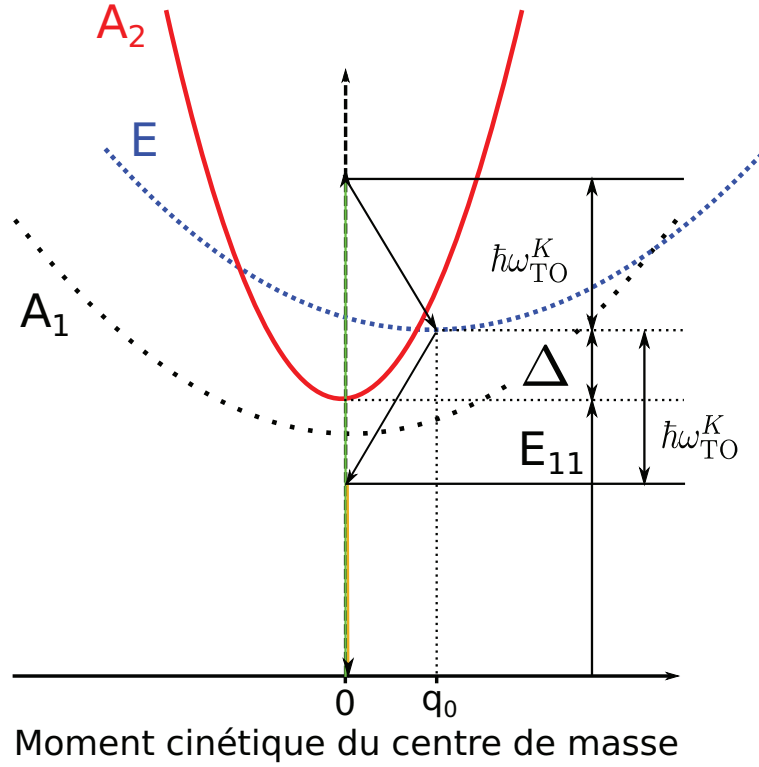


FIGURE 1.13 – Dispersion des excitons A_1 (courbe en pointillé noire) et A_2 (courbe rouge) et E (courbe en pointillé bleu). Les deux lignes noires continues horizontales indiquent la position des répliques à phonon. La flèche verte symbolise une transition optique vers la réplique à phonon absorbptive, reliée à l'exciton E . La flèche jaune représente une recombinaison radiative à partir de la réplique à phonon émissive, reliée elle aussi à l'exciton E .

où X désigne l'exciton. Ainsi, l'équation (1.35) implique :

$$k_e = k_h \quad (1.36)$$

Les excitons ayant un vecteur d'onde non nul ne peuvent recombiner en émettant un photon et sont donc « sombres ». Ils peuvent en revanche être créés et recombiner à l'aide de phonons [48][49]. En effet, il existe deux niveaux virtuels, situés énergétiquement de part et d'autre des excitons E (E^*) qui sont appelés réplique à phonon. Celles-ci sont représentées sur la figure 1.13 par des lignes horizontales, noires et continues. Celle placée à plus grande énergie est un niveau d'absorption accessible par une transition dipolaire (flèche verte) [50][51][49]. De là, un exciton de symétrie E peut être créé par l'intermédiaire d'un phonon d'énergie $\hbar\omega_{\text{TO}}^K$. Pour recombiner, l'énergie de l'exciton E est abaissée via un phonon de même énergie que précédemment vers la réplique à phonon situé en-dessous de la dispersion de l'exciton E . Cet état est de nature émissive étant donné que l'état lié exciton-phonon relaxe radiativement à partir de la

réplique (flèche jaune) [52][49]. En outre, la différence d'énergie entre ces répliques à phonon et l'exciton A_2 ne présentent pas de dépendance en fonction du diamètre du tube. La réplique à phonon absorptive est située 200 meV au-dessus de l'exciton et celle émissive est placée 130 meV en-dessous de l'exciton A_2 . En revanche l'écart en énergie entre exciton de symétrie E et A_2 (noté Δ sur la figure) obéit à une loi de famille [22].

Ainsi seuls les excitons A_1 et A_2 sont susceptibles d'être dipôle actif. En revanche, comme A_1 est pair par inversion, il est sombre et seul l'exciton A_2 est dipôle actif. Il est intéressant de noter que ce dernier n'est pas l'état de plus basse énergie. La figure 1.12 - (b) présente les quatre excitons A_1 , A_2 , E et E^* par ordre croissant d'énergie.

1.4.1.c Spin de l'exciton

La fonction d'onde totale de spin de l'exciton peut être symétrique ou anti-symétrique. Dans le premier cas l'exciton est dit triplet car trois états de spin sont possibles : $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$ et $1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle)$. Dans le second cas, l'exciton est dit singulet car seul un état de spin est possible : $1/\sqrt{2}(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)$.

En raison du principe de Pauli, un exciton triplet ne peut pas recombiner optiquement [53]. De cela, on conclut que seuls les excitons singulets sont optiquement actifs.

Dans l'équation (1.30), le terme d'échange apparaissant dans le noyau de l'équation (1.31), $K^x(k'_c k'_v, k_c k_v)$ disparaît lorsque la fonction de spin est symétrique. Ceci implique que les états excitoniques triplets vont systématiquement se situer à des énergies inférieures de leurs pendants singulets.

1.4.1.d Bilan

Nous avons passé en revue les différents types d'excitons dans les nanotubes de carbone. Il y a quatre classes d'excitons possibles ayant chacune deux états de spin ($S = 1$ ou $S = 0$). Les excitons de type A_1 et A_2 sont les seuls potentiellement optiquement actifs car pouvant avoir un vecteur d'onde nul. Les calculs [41] montrent que les excitons A_1 singulet et triplet sont dégénérés. De plus, A_1 se transforme comme z^2 où z est la variable suivant l'axe le long du nanotube. L'exciton singulet de parité A_1 n'est donc pas actif pour une transition dipolaire mais pourrait être accessible optiquement par une absorption à deux photons. Enfin comme l'exciton A_2 triplet est noir aussi, seul l'exciton A_2 singulet est dipôle actif. De plus, cet exciton a la particularité d'avoir l'énergie la plus élevée. Cela provient du fait que dans le cas d'un exciton triplet, le terme d'échange $K^x(k'_c k'_v, k_c k_v)$ du noyau de l'équation (1.30) disparaît par symétrie.

Ainsi, la différence d'énergie entre l'état triplet et singlet de l'exciton A_2 est donnée par le terme d'échange. En fait, cela reste valable pour toutes les symétries des excitons sauf pour celui noté A_1 qui est impair par réflexion σ_v (plan verticaux) ce qui conduit à l'annulation de l'énergie d'échange [54]. Les excitons A_1 de spin triplets et singlets sont donc dégénérés. La figure 1.14 - (d) donne la position énergétique des quatres excitons $A_{1,2}^{S=0,1}$ les uns par rapport aux autres. Notons que l'exciton A_2 singlet est celui de plus grande énergie. Les parties (a) à (c) de la figure présente la dispersion excitonique des quatre excitons évoqués dans le texte. L'exciton qui va nous intéresser dans la suite, celui noté A_2 qui est représenté sur la partie (a) de la figure présente une dispersion non parabolique particulière, avec un enfoncement au centre de bande.

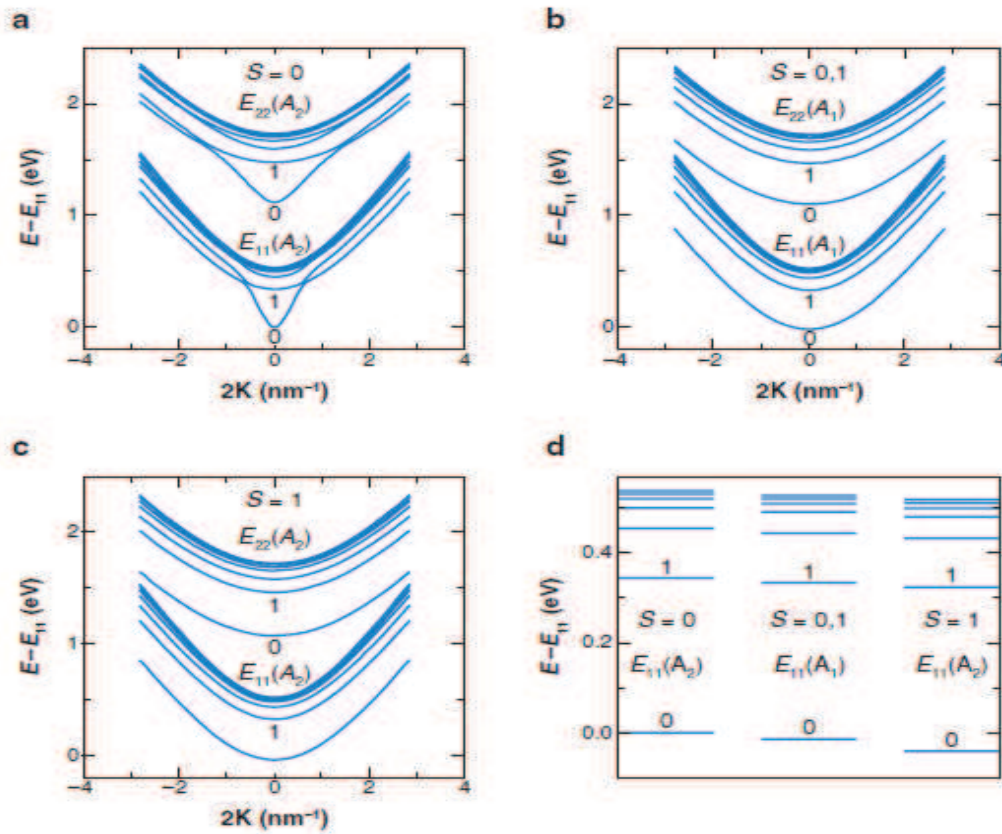


FIGURE 1.14 – Figure tirée de la référence [53]. (a)-(c) Dispersion des excitons A_2 singlet, A_1 singlet (triplet) et A_2 triplet. (d) Comparaison de la position en énergie des excitons tracés en (a)-(c). Les énergies apparaissent comme $E - E_{11}(A_2, S = 0)$

1.4.2 Modèle hydrogéoïde de l'exciton

L'exciton, qui est un état lié formé d'un électron et d'un trou peut être vu comme un système hydrogéoïde. Cela signifie que comme l'atome d'hydrogène, un exciton présente des niveaux⁵ excités au-dessus de l'énergie du fondamental. En clair, la présence d'états excités est une signature excitonique. Ces niveaux sont quantifiés et tendent vers un continuum qui, dans le cas de l'exciton, correspond au cas d'une paire ionisée⁶. Le noyau, eq. (1.31), soit l'énergie de liaison excitonique, est à l'origine de l'existence de ces niveaux [12].

À l'image de l'atome d'hydrogène, les états excitoniques excités peuvent être pairs (état de type s) ou impair (état de type p). Cette parité est déterminée par une symétrie de réflexion par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe du nanotube. L'état fondamental excitonique est pair et est donc optiquement actif [37]. De manière générale, les états excités de parité positive vont être actifs pour une transition dipolaire alors que les états de parité négative ne seront accessibles que par absorption à deux photons. Maultzsch *et al.* [38] ainsi que Wang *et al.* [37] ont pu expérimentalement accéder aux états excités de parité négative par absorption à deux photons. Lefebvre *et al.* [43] ont montré expérimentalement l'existence d'états excités de parité positive par mesure d'excitation de la photoluminescence sur nanotube unique. Ces expériences constituent la preuve que les excitations optiques dans les nanotubes sont intrinsèquement de type excitonique.

1.4.3 Énergie de liaison de l'exciton

L'énergie de liaison, E_l , d'un exciton est définie comme l'énergie nécessaire pour dissocier l'exciton en deux quasi-particules libres. Ainsi,

$$E_l = E_{11}^\infty - E_{11}^0 \quad (1.37)$$

Dans les nanotubes, cette énergie de liaison a une valeur de 700 meV pour un diamètre de 1 nm [43][55][40]. Cela illustre encore l'importance des interactions Coulombiennes attractives entre électron et trou, ou, de manière équivalente, la réduction de la constante diélectrique responsable de l'écrantage de l'interaction. En effet, l'énergie de liaison est déterminée par l'équation de Bethe-Salpeter, eq. (1.30), qui prend en compte toutes les interactions coulombiennes électron-trou. Ainsi, cette énergie de liaison est en quelque sorte une mesure de l'importance des

5. Équivalent des raies pour l'hydrogène

6. voir section 1.4.1.a

interactions coulombiennes.

1.5 Etats liés d'excitons

Depuis l'établissement du caractère excitonique des transitions optiques dans les nanotubes de carbone, des travaux théoriques se sont penchés sur la possibilité de former des états liés d'excitons. Nous allons, dans cette partie, nous intéresser à deux types de complexes en particulier : le trion et le biexciton. Étant donné que nous présenterons dans le chapitre 3 les premières observations de ces complexes excitoniques dans les nanotubes de carbone, nous commencerons par introduire ces deux entités excitoniques en prenant l'exemple d'autres systèmes similaires. Nous nous replacerons ensuite dans le cadre de cette thèse et utiliserons les expériences décrites dans ces travaux pour observer les complexes de trion et de biexciton expérimentalement.

1.5.1 Biexciton

Nous avons présenté l'exciton comme un système à deux particules de type hydrogénoïde. De manière équivalente à deux atomes d'hydrogène qui peuvent s'apparier pour former une molécule de dihydrogène, à condition que le spin du premier soit inversé par rapport à celui du second, deux excitons peuvent former un état lié que l'on nomme biexciton ou molécule excitonique [56].

On peut alors exprimer de manière très simple l'énergie d'un biexciton en partant de celle d'un exciton par l'expression suivante [57] :

$$E_{\text{biex}} = 2(E_g - E_X^b) - E_{\text{biex}}^b + \frac{\hbar^2 k^2}{4M_X} \quad (1.38)$$

où E_g est l'énergie du gap, E_X^b l'énergie de liaison de l'exciton et E_{biex}^b l'énergie de liaison du biexciton. Cette équation montre que l'énergie de liaison du biexciton, E_X^b , est définie comme l'énergie nécessaire pour dissocier les deux excitons et les amener à l'infini.

La figure 1.15 illustre l'équation (1.38) dans le cadre très simple d'un système à trois niveaux avec des bandes paraboliques. La courbe bleue présente la dispersion de la population excitonique et la courbe verte montre celle du biexciton. La courbure de la dispersion du biexciton est 2 fois plus petite que celle de l'exciton en raison de la masse effective totale biexcitonique qui est 2 fois plus grande que celle de l'exciton.

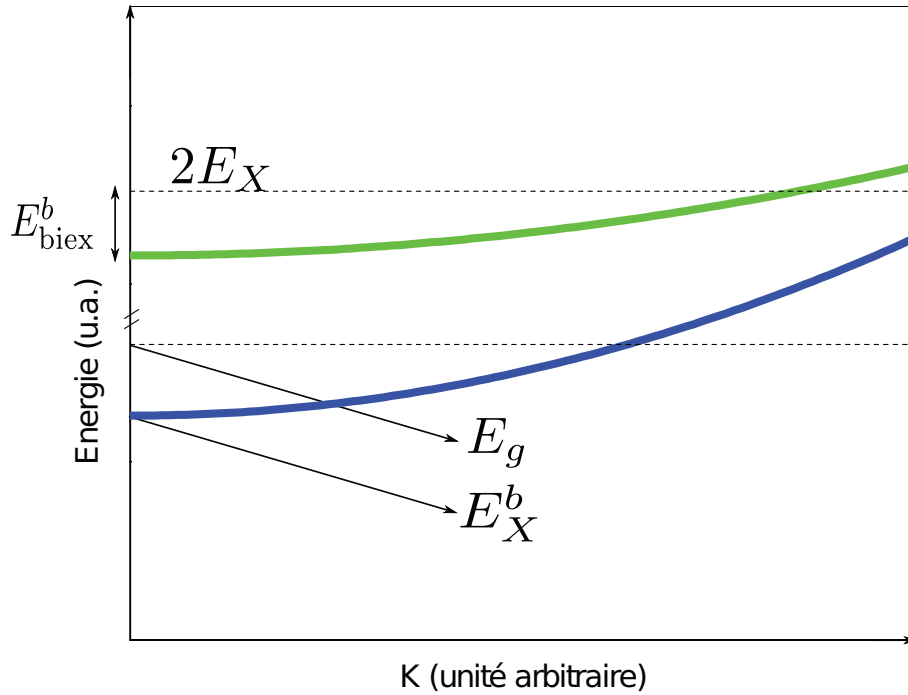


FIGURE 1.15 – Dispersion excitonique (courbe bleue) et biexcitonique (courbe verte).

1.5.1.a Techniques d'observation d'un biexciton

Plusieurs techniques de spectroscopie permettent d'accéder au niveau du biexciton. Nous verrons comment mettre en évidence un biexciton par une expérience de luminescence par une mesure d'absorption à deux photons vers l'énergie du biexciton et enfin par la technique de spectroscopie pompe-sonde.

Expérience de luminescence Pour observer un biexciton en luminescence, il faut tout d'abord former une population d'excitons. Ces excitons vont collisionner et sont alors susceptibles de former une molécule excitonique [58]. Le passage de la courbe bleue vers la courbe verte de la figure 1.15 est assuré par l'énergie de collision entre excitons. Une fois la population de biexciton établie, celle-ci va thermaliser puis relaxer vers le niveau excitonique en émettant un photon. L'énergie du photon émis est donc inférieur à celle nécessaire à la création de la population excitonique. La particularité de la raie de luminescence attribuée au biexciton est l'asymétrie que l'on observera spectralement [59]. Cela tient d'une part à la distribution thermique de Boltzmann à travers laquelle la population biexcitonique va s'organiser sur son niveau et d'autre part à la densité d'état excitonique qui permet d'allouer des niveaux pour la relaxation radiative de la population de biexciton.

La figure 1.16 - (a) présente la relaxation de la population de biexciton vers le niveau excitonique avec émission de photon. La température obtenue expérimentalement dans la référence précédente est 45 K après thermalisation de la population biexcitonique. La partie (b) de la figure affiche un spectre de luminescence caractéristique d'un biexciton avec une asymétrie de la raie constituée d'une distribution de Boltzmann à basse énergie et de la densité d'état à haute énergie.

Expérience d'absorption à deux photons Cette manipulation obéit à des règles de sélection spécifiques à la symétrie du biexciton. Dans CuCl par exemple, l'état fondamental du biexciton est de symétrie Γ_1 qui est accessible par absorption à deux photons [60]. En combinant un continuum de lumière blanche et un faisceau spectralement fin (de l'ordre du meV), on voit apparaître un creux dans le spectre du continuum [61][62] observé par transmission à travers l'échantillon.

Cela est présenté dans la figure 1.17. L'énergie du faisceau laser ajoutée à l'énergie du creux apparaissant dans le spectre du continuum (figure (a)) correspond à l'énergie du biexciton.

Spectroscopie pompe-sonde L'expérience pompe-sonde offre un autre exemple de méthode intéressante pour l'observation d'un biexciton. Il s'agit ici de pomper optiquement le système afin de créer une population d'exciton dans leur état fondamental. Après cette excitation optique, un autre faisceau appelé sonde et qui a l'énergie de la transition entre le niveau excitonique et biexcitonique permet le passage vers le niveau du biexciton. La population excitonique va subir des collisions après sa création par le faisceau pompe et, ainsi, perdre sa cohérence. L'avantage de cette méthode réside dans le fait que les règles de sélection optiques relatives à cette transition vont de fait être moins strictes que dans le cas d'une absorption à deux photons [60]. Expérimentalement, on observe une raie d'amplitude négative que l'on nomme absorption induite. Nous verrons dans la suite la signification réelle de ce terme lorsque nous étudierons la technique de spectroscopie pompe-sonde.

La figure 1.18 - (a) présente un spectre type pompe-sonde dans le cadre de l'étude d'un biexciton. La courbe bleue affiche un signal négatif centré sur la valeur de la différence d'énergie entre le niveau du biexciton et le niveau de l'exciton, comme étant représenté par la flèche bleue sur le diagramme à trois niveaux de la figure 1.18 - (b). La création d'une population d'exciton est assurée par le faisceau dit pompe qui apparaît sur le spectre de la figure 1.18 - (a) en rouge pointillé et dont la position énergétique correspond à l'énergie du niveau excitonique comme

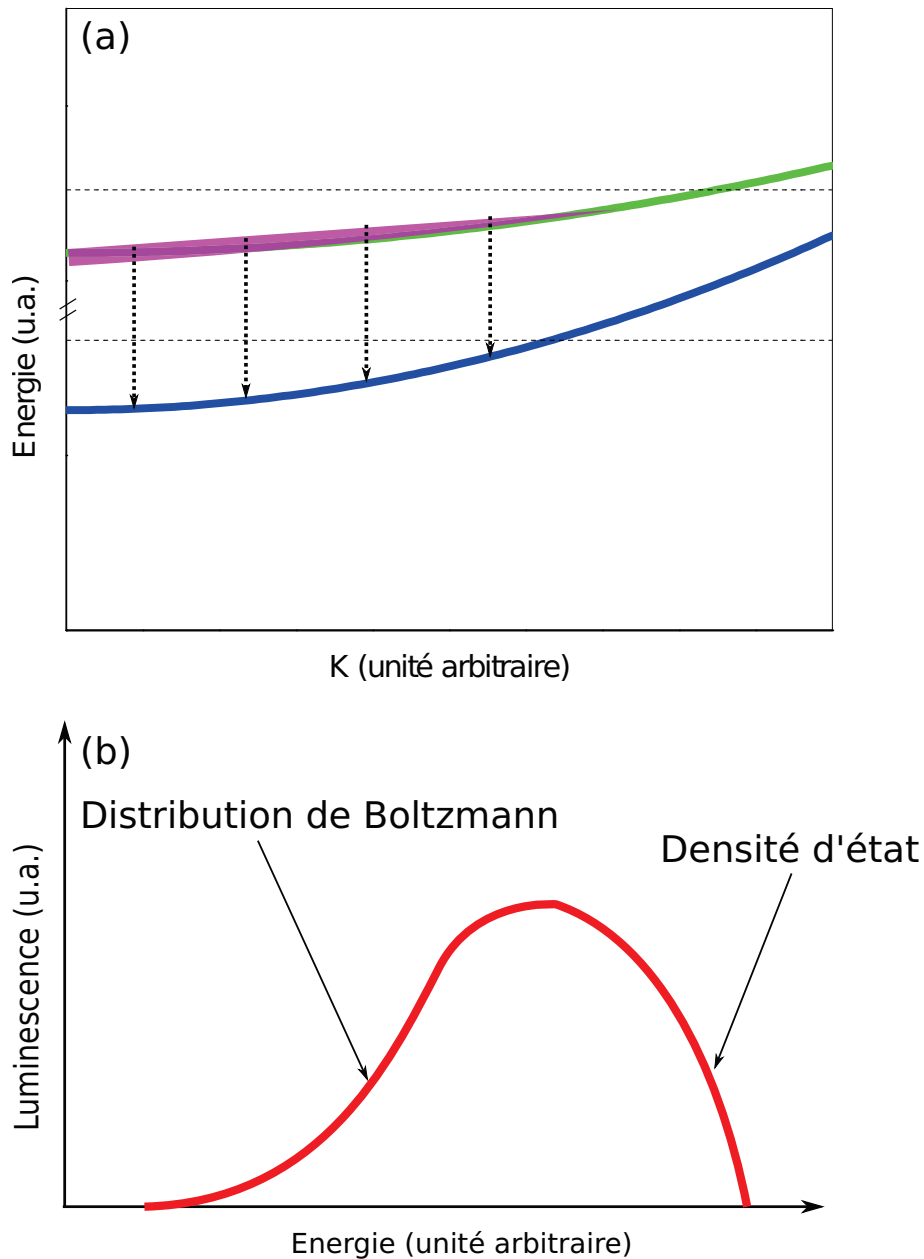


FIGURE 1.16 – (a) Schéma à trois niveaux représentant la relaxation avec émission de photon (flèches en pointillé) de la population du biexciton thermalisée (ligne rosie) vers le niveau excitonique (courbe bleue). (b) Spectre typique de luminescence de biexciton. La partie à basse énergie est décrite par une fonction de Boltzmann, celle à haute énergie par la densité d'état.

symbolisée par la flèche rouge de la figure 1.18 - (b).

Par ailleurs, il est important de souligner que l'étude du signal d'absorption induite relatif à la transition entre niveau excitonique et biexcitonique permet d'étudier la population d'exciton. Par exemple, dans le CuCl, la raie d'absorption induite présente une asymétrie qui est due à la thermalisation de la population excitonique, comme dans le cas de la relaxation avec émission

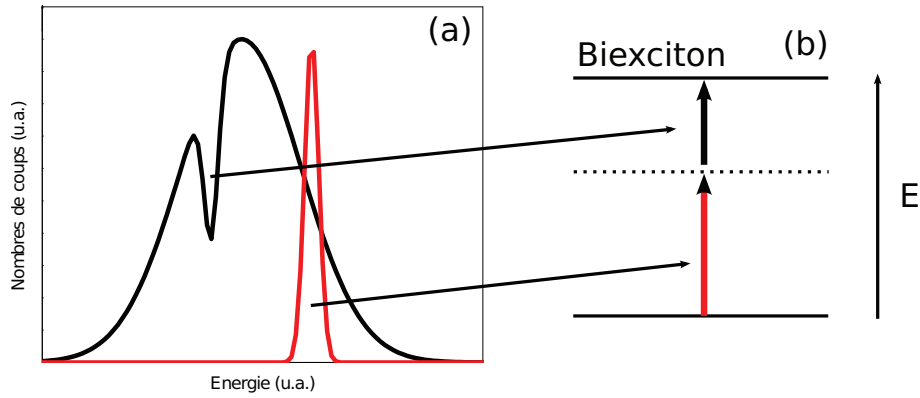


FIGURE 1.17 – (a) Spectre de lumière blanche (courbe noire) combinée avec un faisceau laser spectralement fin (courbe rouge). (b) Système à trois niveaux présentant le principe de l'absorption à deux photons. Le trait en pointillé représente un niveau intermédiaire virtuel. Les flèches noires indiquent les correspondances entre longueur d'onde (figure (a)) et énergie d'absorption (figure (b)).

de photon vue précédemment. La distribution auquel elle obéit suit une distribution de Boltzmann. Il devient alors possible de suivre la température de cette population excitonique en fonction du retard pompe-sonde en ajustant la partie de la raie orientée vers les grandes énergies par une distribution de Boltzmann [59]. En outre, on verra dans le chapitre suivant que l'intensité de la raie d'absorption induite est reliée au nombre d'excitons présents.

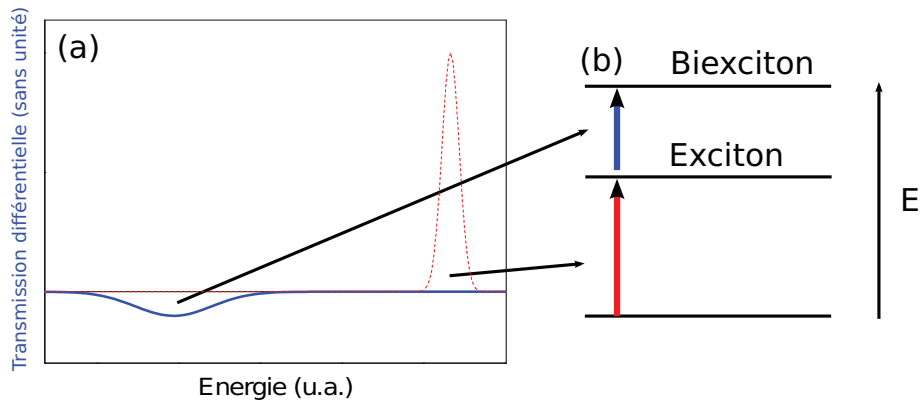


FIGURE 1.18 – (a) Spectre résultant d'une expérience pompe-sonde dans lequel apparaît un signal négatif d'absorption induite (courbe bleue) caractéristique d'une transition vers un état biexcitonique. La courbe rouge symbolise le faisceau pompe responsable du peuplement du niveau excitonique. (b) Système à trois niveaux schématisant la transition vers le niveau de l'exciton due au faisceau pompe (flèche rouge), puis à partir de cette population d'exciton, la transition vers le niveau biexcitonique (flèche bleue). Les flèches noires indiquent les correspondances entre positions en énergie (figure (a)) et énergie de transition (figure (b)).

1.5.1.b Influence de la dimensionnalité sur l'énergie de liaison

Dans un modèle simple à quatre particules sans interaction d'échange, l'énergie de liaison du biexciton dépend du rapport entre la masse effective de l'électron et du trou et il a été montré qu'un biexciton est susceptible de se former quel que soit la valeur de ce ratio [63]. Cela a fortement motivé la recherche de biexciton dans les systèmes semiconducteurs tout d'abord massifs puis à dimensionnalité réduite. On peut citer par exemple les travaux de Hönerlage *et al.* [60].

Tout comme pour l'exciton, la réduction de la dimensionnalité entraîne une augmentation de l'énergie de liaison du biexciton [64][65]. Cela a pu être observé dans des systèmes quasi-bidimensionnels tels que les puits quantiques [66] où l'énergie de liaison est 3 à 4 fois supérieur à celle obtenue dans des systèmes massifs.

Dans les systèmes quasi-unidimensionnels, on s'attend forcément à observer de même un biexciton possédant une énergie de liaison encore plus importante. Effectivement, l'expérience montre une augmentation de 40% de l'énergie de liaison du biexciton dans des fils quantiques semiconducteurs de type $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}/\text{GaAs}$ [67] observé par une expérience de mélange à quatre ondes. En outre, une expérience de pompe-sonde a permis d'observer un état biexcitonique dans des oligomères π -conjugués [68].

Dans les nanotubes de carbone, la réduction de la constante diélectrique et une augmentation des effets coulombiens entraînent la formation d'excitons stables et dont l'énergie de liaison représente une grande portion du gap. Ainsi, dans un régime à forte densité d'excitons, il semble plausible qu'un biexciton stable soit susceptible de se former [69][70].

Cependant, la formation d'un biexciton, qui est un effet bimoléculaire, fait intervenir un terme quadratique dans l'équation de population excitonique du type :

$$-Bn^2 \tag{1.39}$$

où B représente l'efficacité du branchement vers un état biexcitonique et n la densité de population excitonique. Par conséquent, l'expression (1.39) entre alors en compétition avec l'effet d'annihilation exciton-exciton qui a exactement la même forme. Pour cette raison, il est généralement admis que l'observation d'un biexciton par photoluminescence est exclue dans le cas des nanotubes [71]. En revanche, une expérience de « hole burning » similaire à l'expérience pompe-

sonde peut mettre en évidence la formation d'un biexciton stable dans les nanotubes de carbone. Cette expérience a été réalisée cette année dans des travaux réalisés parallèlement aux nôtres [72].

1.5.2 Exciton chargé : trion

Lorsque qu'un gaz de porteurs est initialement présent dans un système semiconducteur, un exciton créé optiquement interagit avec ce gaz de porteurs et est susceptible de former un état lié par interaction coulombienne à trois particules appelé trion ou exciton chargé. Celui-ci peut être vu comme une molécule de dihydrogène ionisée et son existence fut postulé la première fois en 1958 par Murray A. Lampert [56]. En 1993, Kheng *et al.* furent les premiers à observer expérimentalement un exciton chargé dans des puits quantiques dopés n par modulation [73]. L'énergie de liaison obtenue par rapport au niveau excitonique obtenue expérimentalement par Kheng *et al.*, 2,7 meV est en accord avec les prévisions théoriques prenant en compte l'effet de la dimensionnalité [74]. Dans les puits quantiques de type GaAs/Al_xGa_{1-x} dopés par modulation, un trion a de même été observé avec une énergie de liaison de 1 meV [75].

L'image simple d'un trion peut se comprendre très facilement dans le cadre d'un système extrêmement confiné comme les nanocristaux semiconducteurs, étant donné que seules quelques charges peuvent être contenues dans le nanocristal. Pour les systèmes plus étendus comme les puits quantiques, le trion est généralement formé à partir de porteurs localisés [76] sur des niveaux pièges ce qui ramène à l'image des boîtes quantiques. A haute température, cependant le trion peut cependant adopter un comportement diffusif [77]. Le trion peut donc être utilisé en tant que « sonde » de population de porteurs localisés [78].

Dans ces travaux, Brinkmann *et al.* effectuent une expérience de mélange à quatre ondes sur des puits quantiques de CdTe/Cd_{1-x-y}Mg_xZn_yTe qui sont dopés p par modulation. Le dopage par modulation est une technique qui consiste à insérer des donneurs ou accepteurs à une certaine distance des puits quantiques. Cela entraîne l'introduction de fluctuations dans le champ électrostatique ambiant dans le puit. L'étude du taux de déphasage de l'exciton et du trion présente une évolution linéaire qui varie plus rapidement dans le cas de l'exciton que pour le trion comme on peut le constater sur la figure 1.19 - (a). Le taux de déphasage γ est représenté en fonction de la densité d'exciton (de trion). Selon les auteurs, cela suggère que l'exciton reste délocalisé alors que le trion se forme à partir de porteurs localisés sur des fluctuations du champ électrostatique ambiant. En effet, la pente de la droite qui est exprimée en $\text{eV} \times \text{cm}^2$ est liée à la localisation de l'exciton (trion) [79][80]. Les valeurs obtenues pour les deux droites confirment la délocalisation de l'exciton et la localisation du trion. La figure 1.19 -

(b) présente schématiquement le piégeage des charges positives dans les fluctuations du champ électrostatique et l'apparition de trion à partir de ces dernières.

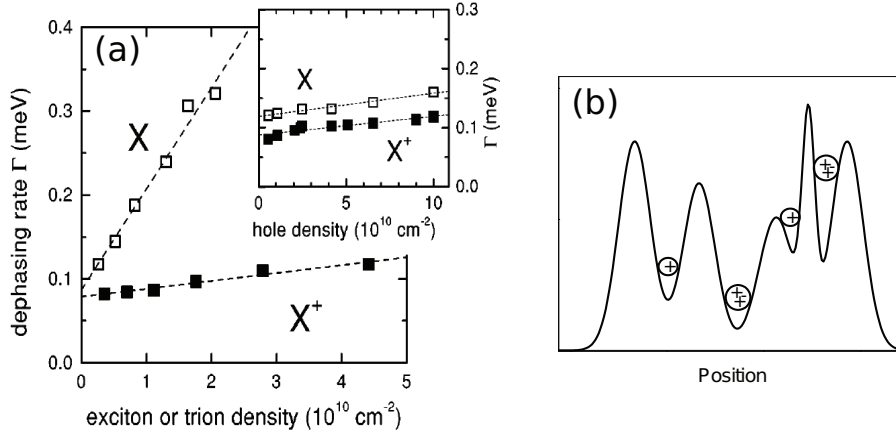


FIGURE 1.19 – (a) Figure tiré de la référence [78]. Représentation du taux de déphasage de l'exciton (X) et du trion (X^+) en fonction de la densité d'exciton (de trion). L'insert de la figure présente les mêmes données tracées en fonction de la densité de porteurs par dopage. (b) Représentation du champ électrostatique ambiant dans lequel des trions se forment à partir de charges piégés dans les fluctuations du champ.

Enfin, il faut noter que le trion fait encore l'objet d'études car il permet de mieux comprendre les interactions à plusieurs corps. On peut citer par exemple les travaux de Kin Fai Mak *et al.* dans lesquels un trion a été observé dans des feuillets de MoS_2 par une expérience de photoluminescence [81]. L'énergie de liaison obtenue (20 meV) est un ordre de grandeur supérieur à celle des trions dans les puits quantiques évoqués précédemment.

1.5.2.a Le trion dans les nanotubes de carbone

Les nanotubes étant des systèmes unidimensionnels où les énergies d'interaction coulombienne sont très grandes devant l'énergie thermique, il est raisonnable de penser qu'en cas de dopage, l'observation d'un trion est possible. Cela peut s'envisager dans le cas d'un dopage intentionnel de nanotube par exemple. Le travail de cette thèse se concentre en grande partie sur l'étude des excitons chargés dans les nanotubes de carbone *sans dopage*. Cela sera analysé et discuté dans le chapitre dédié aux résultats expérimentaux.

Néanmoins, de nombreux travaux théoriques ont pour objet le complexe trionique dans les nanotubes. Il a été ainsi montré qu'un trion stable à température ambiante peut exister. Sur la figure 1.20 - (a), tirée de la référence [82] est représentée l'énergie de liaison d'un trion négatif dans les nanotubes de chiralité (6,5) en fonction de la constante diélectrique. Le trait en pointillé

indique la position de l'énergie thermique à température ambiante. Pour des valeurs de constante diélectrique inférieure à $\epsilon = 7$, un trion stable peut exister à température ambiante.

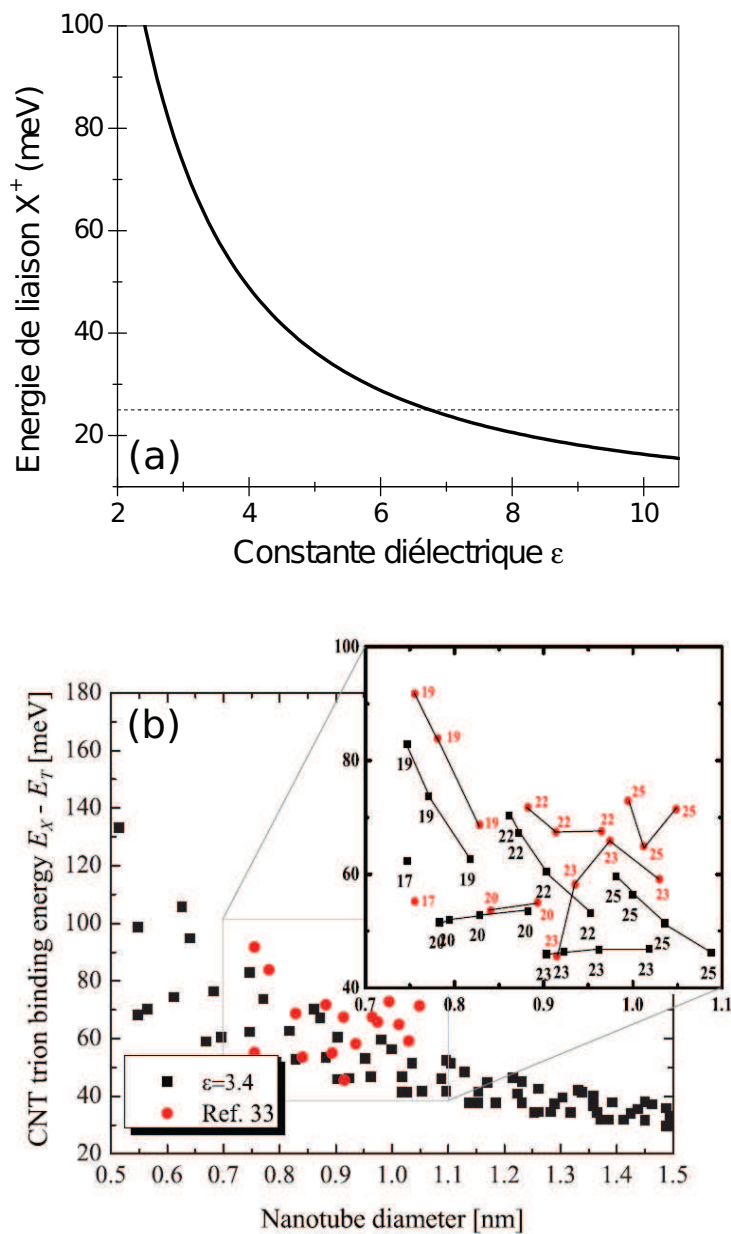


FIGURE 1.20 – (a) Figure tirée de la référence [82]. Énergie de liaison calculée en fonction de la constante diélectrique du milieu ϵ . (b) Figure tirée de la référence [83]. Énergie de liaison du trion calculée (points noirs) et obtenue expérimentalement (points rouges) en fonction du diamètre du tube.

En outre, la figure 1.20 - (b) présente les résultats théoriques et expérimentaux obtenus pour l'énergie de liaison du trion par respectivement un calcul de type Monte Carlo quantique variationnel [83] et les données de la référence [84]. L'équipe de la référence précédente a obtenu

des résultats expérimentaux sur les trions parallèlement aux travaux pratiqués durant cette thèse en étudiant des nanotubes dopés. Cela sera développé dans le chapitre 3 avec nos propres résultats sur nanotubes non-dopés. Cette énergie de liaison est tracée en fonction du diamètre du nanotube. Pour tous les nanotubes considérés, allant d'un diamètre de 0.5 nm à 1.5 nm, le trion admet une énergie de liaison supérieure à l'énergie thermique. De plus, l'accord entre les données calculées et expérimentales est excellent. La constante diélectrique doit prendre une valeur de $\epsilon = 3.4$ afin de s'approcher des conditions expérimentales. Il faut cependant noter que la constante ϵ décrite ici est une moyenne qui prend en compte l'environnement électrostatique du nanotube ainsi que la constante diélectrique propre au nanotube.

1.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons voulu souligner deux points importants. Le premier provient du fait que les nanotubes sont des systèmes quasi-unidimensionnels qui présentent des propriétés physiques uniques. Ainsi, la manière d'enrouler la feuille de graphène qui forme le nanotube détermine tous les paramètres intrinsèques du nanotube (diamètre, chiralité ...) ainsi que les énergies des excitons. Le deuxième point concerne les énergies d'interaction coulombienne mis en jeu dans les nanotubes. Celles-ci sont très importantes lorsque comparées à d'autres systèmes physiques même quasi-unidimensionnel. Cela entraîne une énergie de liaison pour l'exciton qui correspond à trois quarts du gap et conduit à la présence d'excitons extrêmement stables à température ambiante. Nous avons passé en revue les différentes classes d'exciton dans les nanotubes. Enfin, nous avons introduit les concepts de molécule excitonique que sont les biexcitons et les trions.

Chapitre 2

Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre va présenter les expériences de spectroscopie résolue en temps mises en œuvre dans le cadre de cette thèse, ainsi que les techniques utilisées pour fabriquer nos échantillons.

Pour cela, nous commencerons par lister et expliquer brièvement le montage laser puis optique nécessaire à sa mise en place et enfin, nous détaillerons les caractéristiques de l'observable expérimentale qui est la transmission différentielle. Dans un deuxième temps, les différentes techniques de fabrication de nanotubes seront passées en revue. Nous terminerons alors par la technique qui a permis le tri des nanotubes étudiés au cours des travaux de cette thèse, la méthode dite de *Nonlinear density gradient ultracentrifugation*.

2.1 Expérience pompe-sonde

2.1.1 Matériel utilisé

Cette partie présente les éléments qui ont été nécessaires au montage expérimental utilisé pour l'expérience pompe-sonde :

- Sources laser
- Système de détection

2.1.1.a Sources laser

L'étude des phénomènes excitoniques dans les nanotubes de carbone requiert des impulsions ultra-courtes de l'ordre de la centaine de femtoseconde. La source femtoseconde que nous utilisons est constituée de trois étages :

- un oscillateur produisant un train d'impulsions ultra-courtes, pompé par un laser continu

- un amplificateur qui accroît l'énergie des impulsions de plusieurs ordres de grandeur
- un OPA qui permet la génération d'impulsions accordables en longueur d'onde obtenues par des processus non-linéaires

La figure 2.1 présente schématiquement la chaîne laser.

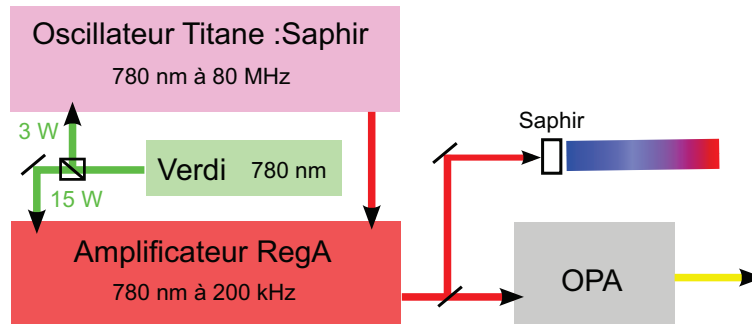


FIGURE 2.1 – Chaîne Laser

2.1.1.b Laser de pompe

Le laser de pompe utilisé produit un faisceau laser monochromatique à la longueur d'onde de 527 nm avec une puissance de 18 W. C'est un laser de type VERDI commercialisé par la société Coherent. Le milieu de gain est un cristal de Nd:YV04 (yttrium orthovanadate dopé néodyme) qui possède un fort coefficient d'absorption à la longueur d'onde de 809 nm et une bande d'émission autour de 1053 nm. Le cristal placé dans une cavité en anneau monomode est pompé par deux diodes laser. Dans la cavité, la propagation du faisceau n'étant pas unidirectionnelle, les modes parasites sont supprimés pour une meilleure stabilité en puissance en mode longitudinal. De plus, une lame en silice a été rajoutée dans la cavité, comme étalon, en vue d'un asservissement fréquentiel et d'un fonctionnement monomode.

Le cristal de Nd:YV04 est un matériau sensible aux variations de températures. Ainsi, pour minimiser les effets thermiques, le cristal de d'orthovanadate est régulé en température. Pour doubler en fréquence la longueur d'onde fondamentale de 1064 nm, un cristal de LBO est placé dans la cavité. Ce laser est très stable par rapport aux lasers de type argon grâce aux diverses boucles d'asservissements en température (sur le vanadate, l'étalon, les diodes, la tête laser, le LBO et l'embase) et d'asservissement sur la puissance délivrée.

Les 18 W produits par le laser Verdi sont ensuite séparés sur notre montage en deux chemins différents. 3 W sont utilisés pour pomper l'oscillateur et 15 W pour pomper l'amplificateur.

2.1.1.c Oscillateur titane:saphir

L'oscillateur femtoseconde utilisé pour produire un train d'impulsions ultra-courtes est un dispositif « fait maison » de type titane:saphir. Le barreau de Ti:Sa, placé dans la cavité, présente des propriétés d'amplification sur une gamme spectrale suffisamment large (de 750 à 850 nm) pour exciter un grand nombre de modes longitudinaux de la cavité laser. Quand le faisceau optique traverse le cristal, un phénomène d'autofocalisation par effet Kerr se produit. Il y a modulation de l'indice du milieu. Il en résulte un blocage des modes du laser. Le fonctionnement impulsionnel est donc favorisé. L'impulsion se reproduit à l'identique après chaque passage dans la cavité. La compensation de la dispersion de vitesse de groupe est assurée par un ensemble de deux prismes produisant une dispersion de vitesse de groupe négative. La longueur totale de la cavité laser fait environ 3 mètres et celle-ci produit des impulsions de 80 femtosecondes avec un taux de répétition de 80 MHz.

2.1.1.d Amplificateur régénératif

L'énergie lumineuse par impulsion de l'oscillateur Ti:Sa est de l'ordre de quelques nanojoules. Une telle énergie n'est pas suffisante pour l'injection d'un amplificateur paramétrique optique. En vue d'obtenir des énergies par impulsion plus importantes, nous utilisons un amplificateur optique commercial RegA 9000 de la société Coherent. Le RegA présente, comme l'oscillateur, une cavité laser dotée d'un barreau de Ti:Sa. En revanche, il contient, cette fois-ci, un Q-Switch qui a pour rôle de laisser s'emmagasiner de l'énergie dans le barreau par pompage optique. Ce Q-Switch bloque l'émission laser et les pertes par émission stimulée. La cavité contient également un cristal acousto-optique qui permet d'injecter et d'extraire les impulsions dans ou de la cavité. Quand l'énergie emmagasinée dans le barreau est maximale, une impulsion provenant de l'oscillateur Ti:Sa est injectée dans la cavité où elle va s'amplifier, puis être éjectée. L'impulsion de sortie du RegA possède donc une énergie de quelques microjoules et une durée inférieure à 200 fs. Comme dans tout montage optique, une dispersion de la vitesse de groupe augmente la durée des impulsions. Grâce à un compensateur à réseau situé à la sortie de l'amplificateur, celles-ci sont recomprimées. Le taux de répétition de l'amplificateur est 200 kHz.

2.1.1.e Amplificateur paramétrique optique - OPA

Pour amener les impulsions à l'énergie de photon des transitions optiques dans les nanotubes, une source accordable permettant de faire varier la longueur d'onde des impulsions produites est

nécessaire. Le faisceau d'impulsions issues de l'amplificateur traverse un OPA 9400 de la société Coherent à cette fin. À l'entrée de l'OPA, le faisceau d'impulsions est scindé en deux :

- La première partie, 25% est focalisée sur un cristal de saphir qui, par automodulation de phase, génère un continuum de lumière blanche.
- La seconde partie, 75 %, est doublée en fréquence par focalisation sur un cristal de BBO. Les impulsions ont alors une longueur d'onde d'environ 400 nm.

Puis le faisceau doublé et le continuum de lumière blanche sont focalisés sur un cristal de BBO où se produit un processus de conversion paramétrique. Par le biais d'une ligne à retard, on synchronise l'arrivée des composantes spectrales correspondantes. L'orientation du cristal permet d'amplifier certaines fréquences du continuum. Il en résulte la génération de deux fréquences amplifiées :

- le signal (fréquence la plus élevée) : par orientation de ce deuxième cristal de BBO, on peut donc créer un signal dont le domaine spectral s'étend de 500 à 750 nm.
- un signal complémentaire « l'idler » dont la gamme spectrale s'étend de 850 à 1400 nm.

Les deux signaux vérifient la relation :

$$\frac{1}{\lambda_{\text{pompe}}} = \frac{1}{\lambda_{\text{signal}}} + \frac{1}{\lambda_{\text{idler}}} \quad (2.1)$$

Lorsqu'on travaille dans l'infrarouge, pour le travail de cette thèse par exemple, l'équation 2.1 permet de caractériser la longueur d'onde du faisceau idler. L'impulsion est amplifiée par deux passages successifs dans le cristal de BBO. Pour nos expériences, nous avons utilisé le signal pour l'excitation en S_{22} et l'idler, pour l'excitation en S_{11} . À la sortie de l'OPA, nous générons donc une impulsion d'une durée de 150 fs environ et ayant une énergie de quelques dizaines de nanojoules par impulsion. La figure 2.2 présente le schéma de principe de l'amplificateur paramétrique optique.

2.1.1.f Cristal de saphir

Pour obtenir ce qui sera le faisceau test dans l'expérience pompe-sonde, nous utilisons une partie du faisceau issu de l'amplificateur régénératif. Celui-ci est focalisé sur un cristal de saphir qui permet la génération d'un continuum de lumière blanche par automodulation de phase.

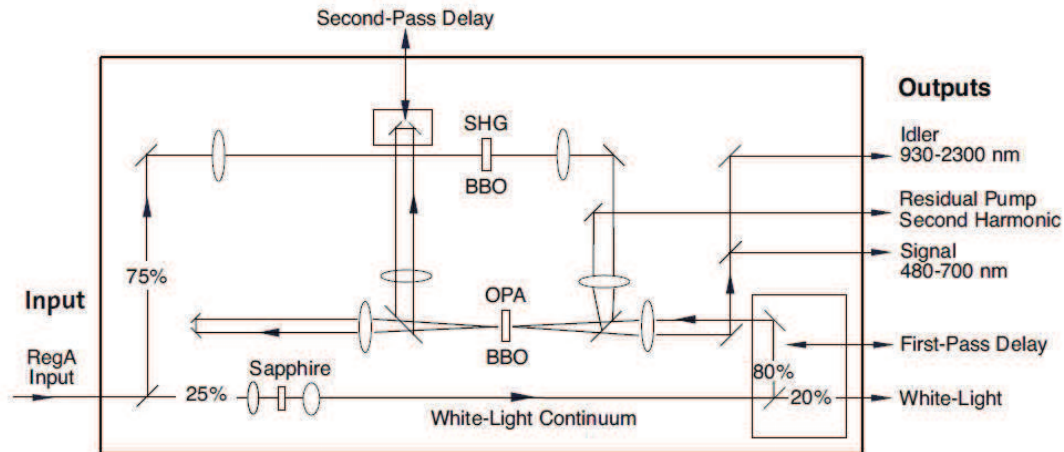


FIGURE 2.2 – Schéma de principe de l'OPA.

2.1.2 Mise en forme des impulsions

2.1.2.a Compresseur à prisme

La dispersion des vitesses de groupe dans les dispositifs utilisés est généralement positive. Les fréquences les plus basses du spectre (rouge) se propagent alors plus rapidement que les fréquences les plus hautes (bleu). Cette dispersion de vitesse de groupe engendre un étalement temporel des impulsions issues des OPAs. Afin de recomprimer temporellement les impulsions, il faut donc introduire sur le chemin optique un dispositif permettant une dispersion de vitesse de groupe négative. Une paire de prismes ou de réseaux convenablement disposés possèdent cette propriété. Sur notre dispositif expérimental, à la sortie des OPAs, les impulsions traversent une paire de prismes placées en tête-bêche. Pour obtenir des chemins optiques différents, on joue sur l'épaisseur d'air et de verre traversés par le faisceau.

2.1.3 Détection

2.1.3.a Le spectromètre

Le spectre du signal est obtenu dans nos expériences par dispersion dans un spectromètre Acton SP2156 qui se compose essentiellement d'une fente d'entrée et d'un réseau de diffraction plan encadré par deux miroirs sphériques concaves. Le faisceau lumineux incident (issu de la fente d'entrée) est réfléchi par le miroir collimateur qui le rend parallèle et le dirige sur le réseau. Il est ensuite diffracté puis, par l'intermédiaire du miroir focaliseur, est envoyé sur une barrette

de photodiodes refroidie à l'azote liquide. La longueur d'onde de blaze du réseau est à $1 \mu m$ et la résolution spectrale extrême est de 0.3 nm.

2.1.3.b La barrette de photodiodes - InGaAs

Le réseau du monochromateur décompose spatialement le signal lumineux en fonction de la longueur d'onde et illumine chaque pixel de la barrette de photodiodes. Un pixel est une photodiode de InGaAs qui transforme un photon reçu en un signal électrique. La barrette utilisée comporte une ligne de 512 pixels. Le gap de InGaAs étant dans l'infrarouge, il est possible d'observer une gamme spectrale de 850 à 1600 nm. Les nanotubes (6,5) ayant des transitions excitoniques dans l'infrarouge, le détecteur InGaAs type OMAV-512-LN de la société Roper Scientific permet de détecter les signaux pompe-sonde obtenus.

2.1.4 Expérience

Les travaux de cette thèse ont principalement mis en jeu des mesures effectuées sur un montage dit de pompe-sonde. On va brièvement exposer ici le principe de la manipulation et les moyens expérimentaux mis en œuvre pour la réaliser.

2.1.4.a Principe de la manipulation

L'expérience dite « pompe et sonde » étudie les variations dues à une impulsion pompe dans le spectre d'une deuxième impulsion qui sonde la transmission d'un échantillon en fonction du temps. Il y a donc deux faisceaux qui sont focalisés sur le système étudié. Le premier, appelé pompe, est généralement largement plus puissant que le second appelé sonde ou test.

La pompe a pour but de générer une non-linéarité dans le milieu étudié. Pour les semiconducteurs, cela revient à peupler des niveaux excités. Pour les nanotubes de carbone semiconducteurs, dont les propriétés optiques sont majoritairement gouvernées par des effets excitoniques, cela revient à créer une population d'excitons.

Le rôle du test est de venir sonder ces changements dus à la pompe. Pour obtenir une information sur la dynamique de ces changements, on décale temporellement l'impulsion pompe de l'impulsion sonde. On obtient donc un ensemble de spectres dont chacun dépend du retard entre l'impulsion pompe et sonde.

2.1.4.b Mise en place expérimentale

La figure 2.3 présente le schéma de principe expérimental de l'expérience pompe-sonde.

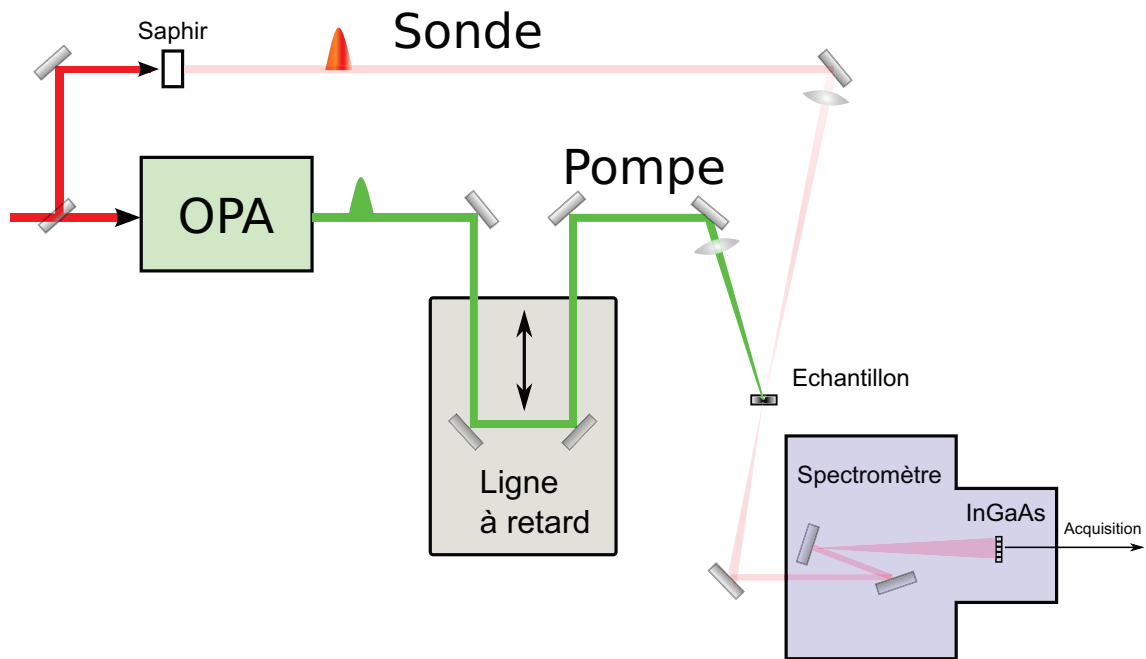


FIGURE 2.3 – Schéma de principe de l'expérience pompe-sonde

Les impulsions pompe sont issues de l'OPA. Dans le cadre de ce travail, nous avons principalement travaillé à deux longueurs d'onde d'excitation, 980 nm et 570 nm. A 980 nm, l'idler de l'OPA est utilisé tandis qu'à 570 nm, c'est le signal. Le signal et l'idler ont bien entendu le même trajet optique en sortie d'OPA. Le compresseur à prisme situé en aval permet de discriminer les deux et une fente placée derrière le compresseur permet de n'en sélectionner qu'un des deux. Pour la compression du signal pompe, l'épaisseur du verre du deuxième prisme est modifiée afin d'optimiser le puissance du signal doublé en fréquence de la pompe issu d'un cristal BBO. En effet son intensité est proportionnelle à la puissance crête du signal incident. Typiquement, en sortie de compresseur, l'énergie par impulsion de la pompe est de quelques nanojoules. La figure 2.4 présente le spectre de la pompe dans le cas d'une excitation à 980 nm, donc en utilisant l'idler de l'OPA.

Dans l'expérience pompe-sonde pratiquée, il est important de pouvoir évaluer la fluence du faisceau pompe. En effet, cela permet de connaître le nombre d'exciton que nous allons former dans le nanotube. La fluence quantifie le nombre de photons reçu par l'échantillon sur 1 cm^2 et pour une impulsion. Elle est exprimée en photons/impulsion/ cm^2 . Elle se calcule de la manière suivante :

$$F = \frac{P}{E\tau\pi R^2} \quad (2.2)$$

où F est la fluence, P est la puissance moyenne exprimée en watt, E l'énergie des photons de la pompe (1.26 eV ou 2.19 eV), τ est le taux de répétition en Hertz et R le rayon de la tache lumineuse lorsque focalisée sur l'échantillon donnée en centimètre. Pour ce dernier, on trouve $180 \pm 20 \mu\text{m}$.

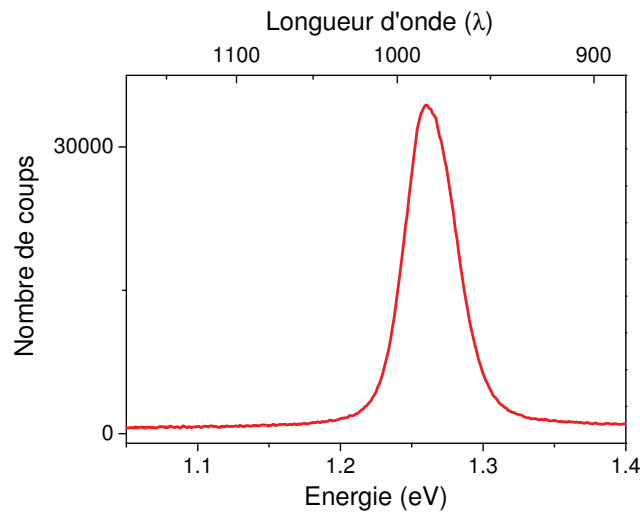


FIGURE 2.4 – Spectre de la pompe

La sonde est un continuum de lumière blanche générée dans un cristal de saphir. L'impulsion du test est elle-même comprimée et seules les longueurs d'onde dans le proche infrarouge (850 - $\sim 1300 \text{ nm}$) ne sont pas filtrées au niveau de la fente et des prismes. La figure 2.5 présente le spectre de transmission de la sonde à travers l'échantillon de nanotubes (6,5) étudié. La nette coupure visible vers 1160 nm (1.16 eV) est due à l'utilisation d'un filtre RazorEdge de la société Semrock dans le cas d'une excitation résonnante avec l'exciton S_{11} . Ce filtre est placé devant la fente d'entrée du spectromètre afin de couper tout résidu de pompe qui viendrait polluer l'acquisition.

Pour obtenir une information sur la dynamique des effets induits par la pompe dans l'échan-

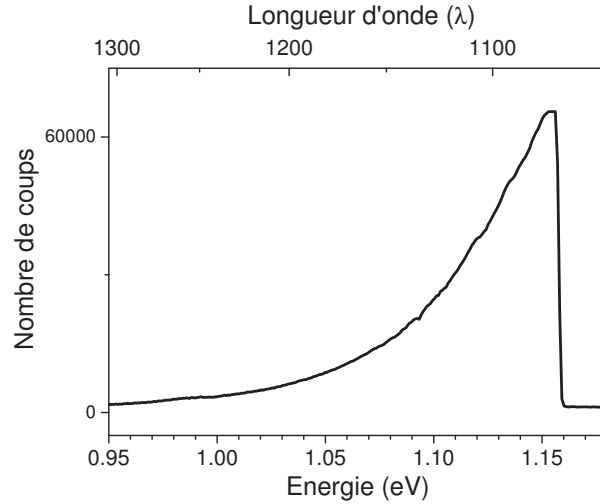


FIGURE 2.5 – Spectre de la sonde

tillon, il faut décaler temporellement l'impulsion de la pompe par rapport à l'impulsion sonde. C'est le rôle de la ligne à retard. Celle-ci augmente ou réduit le trajet optique de la pompe. On obtient ainsi un décalage temporel entre les deux impulsions.

2.1.5 Transmission différentielle $\Delta T/T$

Dans une expérience pompe-sonde, la variation du spectre de transmission de la sonde due à l'action de la pompe est étudiée. Les spectres obtenus sont appelés spectres de transmission différentielle ($\Delta T/T$). Ils sont obtenus numériquement en soustrayant la transmission du test après le passage de la pompe à celle sans la pompe. En clair :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T_{\text{avec pompe}} - T_{\text{sans pompe}}}{T_{\text{sans pompe}}} \quad (2.3)$$

La transmission différentielle peut-être reliée à l'absorption différentielle d'un échantillon. En effet, la loi de Beer-Lambert s'écrit :

$$\frac{T}{T_0} = e^{-\alpha d} \quad (2.4)$$

Ce qui donne pour l'équation 2.3 :

$$\begin{aligned}
\frac{T_{\text{avec pompe}} - T_{\text{sans pompe}}}{T_{\text{sans pompe}}} &= \frac{T_0 e^{-(\alpha_0 + \Delta\alpha)d} - T_0 e^{-(\alpha_0)d}}{T_0 e^{-(\alpha_0)d}} \\
&= \frac{e^{-\alpha_0 d} (e^{-\Delta\alpha d} - 1)}{e^{-\alpha_0 d}} \\
&= e^{-\Delta\alpha d} - 1
\end{aligned} \tag{2.5}$$

En supposant que la variation d'absorption ($\Delta\alpha$) est très petite devant l'absorption linéaire (α_0), l'équation (2.6) devient :

$$\frac{\Delta T}{T} = -\Delta\alpha d \tag{2.6}$$

Enfin, comme l'absorption d'un échantillon est proportionnelle aux nombres de particules (n) qui absorbent un photon d'énergie donnée, on peut écrire que :

$$\Delta\alpha(\lambda, t) = \sum_{i,j} \epsilon_{i \rightarrow j}(\lambda) (\rho_{i,\text{avec pompe}}(t) - \rho_{i,\text{sans pompe}}(t)) \tag{2.7}$$

$\epsilon_{i \rightarrow j}(\lambda)$ est proportionnel à la force oscillateur entre les niveaux i vers j . ρ_i mesure la différence de population entre le niveau fondamental et le niveau i . De l'équation (2.7), on tire :

$$\frac{\Delta T}{T} \propto -\Delta\rho \tag{2.8}$$

où $\Delta\rho = \rho_{i,\text{avec pompe}}(t) - \rho_{i,\text{sans pompe}}(t)$.

Dans le cas des semiconducteurs et plus précisément dans le cas des nanotubes de carbone, ce $\Delta\rho$ traduit la variation des niveaux excités et fondamentaux suite à l'action de la pompe en première approximation.

Il y a deux cas à considérer pour l'analyse des spectres obtenus. On peut en effet obtenir une valeur soit positive, soit négative de transmission différentielle. Le signe possède une signification physique différente. Nous détaillons ci-dessous la signification physique de ce signe.

- $\Delta T/T \geq 0$ D'après l'équation 2.8, cela signifie que $\Delta\rho \leq 0$ ou que $\rho_{i,\text{avec pompe}}(t) \leq \rho_{i,\text{sans pompe}}(t)$.

Comme la différence de population entre niveaux fondamental et excité après excitation optique ($\rho_{\text{avec pompe}}$) est inférieur à celui sans la pompe ($\rho_{\text{sans pompe}}$), on en déduit que des porteurs ont été promus sous l'action de la pompe. En clair, cela signifie qu'une transmission différentielle positive indique dans le cas des nanotubes qu'une population d'excitons existe suite à l'action de la pompe. On appelle cet effet une transmission induite que l'on notera TI dans la suite du

manuscrit.

- $\Delta T/T \leq 0$ Le cas d'une transmission différentielle négative implique que $\rho_{i,\text{avec pompe}}(t) \geq \rho_{i,\text{sans pompe}}(t)$. L'idée est la suivante : la pompe induit une absorption qui n'était pas présente avant. Plusieurs phénomènes physiques peuvent conduire à cela. Il peut s'agir d'une absorption à partir d'un niveau excité qui a été préalablement peuplé par la pompe. En particulier, la formation d'un complexe excitonique à partir d'un niveau excitonique peuplé par la pompe.

On appelle cet effet une absorption induite notée par la suite AI.

La figure 2.6 schématise les cas d'une transmission différentielle positive et négative dans un système excitonique. Lorsque la pompe peuple le premier niveau, celui à un exciton, le photon sonde va être transmis si celui-ci possède la même énergie que la pompe, comme c'est le cas du photon schématisé par une flèche ondulante verte. On obtient alors une transmission différentielle positive.

Le photon sonde peut encore être absorbé si celui-ci apporte l'énergie nécessaire à former un complexe excitonique, schématisé par une flèche verticale rouge. Dans ce cas, le signe de la transmission différentielle observée est négatif.

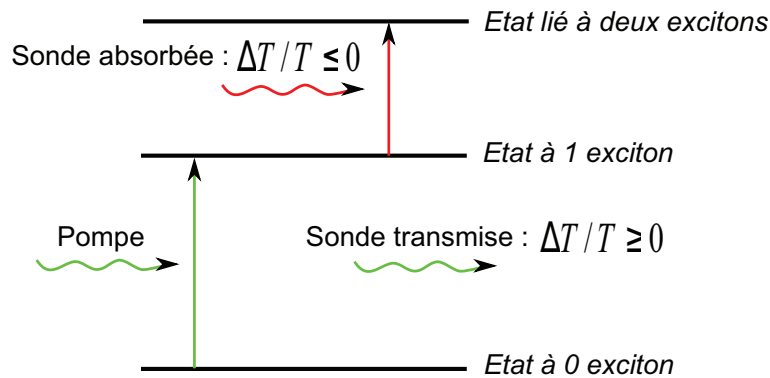


FIGURE 2.6 – Schéma à trois niveaux représentant l'interprétation du signe de $\Delta T/T$

La figure 2.7 présente un spectre de transmission différentielle classiquement obtenu lors d'une acquisition. L'échantillon est composé d'un ensemble de nanotubes en solution comportant différentes familles. Dans la plage de longueurs d'onde représentée, on peut voir le signal excitonique typique des nanotubes (9,2) et (7,6) qui apparaît comme une transmission induite. À plus haute énergie, un signal négatif est visible sur la figure qui dénote une absorption induite par la pompe. Les signaux observés sur les excitons ont généralement l'ordre de grandeur du pourcentage. On verra par la suite que les signaux d'absorption induite issues de nos données

sont généralement plus faibles, ne dépassant pas 10^{-4} .

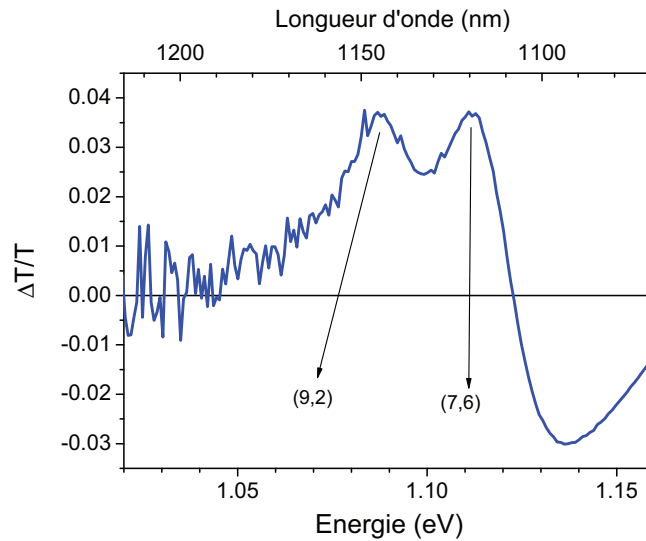


FIGURE 2.7 – Spectre de transmission différentielle typique sur un ensemble de nanotubes en solution avec plusieurs familles. Les flèches indiquent la position énergétiques des excitons des nanotubes (9,2) et (7,6).

Mise en œuvre expérimentale

Afin de pouvoir comparer le spectre de transmission de la sonde avant et après l'effet de la pompe, nous utilisons un hacheur de faisceaux que l'on place devant le trajet de la pompe. Ce dernier permet de moduler périodiquement l'intensité du faisceau pompe à une fréquence donnée, typiquement 110 Hz dans le cas de notre expérience.

La barrette de photodiode utilisée nécessite en effet un certain temps pour chaque acquisition. C'est à dire qu'elle somme le signal provenant des photons détectés durant l'intervalle de temps correspondant. Comme nous voulons pouvoir faire la différence entre la transmission avec et sans la pompe, le temps d'exposition de la barrette de photodiode est fixé à 3 ms, ce qui correspond à moins de la moitié de la période du hacheur de faisceaux (9 ms). Ainsi, sur une période du hacheur, la barrette de photodiode acquiert un spectre de transmission avec et sans la pompe.

2.2 Échantillons

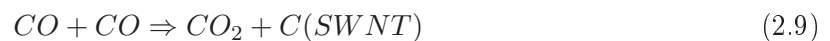
Il y a différentes méthodes de synthèse des nanotubes de carbone. Certaines permettent d'en fabriquer une grande quantité mais la qualité s'en trouve diminuée. Dans cette partie, nous allons brièvement présenter les différentes méthodes et nous parlerons plus précisément de celle qui a été utilisée pour ce travail de thèse.

2.2.1 Méthodes de synthèse de nanotubes de carbone

2.2.1.a Méthode de synthèse HiPco

La méthode de synthèse de nanotubes HiPco (High Pressure Carbon Monoxide) est un procédé chimique de dépôt en phase vapeur à haute température. Elle a été développée à l'université Rice dans le groupe de R. Smalley [85].

Les nanotubes de carbone croissent à haute pression (30-50 atm) et dans une atmosphère de monoxyde de carbone affluant sur des clusters de fer qui servent de catalyseurs. Les clusters de fer sont formés *in situ*, le fer est simplement ajouté dans l'écoulement de gaz sous la forme de $Fe(CO)_2$. Sous l'effet de la température, $Fe(CO)_2$ se décompose et les atomes de fer s'aggrègent en cluster. Ces clusters servent de particules catalyseurs sur lesquelles viennent nucléer les nanotubes. L'équation chimique de formation des nanotubes est alors la suivante :



Le grand avantage de cette méthode est la possibilité de produire les nanotubes rapidement à raison de quelques mg par heure. Cependant, parmi les nanotubes produits, on trouve de nombreuses chiralités en proportion assez proche. Les conditions de synthèse de type HiPco sont précisées dans la référence [85]

2.2.1.b Autres méthodes de synthèse

Il existe plusieurs autres méthodes de fabrication de nanotubes. Il n'est pas de notre propos de toutes les expliciter mais on peut en citer quelques-unes. Les méthodes de production les plus courantes sont l'ablation laser qui permet de produire des nanotubes à plusieurs feuillets [86], la méthode dite de décharge électrique (*arc discharge*) qui permet de produire des nanotubes en grande quantité [87] et la méthode de déposition par vapeur chimique (CVD). Il existe encore une méthode de synthèse appelée CoMoCAT et qui permet de mieux isoler certaines chiralités de

nanotubes en maîtrisant mieux la taille des clusters sur lesquelles viennent nucléer les nanotubes lors de la croissance [88].

2.2.2 Méthode de tri par "Nonlinear Density gradient ultracentrifugation"

Cette méthode a été développée par le groupe du professeur R.B. Weisman de l'université Rice en 2010. Les échantillons que nous avons utilisés durant cette thèse ont été fabriqués par cette équipe. Elle permet une sélection presque parfaite des chiralités en phase liquide. Cependant, la concentration de nanotubes devient alors assez faible.

La méthode est basée sur une ultracentrifugation à gradient de densité (DGU). Elle permet à partir d'un ensemble de nanotubes obtenus par la méthode HiPco de séparer les nanotubes en fonction de leur chiralité. L'avantage de partir d'un ensemble de nanotubes fabriqués par la méthode HiPco est le fait que l'on trouve une trentaine de chiralité différente ayant des diamètres de 0.7 nm environ jusqu'à 1.2 nm. Jusqu'à présent, il était presque impossible de pratiquer une DGU sur de tels ensembles car le nombre d'espèces présentes était trop grand.

L'idée de la méthode est d'utiliser une DGU ajustée en préparant des tubes de centrifugation comprenant des gradients non-linéaire en forme de S (S-shaped). Cela permet de séparer et d'enrichir jusqu'à une dizaine de chiralités différentes. La figure 2.8 présente un tube de centrifugation dans lequel on peut voir la séparation des espèces après ultracentrifugation. La référence [89] précise les étapes de la méthode.

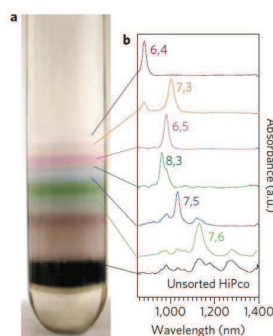


FIGURE 2.8 – (a) Tube de centrifugation où sont visibles une dizaine d'espèce enrichie. (b) Spectre d'absorption de chaque espèce d'après la référence [89]

Pour les expériences effectuées durant cette thèse, nous avons étudié une chiralité précise, les nanotubes (6,5) obtenus par DGU non-linéaire. La figure 2.9 présente le spectre d'absorption linéaire des échantillons étudiés. Les surfactants qui permettent de solubiliser les nanotubes sont du sel biliaire. Le surfactant est lié par liaison Van der Waals au nanotube. Son autre

extrémité, de type $CO_2^- - Na^+$ est hydrophile et permet donc la solubilisation du nanotube en phase liquide. Mais le second avantage de ce mode de fonctionnalisation est le fait qu'il n'interagit pas avec la configuration électronique des électrons π qui sont responsables des états électroniques dans les nanotubes. Cela a été démontré dans une étude optique [90] portant sur des échantillons fonctionnalisés avec différents surfactants. Aucun déplacement de pic d'absorption n'a été enregistré pour le sel biliaire.

Sur le spectre d'absorption, on peut voir le pic de la transition excitonique S_{11} à 1.26 eV (980 nm) et le pic de la transition excitonique S_{22} à 2.19 eV (570 nm). En outre, une contribution des nanotubes de chiralité (8,6) est aussi visible à 1.05 eV (1170 nm).

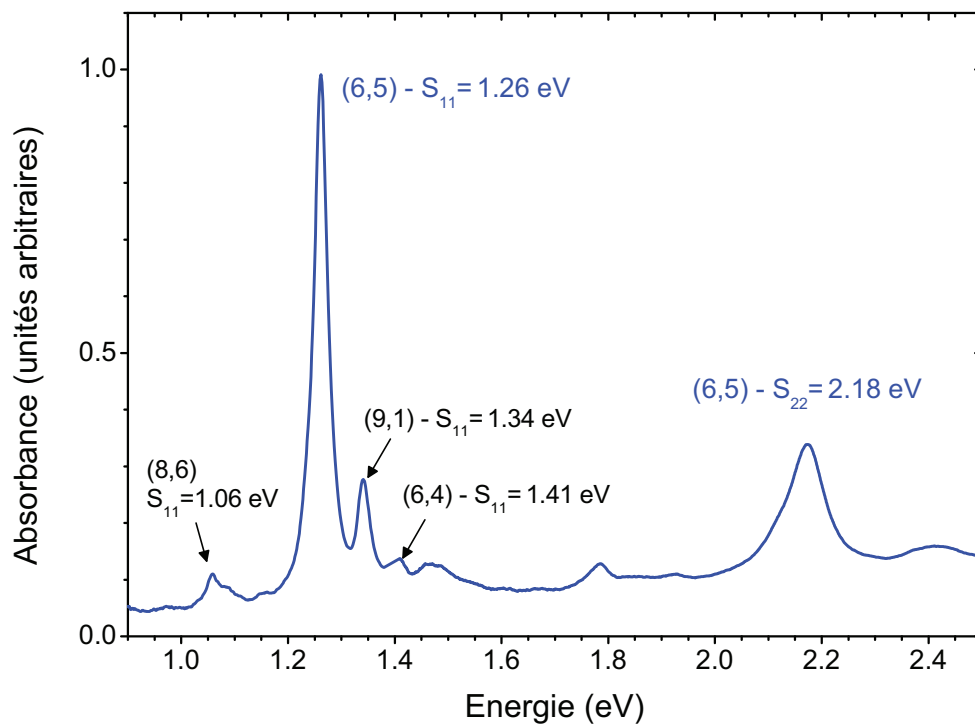


FIGURE 2.9 – Spectre d'absorption linéaire des échantillons de nanotubes de chiralité (6,5) étudiés.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux : dynamique des excitons et des charges

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différents résultats obtenus grâce à la spectroscopie pompe-sonde sur les échantillons de nanotubes de carbone (6,5). Le chapitre est organisé comme suit :

- Nous analyserons les spectres différentiels en mettant en évidence les différentes contributions présentes.
- Nous verrons dans une deuxième partie la dynamique des états contribuant aux spectres et discuterons les processus physiques associés. La présence d’annihilation exciton-exciton (EEA), la création de charges libres dans le nanotube ainsi que la formation de trions seront mis en évidence. Enfin, nous discuterons la formation d’un état biexcitonique.

3.1 Présentation des spectres de transmission différentielle

L’expérience pompe-sonde que nous avons utilisée produit pour chaque retard entre pompe et sonde un spectre de transmission différentielle. On peut, sur un spectre, obtenir tout un ensemble d’information sur les états excités dans les nanotubes de carbone [91]. Ainsi, nos expériences pratiquées sur des échantillons ultra-purifiés a permis de mettre en évidence l’état excitonique S_{11} , l’état trionique ainsi que l’état biexcitonique des nanotubes de chiralité (6,5).

Les transitions excitoniques S_{11} et S_{22} sont visibles sur la figure 2.9 du chapitre 2 à respectivement 980 nm (1.26 eV) et à 570 nm (2.19 eV). La pompe peut être ajustée en sortie d’OPA à ces deux longueurs d’onde d’excitation. Son spectre est visible sur la figure 2.4.

La figure 3.1 présente les spectres de transmission différentielle obtenus après excitation

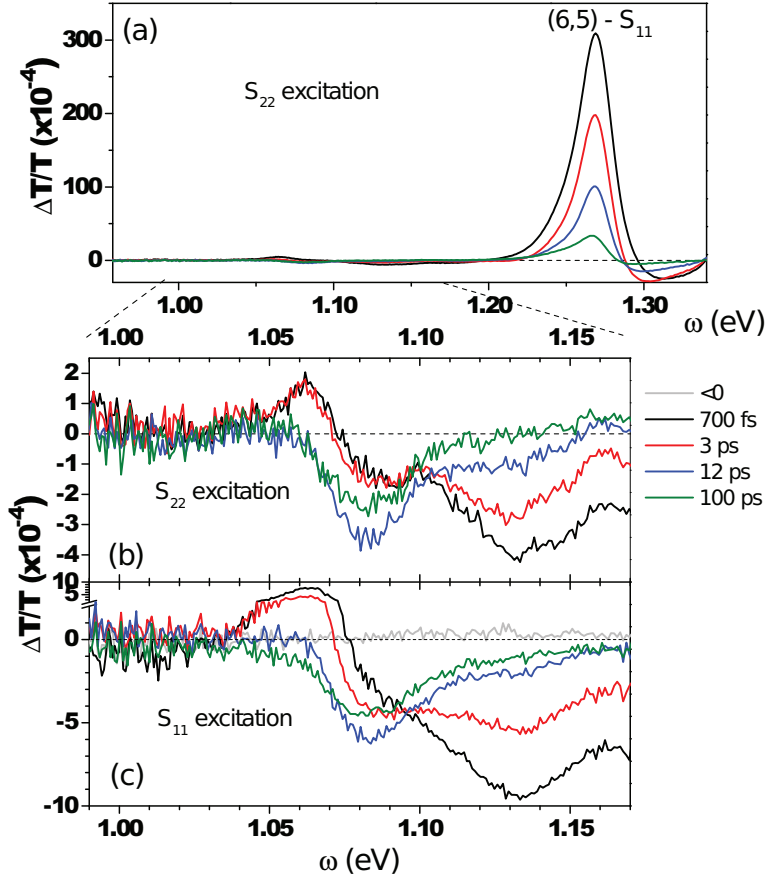


FIGURE 3.1 – Spectres de transmission différentielle obtenus après pompage en S_{22} (a) et (b) et pompage optique en S_{11} (c). (b) est un zoom de la zone d'énergie comprise entre 1 eV et 1.16 eV.

de la raie S_{22} pour la figure 3.1(a) - (b) et S_{11} pour la figure 3.1(c). La figure 3.1(b) est un agrandissement de la région d'énergie comprise entre 1 eV et 1.16 eV de la figure 3.1(a). On peut y observer différentes contributions en transmission induite (TI) et en absorption induite (AI). Il y a deux signaux de TI. Le premier se situe à 1.26 eV et est visible sur la figure 3.1(a), le second est visible vers 1.06 eV et apparaît sur la figure 3.1(b) et (c). En outre, on observe deux contributions négatives (AI) à 1.08 eV et à 1.13 eV sur la figure 3.1(b) et (c).

Par comparaison entre les figures 3.1(b) et (c), qui sont respectivement obtenues après excitation en S_{22} et S_{11} , on voit que le choix de l'une ou l'autre énergie de photon n'a pas de conséquence quant à la forme des spectres et, visiblement¹, à leur évolution temporelle. En effet, lorsqu'une population d'exciton est créée en S_{22} , celle-ci subit une relaxation très rapide vers le niveau S_{11} en environ 40 fs [92]. Cela signifie qu'avec une résolution temporelle de l'expérience d'environ 100 fs, cette relaxation apparaît comme instantanée.

1. Cela sera vérifié plus quantitativement dans la partie consacrée à la dynamique.

On remarque néanmoins que le rapport signal/bruit est meilleur lors d'une excitation S_{11} . Cependant, l'avantage d'une excitation non dégénérée à la transition S_{11} est d'avoir une pompe dont la longueur d'onde se situe loin de la région spectrale étudiée. Ainsi, cela permet de sonder une plus large zone d'énergie et notamment la région où est localisé l'exciton S_{11} à 1.26 eV. La force de cette expérience réside dans le fait qu'il nous est possible, en enregistrant un spectre, d'obtenir tout un ensemble d'informations concernant des nanotubes d'une même famille.

3.1.1 Identification des différentes contributions

Réaliser une expérience de pompe-sonde avec un continuum spectral apporte un avantage certain pour la compréhension des phénomènes physiques en jeu. En effet, l'étude du signe et de la position en énergie constituent de solides outils permettant l'identification des signaux ainsi que leur possible inter-connexion. Nous allons analyser dans cette partie les spectres de transmission différentielle obtenus et affecter chaque contribution à un processus physique. En premier lieu, nous identifierons les signaux relatifs à la population d'excitons. Puis nous déterminerons les contributions spectrales issues de molécules excitoniques, tels que trion et biexciton.

Le tableau 3.2 résume l'ensemble des contributions visibles sur nos données. La première colonne affiche l'énergie à laquelle la transition se produit, la deuxième colonne donne le signe du signal et la dernière colonne présente notre interprétation physique de la contribution concernée que nous expliquerons dans ce chapitre. X_i désigne l'exciton S_{11} d'un nanotube de chiralité i , XX_i représente un état biexcitonique et X_i^* est un trion. Dans la suite, lorsque nous utiliserons l'une de ces trois notations sans préciser la chiralité, cela signifiera que nous nous référons aux nanotubes de chiralité (6,5).

Énergie	Signe	Interprétation
1.06 eV	+	$X_{(8,6)}$
1.08 eV	-	$X_{(6,5)}^*$
1.13 eV	-	$XX_{(6,5)}$
1.26 eV	+	$X_{(6,5)}$
1.3 eV	-	$X_{(6,5)}$

FIGURE 3.2 – Tableau récapitulatif des différentes contributions visibles sur les spectres pompe-sonde. X_i dénote un exciton d'un nanotube de chiralité i , X_i^* est le symbole du trion et XX_i est un état de biexciton.

3.1.1.a Signaux excitoniques

Les signaux positifs visibles sur la figure 3.1(a) à 1.26 eV et sur les figures 3.1(b)-(c) à 1.06 eV sont respectivement attribués aux transitions excitoniques S_{11} des nanotubes (6,5) et (8,6). Sur le spectre d'absorption linéaire des échantillons étudiés, figure 2.9, on observe en effet, un pic d'absorption à ces deux énergies. Pour l'attribution des chiralités, on utilise la référence [23] qui donne les énergies d'absorption des excitons S_{11} pour une cinquantaine de nanotubes différents.

Dans nos échantillons, les nanotubes (8,6) sont des résidus qui n'ont pas pu être complètement éliminés lors de la purification et sont donc considérés dans nos expériences comme des signaux « parasites ». Le signal de l'exciton des (6,5) est en revanche plus intéressant car il permet d'obtenir des informations sur la dynamique de la population d'excitons créés et, par là même, sur le mode de relaxation de cette dernière. Sur la figure 3.1 - (c) où l'échantillon est excité en S_{11} des nanotubes (6,5) (1.26 eV), les nanotubes (8,6) sont en fait aussi excités près d'une résonance particulière, celle de leur bande à phonon absorptive² situé à environ 200 meV au-dessus du niveau S_{11} (et donc vers 1.26 eV). Cependant, il y a un facteur 100 entre le signal excitonique des (6,5) et celui des nanotubes (8,6) ce qui permet d'affirmer que les spectres sont dominés par la présence des (6,5).

Le fait que ces signaux excitoniques soient positifs provient principalement du remplissage de l'espace des phases. Les états excitoniques se développent sur des états d'électrons et de trous des bandes de conduction et de valence. L'excitation d'une forte population d'excitons provoque donc une diminution de la force oscillateur associée à l'énergie de cette transition proportionnelle à l'occupation dans l'espace des phases. Par conséquent, les photons « sonde » possédant l'énergie de cette transition seront d'autant moins absorbés que le nombre d'excitons formés sera grand. Cela explique en grande partie la transmission induite observée. Ainsi, il est possible de relier l'intensité de la TI à la valeur du nombre d'excitons formés.

$$\frac{\Delta T}{T}(t) \propto n_X(t) \quad (3.1)$$

Nous verrons par la suite que les porteurs libres photocréés modifient également l'absorption excitonique et qu'une partie de la force oscillateur de l'exciton est susceptible d'être transférée à la transition vers un état trionique mais qu'il est tout de même possible de considérer l'amplitude de la TI de l'exciton comme une mesure du nombre d'exciton présent. Cette discussion sera développée dans la partie 3.2.3.b.

2. voir chapitre 1

La forme de la raie de $X_{(6,5)}$ est fortement asymétrique avec une partie négative (AI) à 1.3 eV. Voici l'explication la plus couramment employée quant à l'origine de cette AI :

Dans la littérature [93], il a été proposé que cette AI provienne d'une transition d'un état excitonique sombre de parité positive situé énergétiquement juste en-dessous de l'état brillant vers un niveau du continuum d'états à deux excitons.

3.1.1.b Signal trionique

Sur la figure 3.1 (b) et (c), un signal négatif est visible à $E = 1.08$ eV. Nous attribuons cette contribution à une transition trionique. Comme on a pu le voir dans le chapitre 1.5, un trion est un état lié constitué d'un exciton et d'une charge qui peut être positive ou négative. Avant d'analyser le cheminement physique qui conduit à la création d'une charge libre dans le nanotube, l'argument sur lequel s'appuie cette attribution à une transition vers un état trionique va être développé.

Observation d'un signal trionique sur nanotubes dopés

En 2011, une équipe de chercheurs japonais [84] a mis en évidence l'apparition d'un nouveau pic de luminescence lorsque les nanotubes sont dopés p de manière intentionnelle. L'expérience de photoluminescence est pratiquée sur un ensemble de nanotubes comportant plusieurs chiralités de nanotubes.

En raison de l'introduction de trous, ce nouveau pic de luminescence a été attribué à un exciton chargé positivement. Ces résultats sont illustrés dans la figure 3.3. Le graphique (c) présente deux spectres de luminescence d'un ensemble de nanotubes avec une majorité de (7,5). Les spectres sont normalisés à la valeur atteinte par le pic de luminescence dû à l'exciton S_{11} des (7,5). Les courbes noire/rouge présentent le cas de nanotubes non-dopés/dopés. La flèche bleue indique un nouveau pic de luminescence à une énergie inférieure à celle de l'exciton S_{11} dans le cas des nanotubes dopés. Les auteurs interprètent ce pic comme étant la luminescence d'un trion positif.

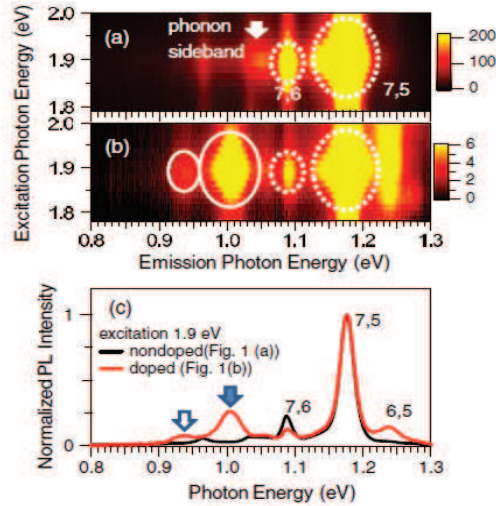


FIGURE 3.3 – Figure tirée de la référence [84]. La carte $2d$ montre dans le cas de différentes chiralités un nouveau pic satellite à plus basse énergie par rapport à l’exciton lorsque le nanotube est dopé. Le graphe du bas présente ce même résultat dans le cas des nanotubes (7,5) où on voit clairement un pic d’émission sur la courbe rouge attribué donc à un trion.

Observation de trions sur nanotubes uniques et non-dopés

Dans le cadre d’une collaboration avec l’équipe du professeur Brahim Lounis du laboratoire LP2N de Bordeaux, nous avons pu montrer que la formation « tout optique » d’un complexe trionique dans les nanotubes est possible. Une expérience de micro-luminescence sur nanotube unique a été effectuée. Elle permet de mettre en évidence des propriétés physiques intrinsèques de ces objets de taille sub-micrométriques.

De nouveaux pics de luminescence (fig. 3.4) ont pu ainsi être observés à des énergies inférieures à celle de l’exciton S_{11} et qui correspondent aux énergies de l’expérience de l’équipe japonaise. Le point important ici réside dans le fait qu’aucun traitement chimique n’est appliqué aux nanotubes, i.e., aucun dopage. Du fait de la correspondance des énergies entre les expériences des deux équipes, il a été conclu que ces nouveaux pics de luminescence provenaient de la création de trions dans les nanotubes de manière « tout optique ».

Dans la figure 3.4, on peut voir un spectre de luminescence pour trois chiralités de nanotubes différentes. Les courbes noires représentent la luminescence enregistrée après avoir excité en continu le nanotube à basse intensité ($\ll 1 \text{ kW/cm}^2$). On peut voir un pic de luminescence principal vers 1.26 eV pour les (6,5), 1.2 eV pour les (11,0) et 1.4 eV pour les (6,4) qui est caractéristique de la luminescence de l’exciton S_{11} .

Environ 130 meV en-dessous, un pic satellite est observé et se rapporte à un état lié exciton-

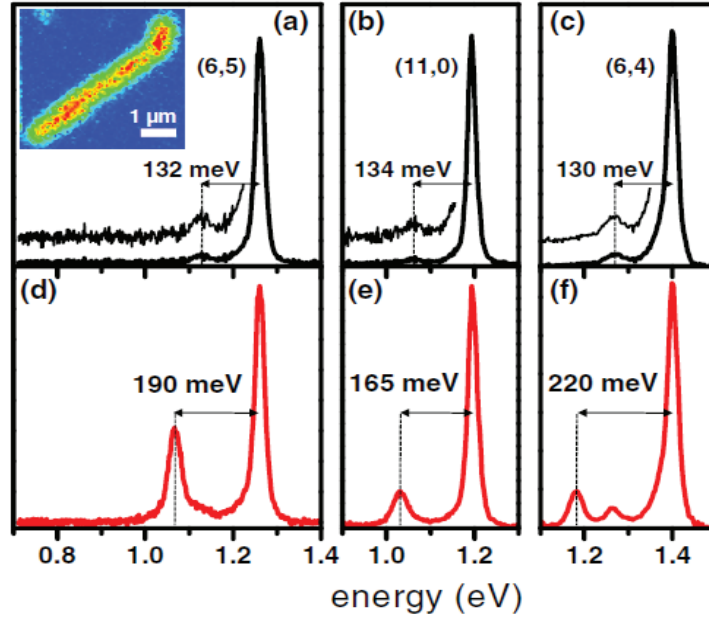


FIGURE 3.4 – Spectre de luminescence obtenu sur des nanotubes uniques après excitation continue à basse intensité (courbe noire) et à forte intensité (courbe rouge) pour trois chiralités de tubes différentes.

phonon³ dont nous avons parlé dans le chapitre 1. L'énergie d'émission de ce pic ne dépend que faiblement du diamètre du nanotube [22].

Les courbes rouges de la figure 3.4 représentent la luminescence enregistrée après avoir excité en continu le nanotube à forte intensité ($> kW/cm^2$). On voit apparaître un nouveau pic de luminescence une centaine de millielectron-volts sous l'exciton brillant. Par comparaison avec les énergies trouvées dans les travaux de l'équipe japonaise citée plus haut, on en déduit que ce pic est la signature de la luminescence d'un trion dans le nanotube. La clé pour obtenir un trion de manière « tout optique » semble résider dans la forte densité d'énergie apportée au nanotube.

La figure 3.5 représente la différence d'énergie entre le pic de luminescence affecté au trion et l'énergie de l'état excitonique brillant en fonction du diamètre. L'insert de la figure situé en bas à droite montre un histogramme des mesures effectuées par nanotube (ici pour les (6,5)). L'insert placé en haut de la figure présente l'interprétation de la séparation en énergie entre exciton S_{11} et trion proposé par Matsunaga *et al.* [84]. Les calculs pratiqués par Ronnow *et al.* [94] sous-estiment en effet la valeur de la différence d'énergie entre trion et exciton. Ici, les auteurs proposent de rajouter la valeur de l'énergie d'échange entre exciton singulet et exciton triplet et de définir l'énergie de liaison du trion à partir de l'exciton triplet [95].

3. phonon sideband en anglais

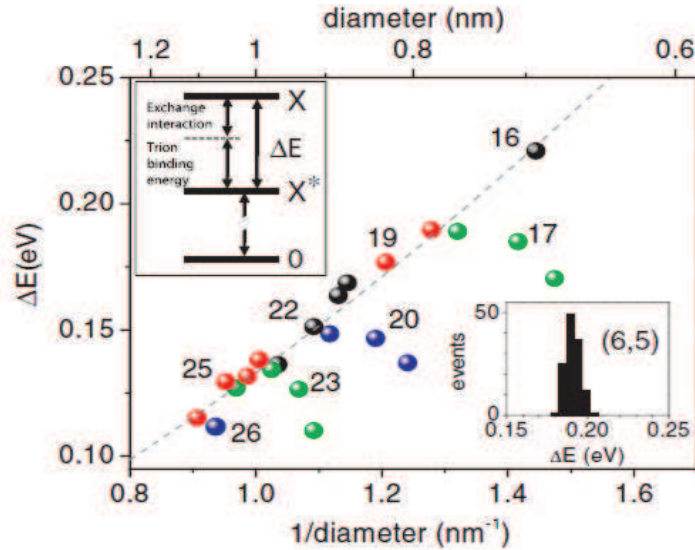


FIGURE 3.5 – Représentation de la différence d'énergie entre le pic de luminescence affecté au trion et l'énergie de l'état excitonique brillant.

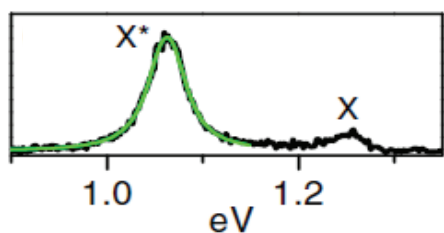
Enfin, on peut voir que ΔE obéit à une loi de famille aussi appelé *Kato plot*. Ceci montre que le trion est bien une réalité physique intrinsèque au nanotube, cf. chapitre 1.

La question centrale à laquelle vont répondre les expériences pompe-sonde effectuées durant cette thèse est la suivante : quelle est le phénomène physique qui entraîne la libération d'une charge libre dans le nanotube, charge qui peut ensuite former un état lié avec un exciton ?

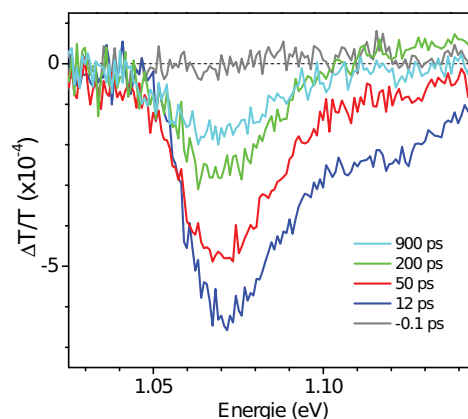
Observation de trions sur un ensemble de nanotubes non-dopés

Revenons aux spectres de transmission différentielle de la figure 3.1 obtenus sur un ensemble de nanotubes (6,5). Le pic d'AI à 1.08 eV est situé à 190 meV de l'exciton S_{11} . Ceci constitue donc le premier argument pour attribuer ce dernier à une transition vers l'état du trion. En effet, l'expérience de micro-luminescence décrite plus haut donne un écart entre le trion et l'exciton de 190 meV dans le cas des nanotubes (6,5) (fig. 3.4).

Le second argument est basé sur la dynamique que nous observons sur cette AI. Le pic de luminescence de l'expérience de micro-luminescence possède un fort caractère lorentzien, comme on peut le voir sur la figure 3.6(a). Ceci suggère que le trion se forme à partir d'un porteur localisé. En effet, pour un trion libre, la recombinaison laisse place à un porteur libre et la raie de luminescence serait asymétrique en raison de la différence de masse effective entre les quasiparticules finales et initiales [95]. Le signal d'AI du trion que l'on voit sur les données de pompe-sonde relaxe en un temps de l'ordre de la nanoseconde comme on peut le voir sur la



(a) Expérience de μ -luminescence



(b) Expérience pompe-sonde

FIGURE 3.6 – (a) Ajustement lorentzien du pic de luminescence du trion dans le cas de l’expérience de micro-luminescence. (b) Signal d’AI de 12 ps à 900 ps dans le cas de l’expérience pompe-sonde.

figure 3.6(b). Nous ne montrons pas ici de profils temporels car l’analyse dynamique détaillée est faite dans la seconde partie du chapitre où nous verrons que le temps de relaxation de l’exciton a lieu en quelques dizaines de picosecondes. Le temps de vie de cette AI est donc deux ordres de grandeur plus long. Ainsi la dynamique de la transition qu’on observe conforte l’idée d’un trion se formant à partir d’un piège.

En outre, la forme de la raie attribuée au trion est relativement asymétrique ; on voit notamment une queue vers les grandes énergies qui n’apparaît pas de l’autre côté. Cette raie est de fait déformée par la présence d’une TI quelques 20 meV à plus basse énergie attribuée à la signature de l’exciton S_{11} des nanotubes de chiralité (8,6) et surtout par la présence d’une autre AI à 1.13 eV que l’on peut voir sur les spectres de la figure 3.1. À temps beaucoup plus long (> 100 ps), lorsque les deux contributions citées disparaissent, la raie affectée au trion adopte une forme qui est ajustable par une lorentzienne (voir fig. 3.11). De manière tout à fait intéressante, la largeur à mi-hauteur que l’on mesure pour le pic d’émission du trion dans l’expérience de micro-luminescence ainsi que pour le pic d’absorption dans l’expérience pompe-sonde admettent la même valeur, 35 meV. Cela peut paraître surprenant étant donné que dans le premier cas, la luminescence provient d’un seul nanotube alors que dans le second cas, l’absorption différentielle résulte d’un ensemble de nanotubes en solution. Cette observation indique que l’échantillon de nanotubes étudié en pompe-sonde est de grande qualité, i.e., la présence de nanotubes enchevêtrés, qui est en facteur important d’élargissement inhomogène des raies, doit être limitée dans nos échantillons.

Le point intéressant qui ressort de ces données est le signe de la contribution attribuée au trion. Celui-ci étant négatif, cela suggère que la transition vers l'état trionique a lieu à partir d'un état qui est « induit » par le faisceau pompe. Cela signifie que ce dernier agit en tant que générateur de charges libres dans le nanotube à partir desquelles une transition vers l'état trionique est rendu possible par absorption des photons du faisceau sonde.

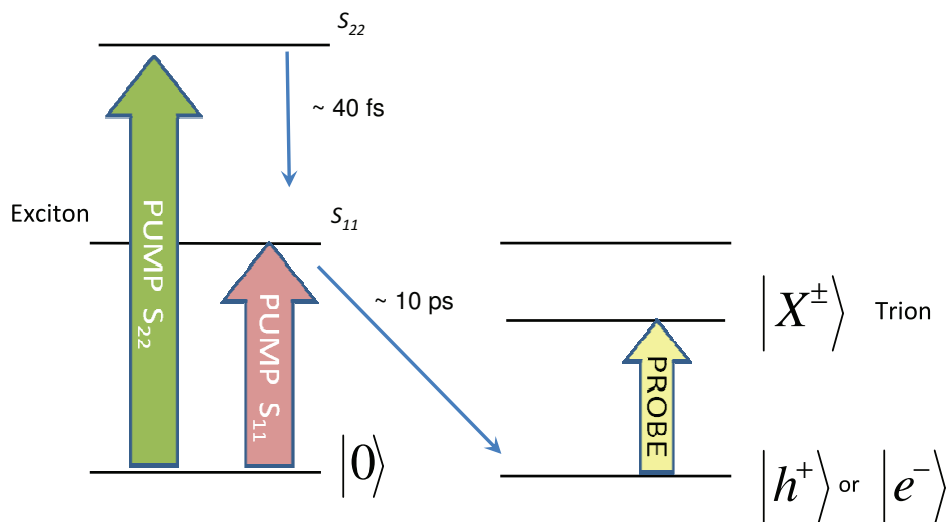


FIGURE 3.7 – Schéma représentant l'explication physique du signe de la transition vers le trion.

Cette idée est illustrée dans la figure 3.7. La pompe (flèche verte/rouge) crée une population d'excitons sur l'état S_{22}/S_{11} . Cette population d'exciton relaxe non-radiativement en S_{11} (flèche bleue verticale) et suit ensuite un processus qui conduit à la libération d'une charge libre dans le nanotube en une dizaine de picosecondes (flèche bleue oblique). Ce temps correspond à la dynamique de montée de l'AI du trion. À partir d'un nouveau niveau fondamental constitué d'un porteur libre, le faisceau sonde (flèche jaune) permet directement la transition vers l'état du trion.

Le porteur libre peut être un électron (charge négative) ou un trou (charge positive). Cela conduit respectivement à la génération d'un trion négatif ou positif.

Enfin, il convient d'appuyer le fait que l'intensité de l'AI observée est liée à la population

des porteurs libres et non à celle des trions formés *in fine*, cela étant aussi valable quant à la dynamique observée. Ainsi, la formation du trion à partir d'un niveau « piège » concerne avant tout les porteurs libres. Ce sont eux qui se localisent sur un certain « piège ». En outre, l'énergie de liaison du trion dépendrait, à priori, de la profondeur du puit de potentiel du piège. Cela conduirait à un élargissement inhomogène de la raie d'AI d'origine spatiale que l'on n'observe pas expérimentalement étant donné que celle-ci est ajustable par une lorentzienne. En fait, comme la transition vers le trion se produit à partir de l'énergie de la charge piégée, la position en énergie de la raie du trion reste constante quelle que soit la profondeur du puit de potentiel comme on peut le voir sur la figure 3.8.

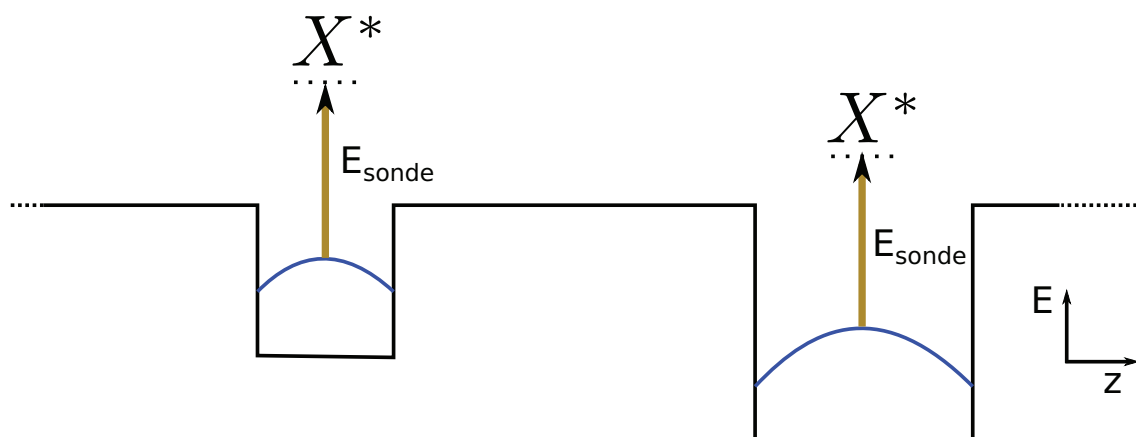


FIGURE 3.8 – Schéma explicitant l'indépendance de l'élargissement du pic d'absorption induite relatif au trion vis à vis de la profondeur du puit de potentiel dans lequel se piège le porteur créé (courbe bleue) par le faisceau pompe. L'énergie du photon de la transition vers le trion (X^*), vue par le porteur piégé (flèches jaunes) garde la même valeur quelle que soit la profondeur du puit.

La formation de l'état fondamental avec charge libre a la particularité d'être un effet transitoire et non-permanent. En effet, on constate que pour des retards négatifs (courbe gris clair sur figure 3.1(c)), le signal de transmission différentielle est nul. Cela signifie que l'effet induit par la pompe sur le nanotube a une durée qui n'excède⁴ pas $5 \mu\text{s}$ qui est le temps séparant deux impulsions laser.

4. « retard négatif » signifie que le photon sonde arrive avant le photon pompe. Ainsi en considérant l'équation (2.3) du chapitre 2, si l'effet induit par la pompe avait une durée supérieure au temps séparant deux impulsions pompe ($5 \mu\text{s}$), on observerait un signal positif à l'énergie du trion. En effet, à cette énergie, on aurait $T_{\text{avec pompe}} > T_{\text{sans pompe}}$ et donc $\Delta T/T > 0$.

3.1.1.c Signal de transition vers un état à deux excitons liés.

Il reste une dernière contribution qui apparaît sur les spectres de transmission différentielle. Centrée à 1.13 eV, une AI est visible sur la figure 3.1(b) et (c). Nous interprétons ce signal en terme de transition vers un état lié à deux excitons, aussi nommé biexciton. Cette analyse est soutenue par des travaux théoriques que nous avons passés en revue dans le chapitre 1 et qui prédisent une plage de valeurs pour l'énergie de liaison du biexciton [70] tout en démontrant sa stabilité à température ambiante et la possibilité de l'observer dans une expérience pompe-sonde [96]. Il reste qu'avant l'année 2012 aucune expérience n'a pu clairement mettre en évidence un état biexcitonique dans les nanotubes. Parallèlement à nos travaux, cependant, Colombier *et al.* [72] ont pratiqué une expérience de hole burning sur des nanotubes de chiralité (9,7). Ils ont observé une AI dans le spectre différentiel située 106 meV en-dessous de la résonance de $X_{(9,7)}$ qu'ils interprètent comme étant un état biexcitonique. En étudiant l'asymétrie de la raie, ils en ont déduit la signature d'un effet Fano caractéristique d'un biexciton. Ce dernier est un effet de résonance lors d'un couplage entre un état biexcitonique et un continuum de niveau, en l'occurrence celui situé au-dessus de la résonance S_{11} . L'énergie de liaison obtenue, 106 meV, est inférieure à celle que nous obtenons pour les nanotubes (6,5), chose attendue étant donné que les (6,5) ont un plus petit diamètre que les (9,7).

Kammerlander *et al.* [70] utilisent un calcul basé sur une méthode Monte Carlo pour obtenir l'énergie de liaison du biexciton pour différentes chiralités. Pour les nanotubes (6,5), qui sont au cœur de cette thèse, cette équipe trouve la valeur de 130 meV pour l'énergie de liaison dans un environnement électrostatique modélisé par une constante diélectrique $\epsilon = 3$.

La valeur de ϵ paraît raisonnable pour décrire le milieu environnant du système que nous avons étudié. En effet, pour des nanotubes suspendus dans le vide, par exemple, la constante diélectrique vaut 1.846 alors que dans le cas de nanotubes baignant dans un solvant de type D_2O , celle-ci vaut 3.2 [97].

Il faut bien comprendre que l'énergie de liaison représente l'énergie nécessaire pour dissocier le biexciton en deux excitons. La figure 3.9 montre la répartition des états excitoniques $|X\rangle$ et biexcitonique noté $|XX\rangle$ qui se situe à une énergie inférieure à celle de deux excitons $2E_X$. E_b définit l'énergie de liaison du biexciton. ΔE représente la différence d'énergie entre le niveau de l'exciton et celui du biexciton. Ainsi la différence d'énergie entre les positions spectrales des signaux de l'exciton et du biexciton est donnée par :

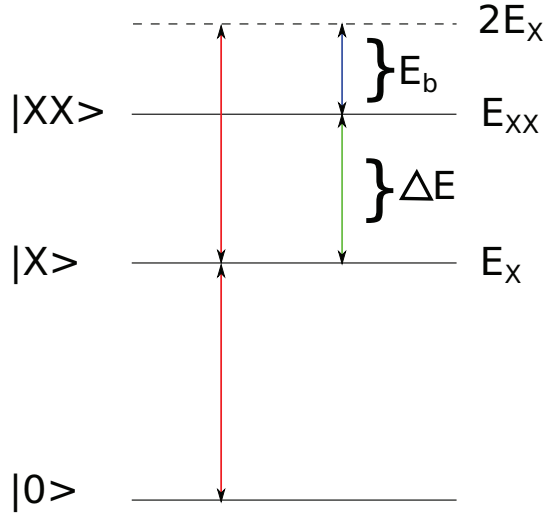


FIGURE 3.9 – Schéma de principe pour l'énergie de liaison du biexciton.

$$\Delta E = E_X - E_b \quad (3.2)$$

où E_X est l'énergie de l'exciton. On trouve alors $\Delta E = 1.26 - 0.130 = 1.13$ eV. Cette valeur est égale à la position énergétique de l'AI que nous traitons dans cette partie. Cela donne de bonnes raisons de penser que l'AI observée est reliée à la formation d'un biexciton. Il convient cependant de vérifier différents points :

- Peut-on s'assurer que ce pic est relié aux nanotubes de chiralité (6,5) et non à une autre famille ?
- N'y a-t-il pas d'autres résonances possibles à cette énergie, toujours en relation avec les nanotubes de chiralité (6,5) ?

Preuve expérimentale de la relation entre biexciton et exciton.

Afin de vérifier que le signal d'AI que nous mesurons à 1.13 eV est bien lié aux nanotubes (6,5) et surtout à la résonance principale S_{11} , nous avons effectué une expérience d'excitation de l'absorption induite.

Le signal de TI relatif à l'exciton S_{11} des nanotubes (6,5) à 1.26 eV présente une partie négative à plus haute énergie à 1.3 eV. De la même manière, l'AI à 1.13 eV pourrait être lié à l'exciton S_{11} des nanotubes (8,6) dont la signature est visible à 1.08 eV. L'intensité relative de l'AI en question et du la TI des (8,6) contredit plutôt cette hypothèse. Pour l'exciton S_{11} des nanotubes (6,5), l'AI à 1.3 eV vaut 10% de l'intensité du pic de TI à 1.26 eV. Pour l'exciton S_{11}

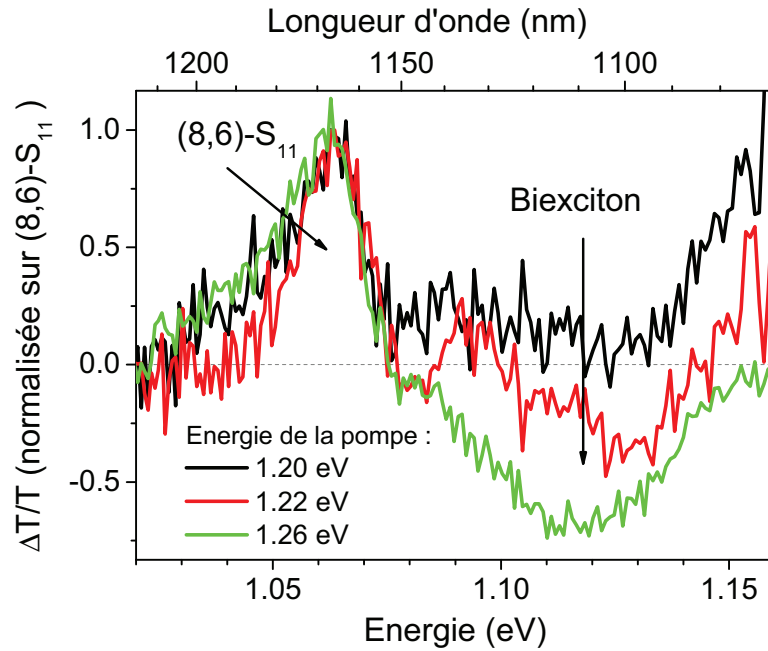


FIGURE 3.10 – Spectres de transmission différentielle montrant la contribution de l'exciton S_{11} des nanotubes (8,6) et l'AI due au signal biexcitonique. Ces spectres sont pris pour un même retard pompe-sonde. L'énergie de la pompe varie de spectre en spectre de 1.20 eV à 1.26 eV.

des nanotubes (8,6) en revanche, le pic d'AI à 1.13 eV et celui à 1.08 eV admettent des intensités comparables.

La figure 3.10 montre la TI à 1.08 eV et l'AI à 1.13 eV présentes sur les spectres pompe-sonde. L'idée ici est de varier l'énergie d'excitation de la pompe de 1.2 eV (courbe noire) à 1.26 eV (courbe verte) en maintenant un retard pompe-sonde fixe. Ainsi, on peut comparer l'intensité relative de l'AI et de la TI que l'on vient d'évoquer car l'énergie de la pompe étant d'au moins 1.2 eV, la résonance S_{11} des nanotubes (8,6) située à 1.08 eV est susceptible d'être excitée quelle que soit l'énergie de photons de la pompe. Il faut toutefois noter qu'étant donné que la bande à phonon absorbative des nanotubes de chiralité (8,6) est situé à 1.26 eV, ceux-ci seront d'autant plus excités lorsque l'énergie de la pompe est à résonance avec l'exciton S_{11} des nanotubes (6,5).

On constate que lorsque l'énergie de photons de la pompe n'est pas résonnante avec la transition principales des (6,5) (courbe noire), le signal d'AI à 1.13 eV se perd dans le bruit alors que la TI des (8,6) est toujours présente. Cela écarte l'hypothèse selon laquelle cette AI est liée aux des nanotubes (8,6).

Cela permet aussi de conclure quant au fait que la transition biexcitonique est associée à la population excitonique des (6,5). En effet, le signal d'AI disparaît lorsque l'on diminue le nombre d'excitons formés en abaissant l'énergie de photons du faisceau pompe sous la résonance excitonique des (6,5).

Biexciton ou réplique à phonon ?

On a montré que l'AI à 1.13 eV était liée à la population excitonique des nanotubes (6,5) et qu'elle pourrait être la signature d'une transition vers un état biexcitonique. Cependant, il existe deux autres transitions possibles à cette même énergie que nous avons évoquées dans les chapitres précédents. La première est l'existence d'une réplique à phonon qui se situe autour de 130 meV sous la S_{11} . L'autre possibilité se caractérise par la présence d'un état triplet excitonique situé 125 meV [49] en-dessous de la S_{11} .

Comme expliqué précédemment, la réplique à phonon située sous l'énergie du premier exciton est de nature émissive. Elle permet à l'exciton dit « *K-exciton* » de relaxer via une interaction avec un phonon. Elle se distingue d'une autre réplique à phonon située plus haut en énergie que S_{11} et qui permet de peupler le niveau du K-exciton via des phonons. Cette bande est donc de nature absorptive.

Il semble tout à fait possible d'observer dans une expérience pompe-sonde une signature de cette réplique à phonon dont l'énergie correspond à celle de notre AI. En effet, bien que cela ne soit pas autorisé par les règles de sélection optiques, on pourrait imaginer peupler le niveau du K-exciton grâce au faisceau pompe et ainsi, ouvrir la transition de la réplique à phonon émissive.

Cependant, la transition se verrait sous la forme d'une émission stimulée du niveau par la sonde, étant donné que cette réplique à phonon est à l'origine d'une luminescence. Le signal de transmission différentielle devrait alors présenter un signe positif. La transmission de la sonde après la pompe a, en effet, une intensité supérieure à celle sans la pompe. Or, d'après la définition de la transmission différentielle donnée dans l'équation (2.3) du chapitre précédent, la transmission différentielle résultante devrait être supérieure à zéro. Pourtant, c'est bien une intensité transmise plus faible que l'on observe. L'hypothèse d'une réplique à phonon est donc à écarter.

Concernant l'état triplet excitonique, les règles de sélection optiques interdisent la transition directe à partir de l'état fondamental. En revanche, l'action du faisceau pompe sur le nanotube serait susceptible de transitoirement ouvrir la transition, en créant des porteurs présentant le spin

nécessaire pour cette transition et susceptible d'être échangés avec celui de l'exciton triplet. La sonde verrait alors un état accessible autour de 1.13 eV et la transmission différentielle résultante serait de signe négatif. On verra cependant dans la partie suivante consacrée à la dynamique de cette transition que l'hypothèse du niveau triplet est aussi à exclure.

3.2 Dynamique des différentes contributions

Le second avantage d'une expérience pompe-sonde réside dans la possibilité de résoudre temporellement les signaux de transmission différentielle. En effet, comme évoqué dans le chapitre 2, une ligne à retard permet de décaler temporellement l'impulsion pompe de l'impulsion sonde. Ceci permet pour chaque position sur la ligne à retard d'enregistrer un spectre de transmission différentielle. La ligne à retard mesurant 15 cm de longueur, il est possible de suivre les signaux sur une nanoseconde. Concernant la résolution temporelle de l'expérience, soit le plus petit laps de temps « observable », elle est donnée par la durée temporelle de l'impulsion pompe qui est de 120 fs.

Les résultats de dynamique présentés ici vont permettre de se concentrer sur l'interprétation physique des points discutés précédemment. En premier lieu, nous étudierons le mode de relaxation de l'exciton S_{11} des (6,5). Ceci nous amènera à discuter la formation d'un porteur libre dans le nanotube qui est lié à la population d'excitons créés par la pompe (voir section précédente). Enfin, nous analyserons la formation du biexciton dans les nanotubes.

3.2.1 Traitement des données

3.2.1.a Ajustement des spectres de transmission différentielle

Les spectres de transmission différentielle présentent une grande variété de contributions qui se recouvrent spectralement. Par exemple, l'exciton des (8,6) est énergétiquement très proche du signal trionique (1.06 eV pour l'un et 1.08 eV pour l'autre). Afin de pouvoir séparer chaque contribution, les spectres de transmission différentielle sont ajustés à l'aide de lorentziennes centrées sur les énergies des différentes contributions. La détermination du poids de chacune de ces lorentziennes assure de prendre en compte la seule contribution spectrale à laquelle chacune se réfère.

Deux zones spectrales ont donc été définies pour l'ajustement de ces contributions par des lorentziennes. La première s'étend de 0.9 eV à 1.16 eV et prend en compte la TI de l'exciton

des nanotubes (8,6), l'AI due à la transition vers le trion ainsi que l'AI à 1.13 eV relative à la formation d'un biexciton. La deuxième zone spectrale choisie ne considère que l'exciton à 1.26 eV et est délimitée par les valeurs 1.16 eV et 1.29 eV. L'ajustement ne prend pas en compte l'AI à 1.3 eV. Il en résulte les fonctions d'ajustement suivantes :

– Zone spectrale 1 :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta T}{T}(0.9 < E < 1.16) = & y_0 + \frac{2A_{X(8,6)}}{\pi} \frac{\omega_{X(8,6)}}{4(E - E_{X(8,6)})^2 + \omega_{X(8,6)}^2} \\ & + \frac{2A_{X^*}}{\pi} \frac{\omega_{X^*}}{4(E - E_{X^*})^2 + \omega_{X^*}^2} \\ & + \frac{2A_{XX}}{\pi} \frac{\omega_{XX}}{4(E - E_{XX})^2 + \omega_{XX}^2} \end{aligned} \quad (3.3)$$

– Zone spectrale 2 :

$$\frac{\Delta T}{T}(1.16 < E < 1.29) = y_0 + \frac{2A_X}{\pi} \frac{\omega_X}{4(E - E_X)^2 + \omega_X^2} \quad (3.4)$$

où y_0 est une constante prenant en compte le fond continu des spectres, w_i l'écart en énergie à mi-hauteur des différentes raies, E_i la position centrale en énergie des pics observés et A_i une constante proportionnelle à l'aire des pics mesurés.

La figure 3.11 présente en exemple des ajustements de spectres de transmission différentielles par la fonction (3.3) pour des retards pompe-sonde allant de 700 fs à 150 ps. À temps courts, ces spectres sont dominés par la présence de la TI de l'exciton des (8,6) et de l'AI à 1.13 eV. Ces deux contributions relaxent en quelques dizaines de picoseconde pour laisser place, après 100 ps à la seule contribution de la raie trionique. En outre, à partir de 100 ps, les contributions des (8,6) et de l'AI à 1.13 eV ont pratiquement disparu (courbes vertes à zéro), la raie du trion est alors parfaitement lorentzienne (cf discussion de la partie 3.1.1.b). La valeur de la mi-hauteur, 35 meV est égale à celle obtenue sur le pic de luminescence correspondante dans l'expérience de μ -luminescence (voir figure 3.6 (a)).

3.2.1.b Tracé des courbes transitoires à une énergie donnée.

Dans l'analyse des résultats expérimentaux qui va suivre, il est nécessaire de pouvoir suivre les différentes contributions des spectres en fonction du temps. Une méthode consiste à tracer en fonction du temps l'intégrale de la lorentzienne utilisée pour l'ajustement de la contribution en question. Cette intégrale est donnée par le paramètre A_i où i représente la contribution

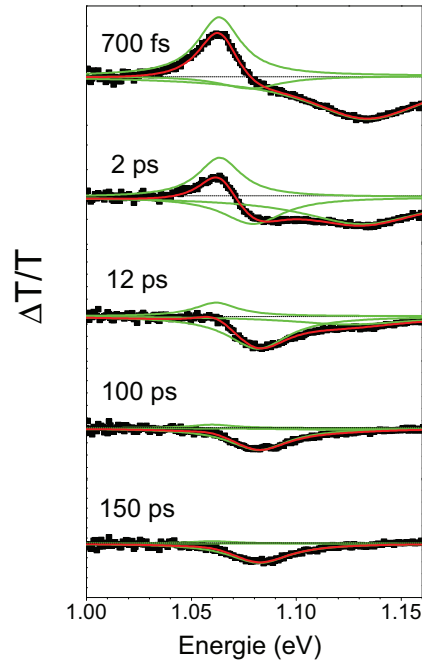


FIGURE 3.11 – Exemple d’ajustement de spectres de transmission différentielle en zone spectrale 1 à l’aide de la fonction (3.3). En vert sont représentées les trois contributions des lorentziennes utilisées, en rouge est représentée la somme des trois contributions.

considérée (X^* , XX ou X)⁵.

3.2.2 Mode de relaxation de la population d’exciton : annihilation exciton-exciton

Dans cette partie, nous entamons l’analyse quantitative des processus physiques de nature coulombienne dans les nanotubes de carbone. Le signal de TI à l’énergie de l’exciton S_{11} étant clairement dominant sur les spectres de transmission différentielle, on débutera par l’étude de sa relaxation. Il existe bien sûr un canal de recombinaison radiative. Cependant, les canaux de relaxation non-radiative sont très importants dans le cas des nanotubes étant donné le faible rendement quantique observé expérimentalement [98]. Nous allons donc voir dans cette partie un mode de relaxation de la population excitonique extrêmement efficace à haute densité, l’annihilation exciton-exciton. La présence de ce canal de relaxation est susceptible de rendre le nanotube émetteur de photon unique [7].

5. Pour des exemples de résultat, voire les parties suivantes (3.2.2, 3.2.3 et 3.2.4)

3.2.2.a Rendement quantique des nanotubes de carbone

Le rendement quantique est défini comme le quotient du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. De manière équivalente, il est défini comme :

$$\tau = \frac{\Gamma_r}{\Gamma_r + \Gamma_{nr}} \quad (3.5)$$

où Γ_r est le taux de recombinaison radiative et Γ_{nr} est le taux de recombinaison non-radiative. Dans les nanotubes, le rendement quantique varie de 1 à 10 % [99][100][98][101][102]. La faiblesse de ce rendement quantique implique la présence de canaux non-radiatifs plus efficaces que le canal radiatif. Autrement dit, le temps de vie radiatif est au moins 9 fois supérieur au temps de vie non-radiatif. Expérimentalement, les temps de vie non-radiatifs mesurés sont de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de picoseconde [103][104] alors que les temps de vie radiatifs sont de l'ordre de la nanoseconde [104][105].

En 2012, cependant, Hofmann *et al.* ont mis en évidence l'existence d'excitons localisés type *quantum dot* dont la durée de vie purement radiative vaut 3.35 ns à température de l'hélium liquide dans des nanotubes suspendus et crûs par la méthode de déposition par vapeur chimique (CVD) [106]. Ces derniers présentent donc un rendement quantique de 100 %!

3.2.2.b L'annihilation exciton-exciton

L'étude de la dynamique des états excités dans les nanotubes de carbone fut au début des années 2000 un sujet central d'étude. Des expériences de photoluminescence résolue en temps [107] ainsi que des expériences pompe-sonde [108][91] ont révélé une grande variété de temps de vie de niveau excité. Il est cependant apparu rapidement que cette dynamique de relaxation excitonique était majoritairement régie par des canaux non-radiatifs. La recombinaison du premier état excitonique est en effet extrêmement rapide car se produisant en quelques picosecondes [109].

Dans certains systèmes, il est déjà bien établi qu'à forte densité de charges dans la bande de conduction (et/ou de valence), ces dernières subissent des collisions qui entraînent une relaxation non-radiative. Ce processus se nomme effet Auger [110][111]. Il consiste pour une charge à transférer son énergie à une autre charge via une interaction coulombienne et à se recombiner sans émission de photon. L'autre charge est alors envoyée dans un état d'excitation supérieur. Concernant les excitons, un procédé identique est possible dans les systèmes confinés tels que les nanocristaux de semiconducteurs [112]. L'effet est alors plus couramment connu sous le nom d'annihilation exciton-exciton que l'on notera EEA. Ce processus est représenté sur la figure 3.12.

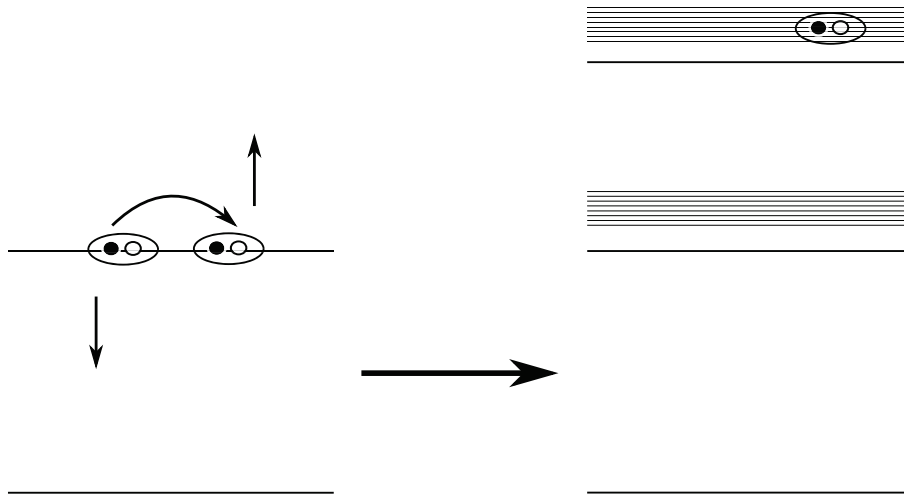


FIGURE 3.12 – Schéma de principe de l'effet d'annihilation exciton-exciton (EEA).

Les nanotubes de carbone, qui sont du point de vue des excitons, des systèmes unidimensionnels, présentent une dynamique dominée par cette annihilation exciton-exciton. Expérimentalement, cela a clairement été mis en évidence par Wang *et al.* qui ont vu une dynamique de relaxation excitonique dépendante de la puissance d'excitation [113][114] ainsi que par Ma *et al.* qui ont observé une réponse instantanée du second niveau excitonique après une excitation optique sur le premier niveau [115]. Cela indique qu'une population d'excitons est envoyée vers des états d'excitation supérieurs après avoir reçu l'énergie d'excitons qui ont relaxé non-radiativement. En outre, une quantification de ce mode de relaxation a de même été observée. La valeur atteinte par le nombre d'excitons initial optiquement créés présente des paliers en fonction de la puissance d'excitation optique. Les auteurs attribuent cette observation à la création d'un exciton supplémentaire à chaque palier [116]. Cette quantification n'a cependant pas été observée en dehors de cette manipulation.

Taille et mobilité excitoniques

L'annihilation exciton-exciton a lieu lorsque deux excitons collisionnent. Nous allons à présent étudier pourquoi l'EEA dépend de la constante de diffusion des excitons photocréés [117][118][119] et donc, de la taille des excitons. La taille d'un exciton peut être définie en fonction de la position relative de l'électron et du trou, on la dénomme dans ce cas rayon de Bohr de l'exciton. Elle peut néanmoins aussi se définir en terme de localisation du centre de masse de l'exciton. La longueur de cohérence de l'exciton entre alors en jeu.

Considérons la fonction d'onde de l'exciton :

$$\Psi(x_e, x_h) = \Psi(X, x) = \psi(X) \cdot \varphi(x) \quad (3.6)$$

dans laquelle x_e et x_h sont les positions de l'électron et du trou, X est la position du centre de masse de l'exciton et x le mouvement relatif de l'électron et du trou. On peut séparer la fonction d'onde de l'exciton (eq. (3.6)) en deux parties, l'une décrivant le centre de masse de l'exciton $\psi(X)$ et l'autre le mouvement relatif $\varphi(x)$. Ce dernier est caractérisé par le rayon de Bohr a_B qui est en fait la distance moyenne électron-trou $\langle x \rangle$. Le rayon de Bohr des excitons dans les nanotubes est évalué numériquement à 2 - 5 nm [35][120][32][121].

Concernant, le centre de masse de l'exciton, la fonction d'onde de l'exciton s'écrit différemment selon que l'on considère un exciton totalement délocalisé (cohérent) sur tout le nanotube, localisé à un point X_c ou partiellement cohérent :

– **Exciton délocalisé :**

$$\psi(X) \propto e^{-iK \cdot X} \quad (3.7)$$

– **Exciton localisé :**

$$\psi(X) \propto \delta(X - X_c) \quad (3.8)$$

– **Exciton partiellement localisé :**

$$\psi(X) \propto e^{-((X-X_c)/l_C)^2} \quad (3.9)$$

Dans le dernier cas, la fonction enveloppe de l'exciton est décrite par une gaussienne centrée sur X_c et la probabilité de trouver un exciton à un point X est donné par :

$$|\psi(X)|^2 = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{l_C} e^{-2((X-X_c)/l_C)^2} \quad (3.10)$$

où le paramètre l_C décrit la longueur de cohérence de l'exciton. À partir d'une analyse de la forme des raies de luminescence, Miyauchi *et al.* ont obtenu une valeur expérimentale pour la longueur de cohérence excitonique dix fois supérieure au rayon de Bohr de l'exciton [122] alors que Lüer *et al.* estime une longueur de cohérence de l'exciton comparable au rayon de Bohr [119]

mais dans une analyse de spectres de transmission différentielle qui semble confondre les deux quantités.

La comparaison entre rayon de Bohr et longueur de cohérence est importante pour déterminer si le mouvement de l'exciton est diffusif ou non. En effet, l'EEA implique un recouvrement de fonctions d'onde entre deux excitons [7]. Dans le cas d'un exciton complètement délocalisé ce qui est le cas dans un monocristal (eq. (3.7)), lorsque deux excitons coexistent dans le nanotube, ce recouvrement est automatique. En revanche dans le cas d'excitons partiellement localisés et localisés (eq. (3.8) et (3.9)), les excitons doivent d'abord diffuser le long du nanotube pour se rencontrer.

Ainsi, on définit un nouveau paramètre qui est la longueur de diffusion de l'exciton, L . Celui-ci est relié au mouvement du paquet d'onde de l'exciton le long du nanotube et réfère au nombre de sites atomiques visités pendant la durée de vie de l'exciton. Expérimentalement, les valeurs obtenues pour la longueur de diffusion excitonique par différents groupes de recherche varient sur deux ordres de grandeur. Cagnet *et al.* trouvent une valeur de 50 nm en utilisant une méthode originale de réduction de la luminescence par pas [123], Lüer *et al.* obtiennent la valeur de 6 nm à l'aide d'une expérience pompe-sonde. Plus récemment et sur des nanotubes suspendus, Yoshikawa *et al.* ont obtenu la valeur de 200 nm [124] et Moritsubo *et al.*, en comparant l'intensité de photoluminescence aux solutions de l'équation de diffusion à une dimension, ont obtenu la valeur de 610 nm qu'ils interprètent comme la borne inférieure de L dans les nanotubes suspendus [125].

Exciton cohérent ou exciton diffusif?

Valkunas *et al.* [126] ont effectué une expérience pompe-sonde qui permet d'obtenir la densité d'excitons présents, n , après excitation optique et suivre cette dernière en fonction du temps. Ils obtiennent des données expérimentales qui sont ajustables à partir d'une équation différentielle du type [127] :

$$\frac{dn}{dt} = -An^2 \quad (3.11)$$

Cette équation admet une solution qui peut s'écrire ainsi :

$$\frac{n_0}{n(t)} - 1 = An_0t \quad (3.12)$$

où n_0 est la densité d'excitons initiale créée optiquement, $n(t)$ est la densité d'excitons au temps t et A représente le coefficient d'efficacité du processus d'annihilation exciton-exciton. Le point important dans l'équation (3.11) provient du fait que le facteur A est indépendant du temps. Ceci semble indiquer que le processus d'annihilation exciton-exciton n'est pas limité par la diffusion excitonique. Autrement dit, les excitons possèdent une quantité de mouvement complètement délocalisée le long du nanotube.

En revanche, lorsque la longueur de cohérence de l'exciton est inférieure à sa longueur de diffusion, l'efficacité de l'EEA va donc forcément être limitée par diffusion. Cela signifie que deux excitons doivent d'abord se rencontrer pour ensuite collisionner. Dans un système unidimensionnel, on admettra que le coefficient de l'EEA limité par diffusion A^* s'écrit comme [128][129][118] :

$$A^*(t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \quad (3.13)$$

Le facteur en $1/\sqrt{t}$ est caractéristique d'une diffusion à 1 dimension [118]. En réinjectant cette dernière expression dans l'équation différentielle, on obtient comme solution :

$$\frac{n_0}{n(t)} - 1 = An_0\sqrt{t} \quad (3.14)$$

La figure 3.13 - (a) et (b) présente les données expérimentales obtenues par Valkunas *et al.* en photoluminescence résolue en temps. Les données sont représentées comme $n_0/n(t) - 1$. Le graphe (a) montre bien une dépendance linéaire en fonction du temps sur 6 ps, ce qui n'est pas retrouvé lorsque l'on trace ces mêmes données en fonction de la racine du temps.

Les auteurs montrent que leurs résultats expérimentaux s'interprètent en terme d'exciton dont la fonction d'onde s'étale sur tout le nanotube.

A l'inverse, Srivastava [130], Murakami et Kono [117][131] interprètent un exciton comme une particule ponctuelle dont la taille est au maximum définie par la longueur de diffusion de cette dernière. Ainsi, durant son temps de vie, l'exciton n'est susceptible de se déplacer que dans l'intervalle défini par cette longueur de diffusion. L'observation d'une saturation de la luminescence du premier niveau excitonique en fonction de la fluence de pompe est interprétée comme une limite supérieure de la densité excitonique due à l'annihilation exciton-exciton limitée par diffusion.

Étude de la dynamique excitonique en fonction de la fluence de la pompe

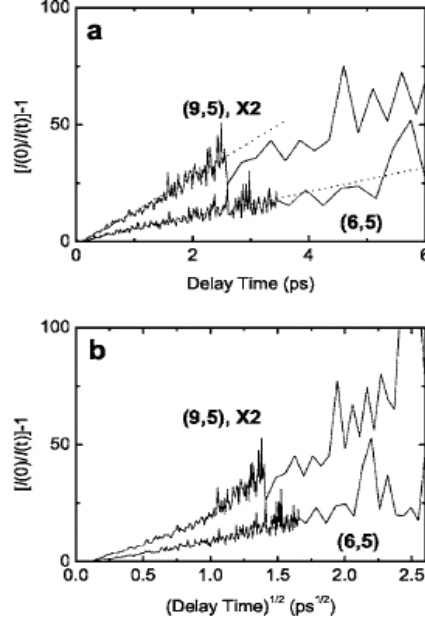


FIGURE 3.13 – Figure tiré de la référence [126]. (a) Représentation de $n_0/n(t) - 1$ en fonction de t . (b) Représentation de $n_0/n(t) - 1$ en fonction de \sqrt{t} .

EEA est un effet dit bimoléculaire car mettant en jeu deux excitons. Ainsi l'efficacité du processus va dépendre quadratiquement du nombre d'exciton présent qui est lui-même relié à l'intensité de l'excitation optique. Pour mettre en évidence l'EEA dans les expériences pompe-sonde, il apparaît utile d'effectuer une étude en fonction de la fluence du laser de pompe.

La figure 3.14 - (a) présente les cinétiques du signal excitonique pour différentes fluences laser indiquées sur l'échelle de la figure. La valeur maximale de chacune des traces tend vers un palier de saturation à forte fluence.

La figure 3.14 - (b) reprend les données de (a) normalisées à la valeur maximale atteinte par chaque courbe. On constate une accélération de la dynamique de relaxation lorsque la fluence augmente. Ceci est caractéristique de la présence d'EEA. En outre, pour les plus fortes fluences, la dynamique observée ne semble plus évoluer d'une courbe à l'autre. Il apparaît donc aussi un effet de saturation de la relaxation due à l'EEA.

3.2.2.c Équation différentielle décrivant la dynamique de relaxation de l'exciton

Nous avons donc, en résumé, deux cas limites, décrits par les équations

$$\frac{dn}{dt} = -An^2 \quad (3.15)$$

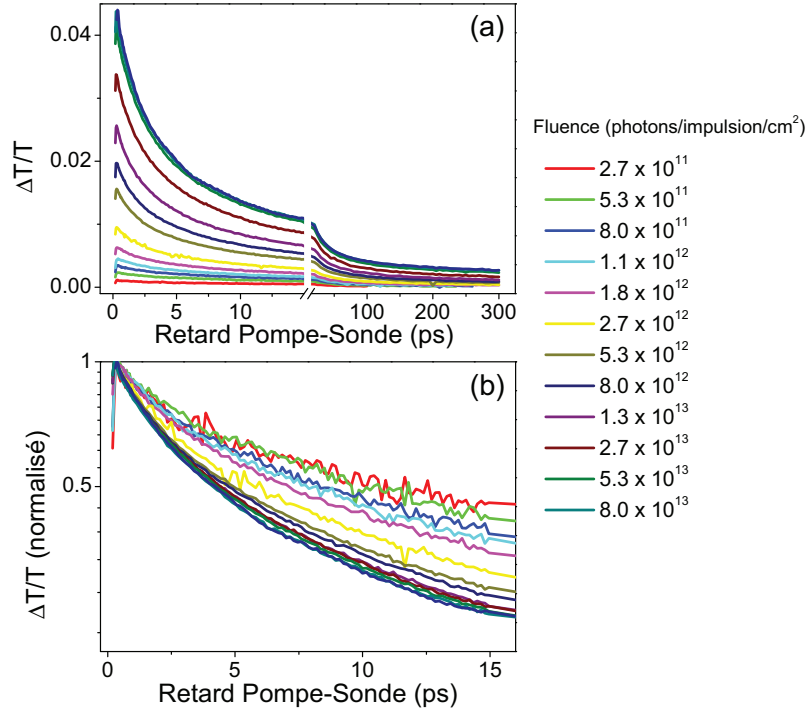


FIGURE 3.14 – Traces cinétiques de la contribution excitonique S_{11} des (6,5). (a) Présentation de l'ensemble des données en fonction de la fluence du laser. Celle-ci est donnée en photons/impulsion/cm². (b) Mêmes données que (a) mais normalisées à la valeur maximale atteinte à temps zéro.

dans le cas d'excitons dont la fonction d'onde couvre l'ensemble du nanotube [126]. Cela signifie que l'exciton est complètement délocalisé et que chaque site du réseau participe à l'excitation. Dans le cas d'excitations diffusant le long du nanotube, l'équation devient :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{An^2}{\sqrt{t}} \quad (3.16)$$

Dans cette équation, l'efficacité de l'EEA symbolisée par le coefficient A est modulée par la racine d'un temps au dénominateur. L'équation (3.16) représente le cas inverse du précédent. Dans ce contexte, l'exciton est une particule ponctuelle soumise à un processus de diffusion. Cela signifie que deux excitons vont mettre « un certain temps » avant de se rencontrer et de pouvoir effectuer le processus d'EEA.

L'objet de cette partie est de proposer un modèle simple qui explique la totalité de la dynamique observée à l'énergie de l'exciton S_{11} . Les modèles donnés par les équations (3.15) et (3.16) sont utilisés pour ajuster une des décroissances de la figure 3.14 - (a) correspondant à une fluence de 2.7×10^{12} photons/impulsion/cm². Ces ajustements sont présentés sur la figure 3.15 - (a) pour le modèle de l'équation (3.15) et (b) pour le modèle de l'équation (3.16).

On constate que dans les deux cas les ajustements permettent de correctement expliquer la partie de la courbe pour des temps courts (jusqu'à 30 ps) mais qu'à temps plus longs, on surévalue la dynamique dans le cas d'excitons dont la quantité de mouvement du centre de masse est délocalisé tandis que l'on sous-évalue la dynamique dans le cas d'une EEA limitée par diffusion. Il est donc nécessaire de trouver un modèle qui conserve l'ajustement de la courbe à temps courts mais qui propose un cas intermédiaire entre excitons délocalisés et excitons diffusants qui ne peuvent collisionner que s'ils se rencontrent en un même point. Comme on a pu le voir dans le chapitre 1, la racine du temps apparaissant dans l'équation (3.16) est caractéristique d'une diffusion de particules dans un système unidimensionnel. Pour le choix de notre modèle, nous faisons l'hypothèse que le terme impliquant une puissance du temps reflète la localisation de l'exciton dans le nanotube. Nous définissons un facteur β qui prendra la valeur 1/2 pour un exciton vu comme une particule et une valeur nulle pour un exciton délocalisé. Ce facteur se place à la puissance du temps qui est au dénominateur du terme en n^2 .

Nous proposons donc l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{An^2}{t^\beta} \quad (3.17)$$

Pour trouver la solution de l'équation, les facteurs impliquant le nombre d'excitons et ceux dépendants du temps peuvent être séparés afin d'intégrer distinctement sur ces deux quantités.

On obtient :

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_X^m} = \frac{A}{1-\beta} (t^{1-\beta} - t_0^{1-\beta}) \quad (3.18)$$

Finalement, cela permet de relier le nombre d'excitons au nombre d'excitons maximal, c'est à dire celui atteint après excitation, n_X^m . Ce nombre d'excitons en fonction du temps est donné par l'équation (3.19) :

$$n(t) = \frac{n_X^m}{1 + \frac{An_X^m}{1-\beta} (t^{1-\beta} - t_0^{1-\beta})} \quad (3.19)$$

Le modèle décrit par l'équation (3.19) possède trois paramètres ajustables qui sont n_X^m , A et β . Outre le paramètre n_X^m dont nous venons de parler, A et β feront l'objet d'une discussion dans ce qui suit.

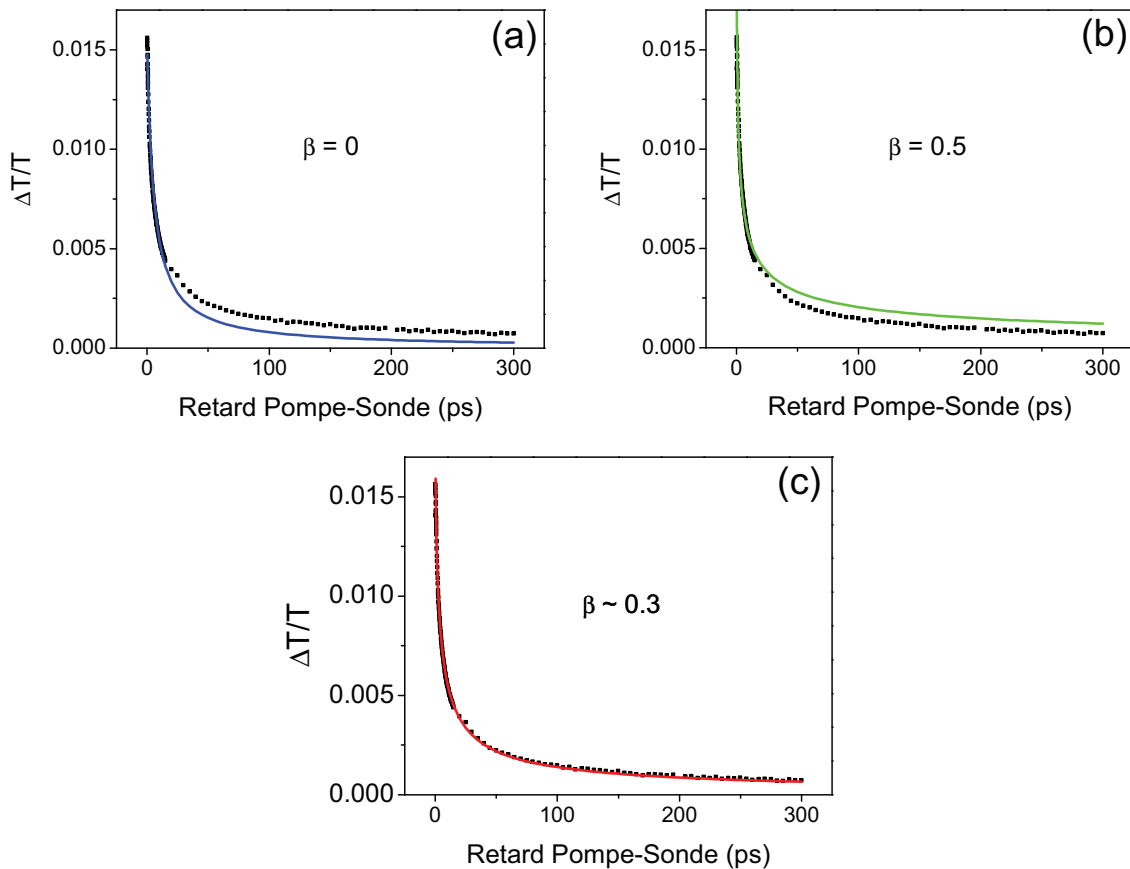


FIGURE 3.15 – Trace cinétique de la contribution excitonique S_{11} des (6,5) pour une fluence de pompe de 5.3×10^{12} photons/impulsion/cm². (a) Ajustement des données par le modèle de l'équation (3.15) qui correspond au cas d'une fonction d'onde délocalisée. (b) Ajustement des données par le modèle de l'équation (3.16) décrivant le cas diffusif. (c) Ajustement des données par la fonction (3.19)

La figure 3.15 - (c) présente l'ajustement issu du modèle de l'équation (3.19). On constate que la partie de la courbe à temps longs est ajustée par le modèle retenu. On obtient $A = 0.12$ unité arbitraire, $n_0 = 0.016 \mu\text{m}^{-1}$ et $\beta = 0.28$. De plus, la valeur 0.3 pour β obtenu par ajustement indique que l'exciton est cohérent sur une longueur finie qui est inférieure à celle du nanotube mais plus grande que son rayon de Bohr. Dans la suite des ajustements à toutes les fluences du laser de pompe, nous appliquerons un ajustement global des courbes avec comme paramètre partagé, la valeur de β .

3.2.2.d Évaluation du nombre d'excitons photocréés

Nous allons montrer comment évaluer le nombre d'excitons réel formés par excitation laser dans les nanotubes.

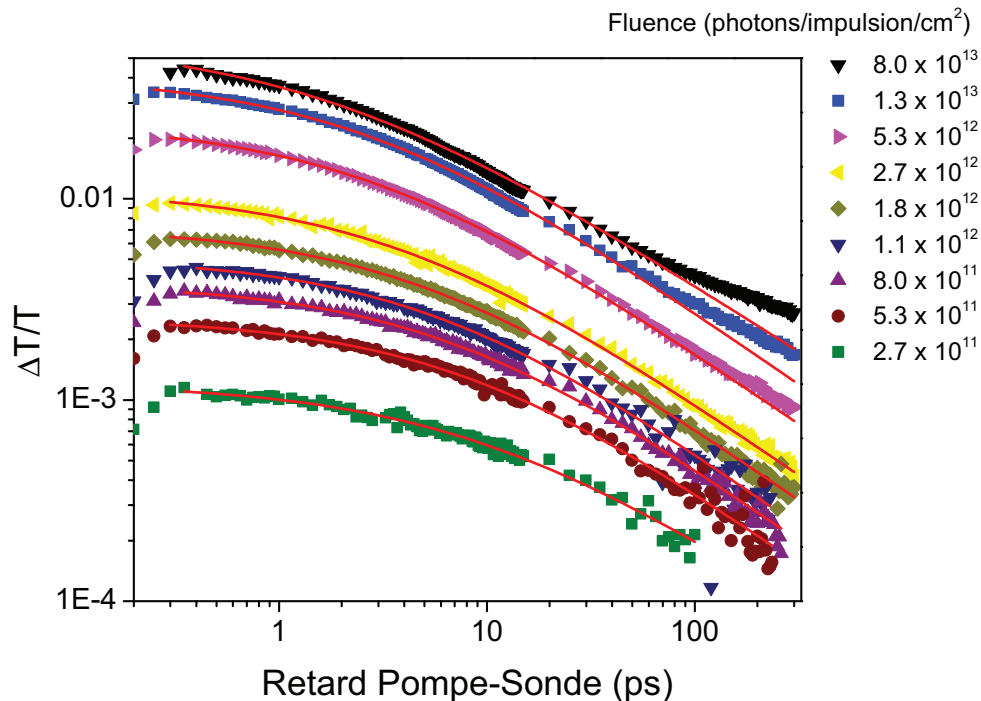


FIGURE 3.16 – Traces cinétiques (courbes à motifs) de la contribution excitonique S_{11} des (6,5) représentées pour toutes les fluences laser du faisceau pompe. Les lignes rouges sont les ajustements des données expérimentales avec la fonction (3.19).

La figure 3.16 présente les ajustements de l'équation (3.19) pour toutes les fluences du faisceau pompe, variant sur deux ordres de grandeurs dans nos expériences. La figure est tracée sur un graphe log-log afin de simplifier la lecture des données. Les courbes avec symboles sont les données expérimentales en fonction du temps de la transition de l'exciton S_{11} . Les lignes rouges sont les ajustements évoqués. Les valeurs indiquées à droite du graphe sont des fluences exprimées en photons/impulsion/cm². Nous avons volontairement omis de représenter trois courbes à forte fluence ($> 5.3 \times 10^{12}$ photons/impulsion/cm² et $< 8 \times 10^{13}$ photons/impulsion/cm²) pour des raisons de lisibilité.

On constate que le modèle ajuste systématiquement les courbes jusqu'à 70 ps. Pour les courbes allant de la plus basse fluence jusqu'à la valeur de 5.3×10^{12} photons/impulsion/cm², le modèle explique l'ensemble de la dynamique sur trois ordres de grandeur temporels (de 300 fs à 300 ps). Pour les courbes présentant une fluence supérieure, la partie de la courbe à temps longs ($>$

70 ps) est systématiquement sous-évaluée par le modèle. Comme évoqué dans la partie sur la forme spectrale des données, à forte intensité d'excitation laser, nous formons une population de porteurs libres à partir de laquelle une transition vers un état trionique est possible. Dans la suite, nous verrons que ces charges admettent un temps de vie trois fois supérieur à celui de l'exciton. La partie de la courbe à temps longs peut donc traduire la dynamique de recombinaison de ces charges dont la présence modifie l'absorption excitonique.

L'ajustement issu du modèle donné par l'équation (3.19) des traces cinétiques de la population d'excitons à différentes fluences laser permet d'extraire la valeur de la transmission différentielle maximale (TDM), $(\frac{\Delta T}{T})_0$. Celle-ci est égale au terme n_X^m de l'équation (3.19). La figure 3.17 présente ce paramètre en fonction de la fluence de la pompe. Cette dernière varie sur deux ordres de grandeur. La constatation faite précédemment concernant la saturation de la TDM se confirme ici. En effet, la courbe rouge sur la figure 3.17 représente un ajustement des données par une fonction de saturation de type :

$$\left(\frac{\Delta T}{T}\right)_0 = \left(\frac{\Delta T}{T}\right)_\infty \frac{I/I_S}{1 + I/I_S} \quad (3.20)$$

où $(\frac{\Delta T}{T})_\infty$ est la transmission différentielle atteinte au palier de saturation, I est la valeur de la fluence du laser et I_S est la valeur de la fluence de saturation. L'ajustement donne $(\frac{\Delta T}{T})_\infty = 0.05$ et $I_S = 1.2 \times 10^{13}$ photons/impulsion/cm².

Ce comportement peut avoir deux origines qu'on interprète en considérant que la transmission différentielle est proportionnelle au nombre d'excitons ($(\frac{\Delta T}{T}) \propto n_X$). Premièrement, l'augmentation du nombre d'exciton initial conduit à une dynamique de relaxation de plus en plus rapide due à une EEA de plus en plus efficace. Cela limite le nombre d'exciton maximal atteint suite au pompage optique. Partant d'un modèle expliquant la montée du signal, on peut simuler la TDM en fonction de la fluence du laser. L'équation différentielle suivante inclut l'effet EEA comme seul paramètre susceptible de provoquer une saturation.

$$\frac{dn}{dt} = G(t, I)\alpha_0 - An^2 \quad (3.21)$$

où $G(t, I)$ représente le gain optiquement généré par l'impulsion laser que l'on modélise par une gaussienne de mi-hauteur ω , I est la fluence de cette impulsion, i.e. :

$$G(t, I) = \frac{I}{\omega\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2\omega^2}}$$

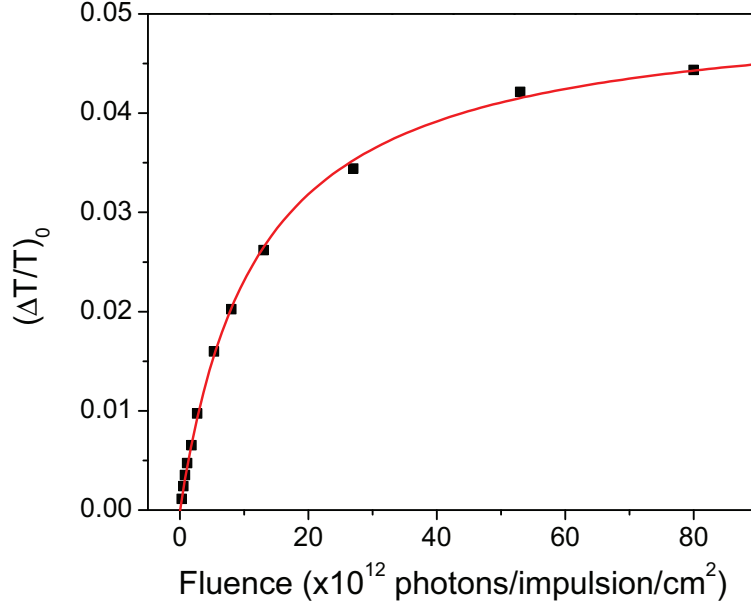


FIGURE 3.17 – Représentation du paramètre n_X^m tiré des ajustements non-linéaires de la figure 3.16 en fonction de la fluence du laser. La ligne rouge est une régression de ces données par une fonction de saturation.

α_0 est le coefficient d'absorption statique à l'énergie de la transition excitonique S_{11} . Le facteur A admet la valeur trouvée dans l'ajustement de la figure 3.15 et ω vaut 50 fs.

La courbe rouge de la figure 3.18 est le résultat de cette simulation. La TDM est tracée en fonction de la fluence I du laser. La simulation montre que $(\Delta T/T)_0$ varie comme la racine de la fluence. On ne peut donc imputer ce comportement de saturation au seul processus EEA.

On peut cependant comprendre le comportement observé sur la figure 3.17 en considérant la saturation d'absorption qui est proportionnelle au nombre d'excitons créés. Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$\frac{dn}{dt} = G(t, I)(\alpha_0 - \alpha_2 n) - An^2 \quad (3.22)$$

La courbe noire de la figure 3.18 qui en est issue montre une saturation de la TDM similaire à celle que l'on observe expérimentalement. Comme Murakami et Kono l'ont souligné [117][132], la saturation observée en fonction de la fluence d'excitation provient non seulement de l'EEA qui est un effet limitant l'addition d'excitons dans le niveau E_{11} mais aussi de la saturation d'absorption du niveau, modélisée dans l'équation 3.22 par le terme $(\alpha_0 - \alpha_2 n)$.

À présent, il nous est possible d'évaluer à partir de la TDM, une valeur numérique du nombre d'excitons photocréés. Pour ce faire, nous partons de la valeur de la section efficace d'absorption

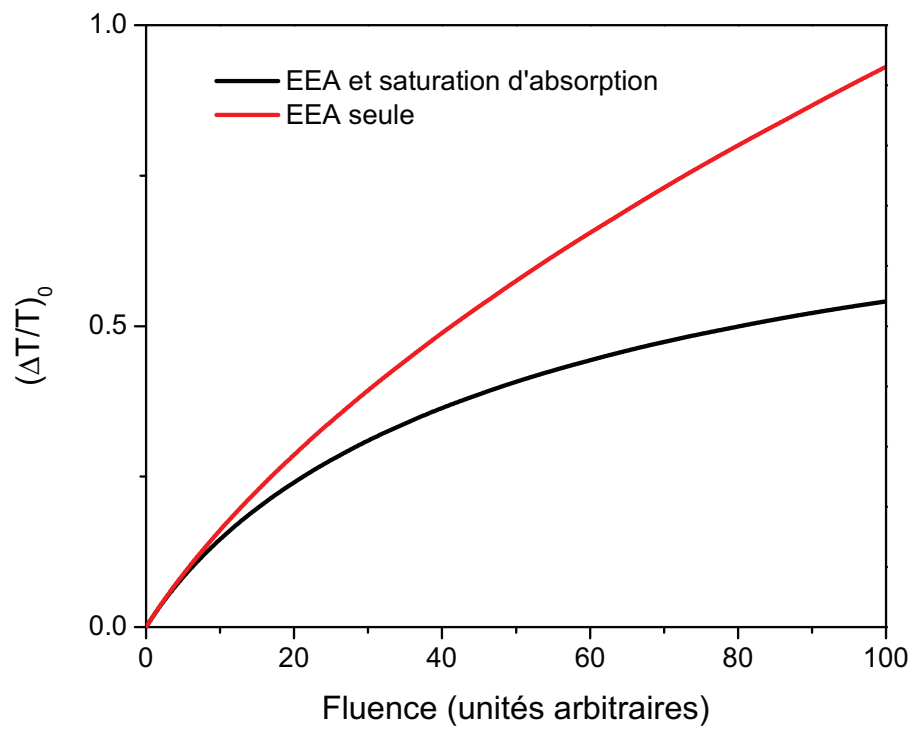


FIGURE 3.18 – Simulation donnant la transmission différentielle initiale en fonction de la fluence laser pour deux modèles différents : Modèle décrit par l'équation (3.21) (courbe rouge) et modèle décrit par l'équation (3.22) (courbe noire).

de la S_{22} obtenue expérimentalement dans la référence [133] qui est de 1×10^{-17} cm² par atome de carbone. Cela permet de calculer un nombre d'excitons théorique en multipliant la fluence du laser par cette section efficace. Ce calcul n'est cependant valable qu'à basse intensité quand $\frac{\Delta T}{T}$ varie linéairement avec la fluence.

Pour obtenir le nombre d'excitons réel, il faut prendre en compte la saturation observée sur la TDM. Pour cela, on utilise le coefficient $\frac{n_\infty}{I_s}$ apparaissant dans l'équation (3.20) qui prend en compte l'effet de saturation de la densité d'excitons en fonction de la fluence. Ce dernier peut être ramené en nombre d'exciton théorique. Pour finir, il suffit de diviser les n_X^m issus des ajustements de la figure 3.16 par le coefficient précédent pour obtenir une évaluation du nombre d'excitons réels dans le nanotube. En effet, on rappelle que n_X^m est proportionnel à la population d'exciton⁶. L'incertitude que nous obtenons sur l'évaluation de ce nombre d'excitons provient essentiellement de l'erreur commise sur la fluence de laser ainsi que sur celle de la section efficace d'absorption.

Le rayon de la tache lumineuse du faisceau pompe qui permet d'obtenir la fluence (voir chapitre 2) est obtenu avec une incertitude de mesure minimale de 10 μm. La fluence admet donc une incertitude de l'ordre de :

$$\begin{aligned} \Delta F &= \left(\frac{2P\Delta R}{\pi\tau R^3 E} \right) \\ &= 200 \frac{2P}{\pi\tau E} \text{ photons/impulsion/cm}^2 \end{aligned}$$

En moyenne, on trouve une incertitude sur la fluence de 1×10^{12} photons/impulsion/cm². Étant donné que l'incertitude sur la section efficace d'absorption est de 3×10^{-12} cm⁻², l'incertitude moyenne sur le nombre d'exciton est de l'ordre de dix excitons par unité de longueur.

La figure 3.19 donne la correspondance entre ce nombre d'excitons réel après excitation laser et nombre d'exciton théorique calculé à partir de la fluence et de la section efficace. On utilise les valeurs trouvées par ajustement de la courbe de la figure 3.17 :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)_\infty &= 0.05 \\ I_s &= 1.2 \times 10^{13} \text{ photons/impulsion/cm}^2 \end{aligned}$$

On note que le modèle utilisé pour ajuster les données expérimentales de la population

6. voir partie 3.1.1.a

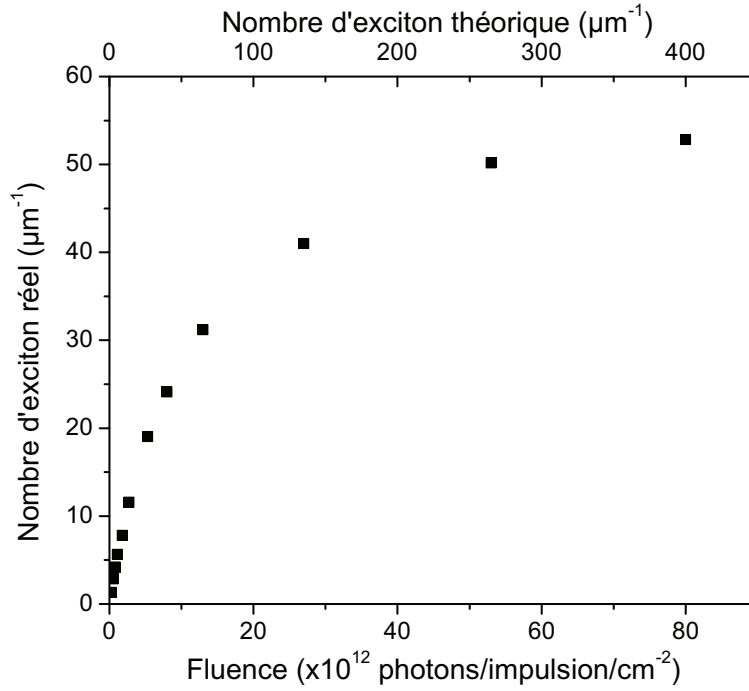


FIGURE 3.19 – Correspondance entre le nombre d’excitons créé par la pompe dans le nanotube et la fluence laser

excitonique, défini par l’équation (3.19), ne prend pas en compte la relaxation linéaire de la population excitonique. Celle-ci serait modélisée dans l’équation différentielle (3.17) par un terme du type $-\frac{n}{\tau_X}$ où τ_X est le temps caractéristique de décroissance de la population. Pour les profils temporels obtenus pour des fluences supérieures à 2.7×10^{12} photons/impulsion/cm 2 , la valeur à 300 ps de transmission différentielle correspond à plus d’un exciton par μm . Ainsi la dynamique de la population excitonique est dominée par l’annihilation exciton-exciton et on peut considérer la décroissance linéaire comme négligeable. Pour les profils temporels de plus basse fluence, cela reste plus contestable étant donné que la valeur atteinte par la transmission différentielle à 300 ps est de l’ordre d’un exciton par μm , laissant ainsi penser que la dynamique doit être dominée à ces échelles de temps par une relaxation linéaire. Cependant, l’ajustement réalisé par le modèle (3.19) étant satisfaisant, cela montre que l’emploi d’un terme linéaire dans l’équation différentielle n’est pas nécessaire et qu’ainsi, la dynamique aux temps longs est toujours dominé par l’EEA. En effet, bien que l’évaluation du nombre d’excitons soit proche de l’unité, l’incertitude sur ce dernier est importante, laissant supposer que celui-ci est en fait encore supérieur à $2 \mu\text{m}^{-1}$.

3.2.2.e Discussion sur le modèle de relaxation excitonique

Nous allons maintenant revenir sur l'interprétation du paramètre d'ajustement A de l'équation (3.19).

Les ajustements des traces cinétiques de l'exciton, visibles sur la figure 3.16, permettent d'extraire le paramètre A en fonction de chaque fluence du laser de pompe. La figure 3.20 présente le paramètre d'ajustement A apparaissant dans l'équation (3.19) en fonction du nombre d'exciton réel dont l'obtention a été explicitée dans le paragraphe précédent. Deux remarques sont importantes à faire. Premièrement, il est intéressant de noter que ce coefficient dépend du nombre initial d'excitons présents. Ceci suggère que A est caractéristique de la densité initiale d'excitons mais qu'il ne se modifie pas quand la population décroît ensuite. Deuxièmement, la paramètre décroît en fonction du nombre initial d'excitons et tend vers zéro lorsque le nombre d'excitons tend vers l'infini, comme on peut le constater sur la figure. Cela peut d'ailleurs se modéliser par une courbe de saturation du type :

$$A(n_X) = \frac{A_0}{1 + \frac{n_X}{n_s}} \quad (3.23)$$

où A_0 est un coefficient, n_X le nombre d'excitons initial créé par la pompe et n_s le nombre d'excitons pour lequel A a perdu la moitié de sa valeur. L'ajustement donne $n_s = 3 \mu\text{m}^{-1}$.

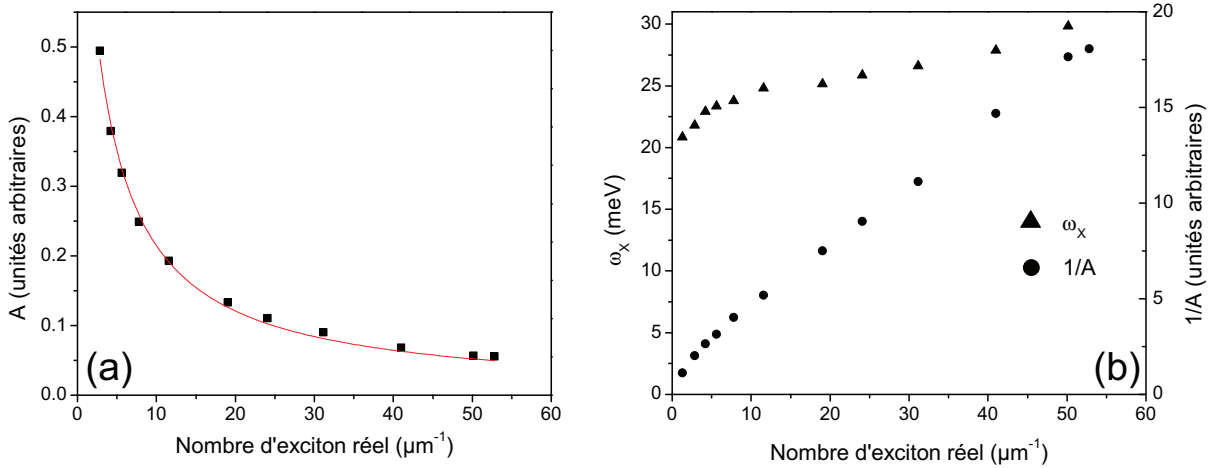


FIGURE 3.20 – (a) Représentation du paramètre d'ajustement A en fonction de la densité initiale d'excitons créés. La courbe rouge est un ajustement obtenu à partir de l'équation (3.23). (b) Écart en énergie à mi-hauteur de la raie de l'exciton S_{11} (triangles) et paramètres $1/A$ en fonction du nombre initial d'excitons.

L'inverse du coefficient d'efficacité de EEA, $1/A$, va adopter un comportement linéaire lorsque

tracé en fonction de la densité initiale d'excitons comme on peut le constater sur la figure 3.20 - (b). En effet, l'inverse de la fonction (3.23) est une droite de pente $1/A_0 n_s$ et d'ordonnée à l'origine $1/A_0$. Il serait alors tentant de relier le comportement de $1/A$ à l'élargissement homogène de la raie de l'exciton et ainsi, au temps de déphasage, noté T_2 de l'exciton. En effet, il existe une relation simple liant ces deux grandeurs :

$$\Gamma_h = \frac{2\hbar}{T_2} \quad (3.24)$$

En outre, la largeur homogène d'une raie peut être reliée linéairement à la densité d'exciton contribuant à la transition [134][78] :

$$\Gamma_h(n_X) = \Gamma_h(n_X = 0) + \gamma_{X-X} n_X \quad (3.25)$$

A serait ainsi une mesure du recouvrement des fonctions d'onde des excitons entrant en collision, et donc de leur longueur de cohérence liée à leur temps de cohérence. Il reste que l'évolution de l'élargissement de la raie de TI à l'énergie de l'exciton S_{11} en fonction du nombre d'excitons initial croît linéairement de 20 meV à 30 meV environ (figure 3.20 - (b)) alors que $1/A$ croît de 2 à 20 unités arbitraires, soit un ordre de grandeur. On ne peut donc pas conclure ici quant à la proportionnalité de A avec le temps de déphasage T_2 de l'exciton. Bien sûr, l'élargissement observé sur la raie de l'exciton est probablement d'origine inhomogène étant donné que l'expérience est effectuée à température ambiante et que la densité d'excitation est un ordre de grandeur supérieur à l'expérience effectuée dans la référence [71]. Dans cet article, les auteurs observent un élargissement de la raie excitonique allant de 2 meV à 4 meV en fonction de la densité d'excitons créés à 30 K. Ils attribuent cette élargissement homogène à l'augmentation des collisions entre excitons et donc à EEA. En conclusion, afin d'approfondir la question de la relation entre le coefficient A et le temps de déphasage, T_2 , il conviendrait de pratiquer une étude par spectroscopie pompe-sonde sur nanotube unique pour s'affranchir de l'élargissement inhomogène de la raie excitonique.

3.2.3 Transition vers l'état trionique, création d'une charge libre dans le nanotube

Nous allons, dans la suite, nous intéresser plus précisément à l'absorption induite visible à 1.08 eV. Comme discuté dans la partie 3.1.1.b, ce signal décrit la transition d'un état à charges libres dans le nanotube vers un état trionique, soit un état lié formé de deux charges de

même signe et d’une charge de signe opposé. On va tenter de comprendre ici les mécanismes de formation de charges dans le nanotube et d’analyser dans quelle mesure ces derniers sont reliés à la population d’excitons créée.

3.2.3.a Comparaison entre pompage sur les transitions S_{11} et S_{22}

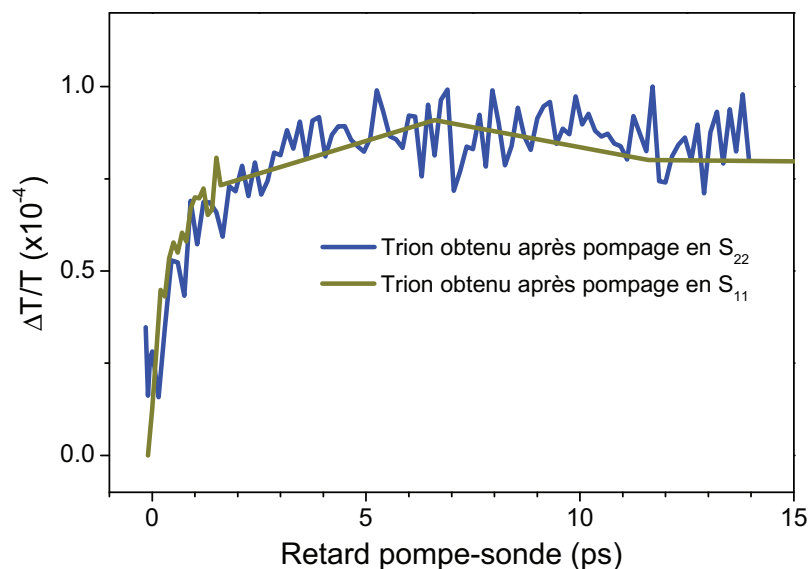


FIGURE 3.21 – Comparaison entre le signal de montée du trion après pompage optique sur S_{11} pour la courbe verte et pompage optique sur S_{22} pour la courbe bleue. Les deux courbes sont normalisées à la valeur maximale atteinte.

La figure 3.21 présente la montée du signal d’AI à 1.08 eV pour une excitation optique sur S_{11} dans le cas de la courbe verte et une excitation optique sur S_{22} dans le cas de la courbe bleue. Les deux signaux, qui sont des absorptions induites, ont été représentés positivement. En effet, plus tard dans le texte, la discussion portera sur la comparaison entre des cinétiques de signes différents. On fait donc ici le choix de représenter toutes les cinétiques avec un signe positif pour simplifier les figures suivantes. Cette convention sera précisée à chaque fois.

Les deux courbes sont normalisées à leurs valeurs maximales respectives. La fluence du laser dans le cas de l’excitation sur S_{11} est 1.2×10^{13} photons/impulsion/cm². Dans le second cas, la fluence est de 1.3×10^{13} photons/impulsion/cm².

La dynamique de montée ne dépend pas de l’énergie d’excitation. Cela permet d’étudier le signal du trion en excitant sur S_{22} en prenant en compte le fait qu’une excitation sur S_{11} donne

un résultat similaire. Dans la suite, seules des données obtenues après excitation sur S_{22} seront présentées.

3.2.3.b Relaxation de la population d'excitons : génération de charges libres dans le nanotube

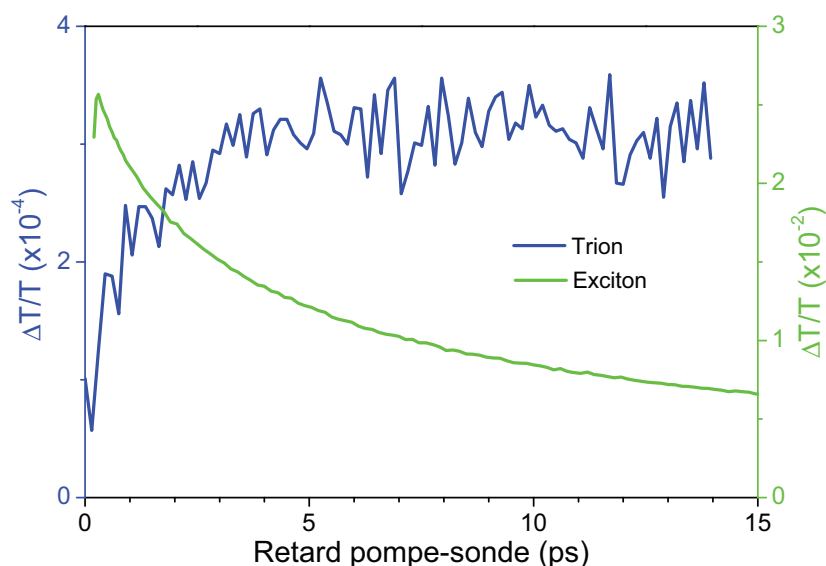


FIGURE 3.22 – Cinétiques montrant la montée du signal trionique (courbe bleue) et la relaxation du signal excitonique (courbe verte).

La figure 3.22 montre la montée du signal du trion (courbe bleue) et la relaxation de la population d'exciton (courbe verte). On rappelle ici que le signal d'absorption induite suivi à 1.08 eV se rapporte à un nouvel état initial pour la transition constitué d'une charge libre. Cette idée est schématisée sur la figure 3.7.

La dynamique de montée du signal sur l'AI du trion se révèle être relativement lente par rapport à celle visible pour l'exciton. En effet, le maximum du signal de l'AI est atteint en 7 ps alors que celui de la TI relative à l'exciton est atteint de manière instantanée (dans la résolution temporelle de l'expérience). En outre, le temps de montée de la transition vers le trion correspond *grosso modo* au temps de décroissance excitonique. En raison du modèle choisi pour décrire la relaxation de la population d'exciton, eq. (3.17), il n'est pas possible de définir un temps caractéristique de relaxation. On peut quand même dire que le signal d'AI pour le trion atteint son maximum lorsque celui de la TI de l'exciton a relaxé de 60% de sa valeur initiale. Ceci

suggère que l'établissement du nouvel état fondamental constitué d'une charge libre se rattache au mécanisme responsable de la relaxation de la population d'exciton.

Dans la partie 3.2.2, il a été mis en évidence que la population d'exciton subit une relaxation majoritairement gouvernée par l'annihilation exciton-exciton (EEA). Ainsi, le scénario [95] suivant est envisagé pour expliquer la génération de porteurs libres dans le nanotube :

À forte excitation laser, le nombre d'exciton créé est important ($60 \text{ exciton}/\mu\text{m}$). Les excitons présents s'annihilent par EEA ce qui conduit à la libération de porteurs libres dans le nanotube. Un trion est formé à partir de ces charges. Ce scénario corrobore bien l'observation de la figure 3.22. Il faut en effet que la majeure partie de la population d'exciton ait relaxé pour que le maximum du signal sur le trion soit atteint.

Enfin, il convient de revenir sur l'origine de la transmission induite visible à l'énergie de l'exciton que nous avons entamée dans la partie 3.1.1.a. Cette TI avait été interprétée en terme de remplissage de l'espace des phases dû au principe d'exclusion de Pauli.

Mais la nouvelle absorption qui se met en place à l'énergie de transition vers le trion peut se faire par transfert d'une partie de la force oscillateur de la résonance excitonique vers la transition. Cela explique les signaux non-linéaires que l'on observe à l'énergie de l'exciton (TI) et à l'énergie du trion (AI). Cependant, de manière équivalente à l'exciton, le trion doit aussi subir le phénomène de saturation d'absorption dû au remplissage de l'espace de phase. Par conséquent, une partie de sa force oscillateur est saturée comme c'est le cas sur la résonance excitonique. Ceci résulte en une diminution du signal d'AI visible à l'énergie du trion et à une augmentation du signal de TI à l'énergie de l'exciton. Pour évaluer la portée de ces effets dans le cas concret de l'expérience pompe-sonde, il suffit de considérer les maxima des signaux sur les transitions considérées. Pour l'exciton, le signal maximal atteint ne dépasse pas 5% ce qui signifie que l'AI du trion est principalement due à un transfert de force oscillateur. À l'inverse, le signal maximal d'AI au niveau du trion est relativement faible par rapport à son pendant excitonique ; étant de 0.03% comme on peut le voir sur la figure 3.22.

On peut en conclure que le signal de TI à l'énergie de l'exciton est donc dû aux seuls effets de population [135]. Cela permet en outre de confirmer l'analyse qui avait été faite dans la partie précédente quant à l'évaluation du nombre d'excitons créés dans le nanotube. La valeur de transmission différentielle sur l'exciton et sur la transition vers le trion mesure donc respectivement la population d'excitons et la population de charges libres.

$$\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_X \propto n_X(t) \quad \left. \frac{\Delta T}{T} \right|_{X^*} \propto n_{X^*}(t) \quad (3.26)$$

3.2.3.c Étude de la création de charges dans les nanotubes

On a supposé jusqu'à présent que les charges libres dans le nanotube sont générées à partir d'une forte population d'excitons qui collisionnent. Ce dernier effet est donc le principal responsable de la formation de charges. Un premier argument en faveur de ce processus est celui-ci. On n'observe pas de transition vers le trion à basse intensité d'excitation lorsque le nombre d'excitons préparés est faible. Cela est manifeste sur la figure 3.23 - (a). Ce graphique présente différents spectres d'AI de la transition vers le trion pris pour un même retard pompe-sonde. La valeur de 12 ps choisie correspond au moment où le maximum du signal est atteint par le trion. De plus, le signal parasite dû à l'exciton S_{11} des nanotubes de chiralité (8,6) n'est plus visible. Le nombre d'excitons indiqué sur la figure est celui calculé par la méthode expliquée dans la partie précédente concernant la dynamique de l'exciton.

On voit qu'il existe un nombre d'excitons limitant, en deça duquel la transition vers le trion n'est pas détectée. Cela pourrait indiquer qu'aucune charge n'est créée dans le nanotube. Toutefois, il faut rappeler que le nombre d'exciton par unité de longueur pour lequel la transition vers le trion n'est pas observé, $8 \mu\text{m}^{-1}$, admet une erreur de plus ou moins 10 excitons par unité de longueur. Par comparaison, on peut voir que le signal sur l'exciton représenté dans l'insert de la figure n'est pas nul pour une intensité d'excitation faible. Cela est cohérent avec l'hypothèse de charges libres engendrées par des collisions entre excitons.

Par ailleurs, l'EEA dépend de l'intensité d'excitation. Cela se manifeste notamment par une accélération de la dynamique de relaxation de l'exciton comme on peut le voir dans la partie précédente. Ainsi pour vraiment lever le voile sur le phénomène responsable de la création de charges libres, il est nécessaire de comparer les signaux de l'exciton et du trion pour différentes puissances d'excitation.

Nous avons démontré que toute la dynamique de relaxation de la population d'exciton était régie par le nombre d'excitons initial n_X^m . De manière équivalente, le nombre de charges libres créées n_c^m maximales⁷ va servir de point de comparaison avec le nombre d'excitons initial n_X^m .

La figure 3.23 - (b) présente les traces cinétiques obtenues à l'énergie de la transition vers le trion à différentes intensités d'excitation de pompe. L'unité choisie pour quantifier l'intensité

7. L'exposant m signifie max.

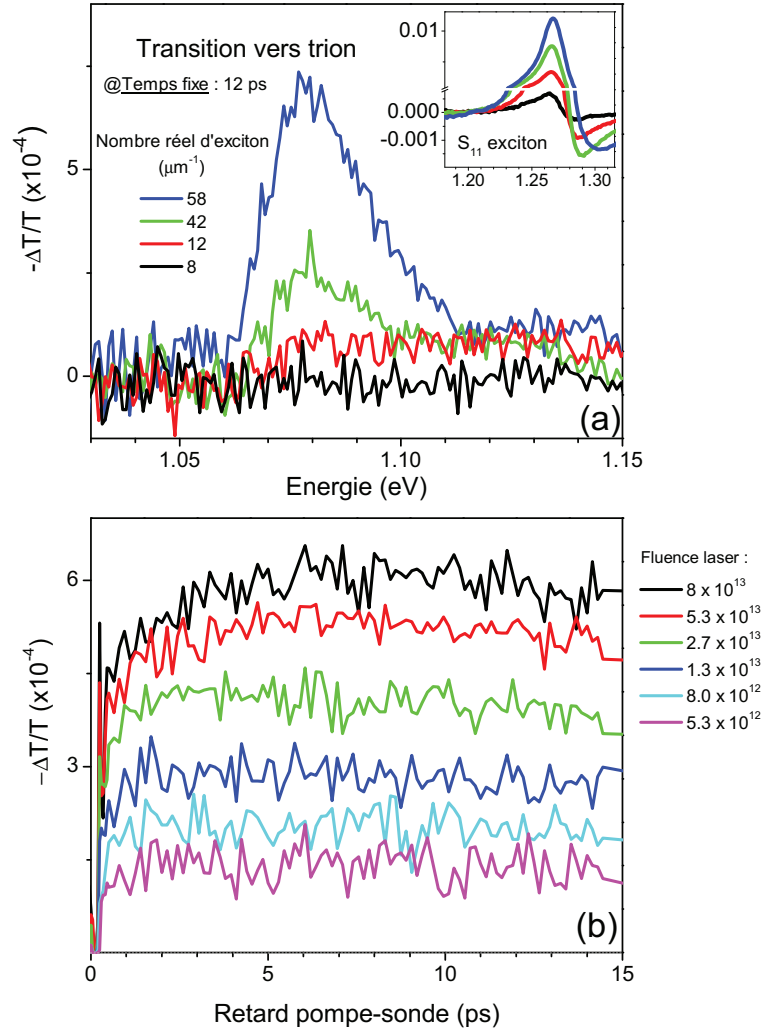


FIGURE 3.23 – (a) Spectres d'absorption induite à l'énergie du trion. Le retard pompe-sonde reste fixe pour tous les spectres à 12 ps. L'intensité laser varie pour chaque spectre de sorte que l'on passe d'un régime à 9 excitons par μm préparés à un régime à grand nombre d'exciton préparé (près de 60 excitons par μm). L'insert présente les mêmes données mais au niveau de l'énergie de l'exciton. (b) Cinétiques de l'AI à l'énergie de la transition vers le trion représentée positivement. L'intensité du laser de pompe varie pour chaque trace sur un ordre de grandeur partant de l'intensité la plus faible pour la courbe mauve à l'intensité la plus forte pour la courbe noire.

laser est la fluence de l'impulsion pompe donnée en photon/impulsion/cm². Sur cette figure, n_c^m correspond à la valeur prise par la transmission différentielle à 7 ps. Pour la valeur de n_X^m , on reprend les données déjà analysées dans la figure 3.17 de la partie consacrée à l'étude du nombre d'excitons créés.

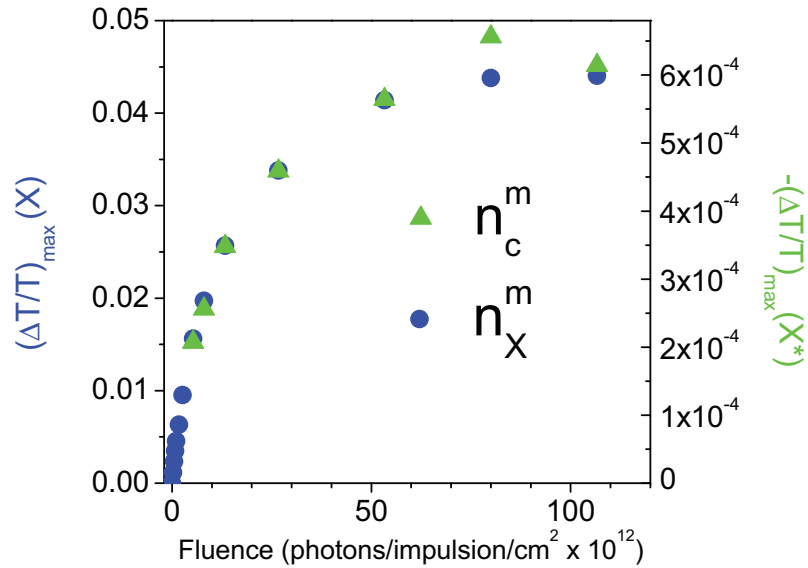


FIGURE 3.24 – Comparaison entre n_X^m (cercle bleu) et n_c^m (triangle vert) en fonction de l'intensité du laser de pompe.

La figure 3.24 regroupe les valeurs de n_X^m de l'exciton et de n_c^m des charges libres en fonction de la fluence du laser de pompe. On constate une proportionnalité quasi-parfaite entre le nombre d'exciton initial et le nombre de charges créées. Cela peut paraître surprenant étant donné que l'EEA est un effet quadratique car bimoléculaire. Ainsi on s'attendrait plutôt à une dépendance quadratique du nombre de charges créées en fonction de n_X^m . Pour comprendre ce résultat, il convient de reconsidérer l'équation différentielle qui régit la relaxation excitonique :

$$\frac{dn_X}{dt} = -g(n_X, t) \quad (3.27)$$

où $g(n_X, t)$ est une expression non-linéaire décrivant la décroissance du nombre d'excitons par collisions excitons-excitons. De par notre hypothèse de départ selon laquelle ce dernier effet est responsable de la création de charges dans le nanotube, on peut écrire :

$$\frac{dn_c}{dt} \propto g(n_X, t) \quad (3.28)$$

En combinant les équations (3.27) et (3.28), il vient :

$$\frac{dn_X}{dt} \propto \frac{dn_c}{dt} \quad (3.29)$$

Cette dernière équation implique que quelle que soit la valeur du nombre d'exciton initial, n_X^m , la valeur du nombre de charges libres formées va être proportionnelle à ce n_X^m . Cette proportionnalité est bien obtenue expérimentalement et apporte la preuve que l'EEA, en plus d'être responsable de la relaxation de la population d'excitons, est aussi génératrice de charges libres dans le nanotube.

3.2.3.d Étude du gaz de porteur

Il reste cependant à régler le problème de la création du gaz de porteurs qui permet la formation d'un trion. Pour ce faire, il est nécessaire d'ioniser un exciton et de séparer spatialement les charges pour empêcher une recombinaison immédiate. Dans la partie consacrée à la dynamique sur l'exciton, 3.2.2, un effet de saturation du nombre d'excitons formé en fonction de l'intensité du laser de pompe a été observé. Cette saturation provient d'une part de l'effet EEA et d'autre part de l'occupation de l'espace des phases.

Sur la figure 3.19, le nombre maximal d'excitons qui peuvent être produits est $n^\infty = 55 \mu\text{m}^{-1}$. Cela correspond à une distance exciton-exciton de 18 nm. Cette distance se rapproche du rayon de Bohr de l'exciton, évalué à 1.2 nm [119]. En outre, la densité d'exciton maximale demeure un ordre de grandeur en-dessous de la densité de Mott [121] au-delà de laquelle les excitons disparaissent au profit d'un plasma d'électrons et de trous et qui correspond *grasso modo* à une densité excitonique de l'ordre de l'inverse du rayon de Bohr.

Dans les système physiques unidimensionnellement confinés, les lignes de champ des interactions coulombiennes pour des excitons éloignés sortent majoritairement du système [42][31]. On parle d'excitons éloignés lorsque la distance caractéristique les séparant est très grande devant le rayon du nanotube considérée. En revanche, la distance exciton-exciton obtenu expérimentalement se rapproche à un ordre de grandeur du diamètre des nanotubes de chiralité (6,5) qui est de 0.76 nm [23]. Ainsi, les lignes de champ des excitons sont donc exposées à l'écrantage par d'autres paires électrons-trous [136].

Il s'ensuit une diminution de l'énergie de liaison de l'exciton qui peut mener à une dissociation

plus aisée en charges individuelles. L'EEA qui est, à basse intensité, un transfert d'énergie entre deux excitons deviendrait alors à forte densité d'excitons un transfert d'énergie entre porteurs [137]. Cet effet correspond à la forme classique de l'effet Auger.

Par ailleurs, la figure 3.20 montre que l'EEA sature lorsque la densité d'exciton est égale $5 \mu\text{m}^{-1}$. Cela coïncide avec le fait que la transition vers le trion est rendu possible à partir de cette même densité excitonique. Ceci constitue un argument fort en faveur d'un effet Auger générateur de charges. Il faut cependant noter que ne pas observer de signal en deça d'une certaine valeur de densité d'excitons pourrait aussi être dû au fait que l'AI est noyée dans le bruit pour des excitations optiques à faible intensité.

La figure 3.25 présente l'effet Auger que subissent les charges constituant un exciton. Les niveaux présentés symbolisent des niveaux électroniques.

Lorsque l'énergie transférée à un autre porteur est suffisante, ce dernier est alors susceptible d'être éjecté du nanotube tandis que le premier porteur recombine non-radiativement avec son anti-charge. Le porteur éjecté peut être piégé au voisinage du nanotube ou dans des sites de dislocation à la surface du nanotube. Ce phénomène d'éjection de porteur suivi du piégeage de ce dernier est par ailleurs bien connu et documenté dans d'autres systèmes physiques tels que les nanocristaux semiconducteurs [138].

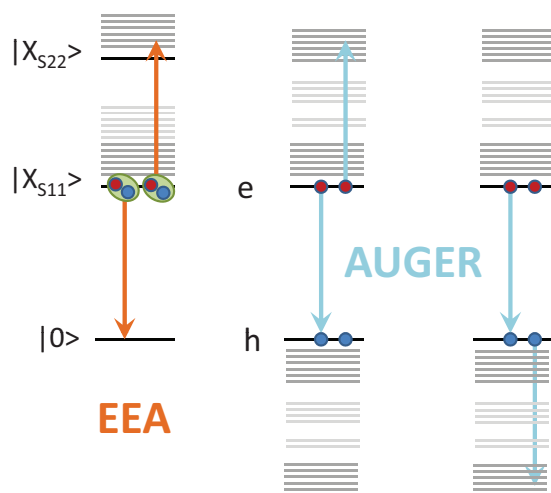


FIGURE 3.25 – Partie gauche : annihilation exciton-exciton. Partie droite : effet Auger entre charges constituant un exciton

Il reste donc une charge célibataire dans le nanotube qui est désignée dans la figure 3.25 par

l'absence d'interaction. Ce porteur n'est plus susceptible de recombiner le temps que celui éjecté revienne dans le nanotube. Nous proposons ici que l'AI observable à l'énergie de la transition vers le trion soit le signal de ce porteur célibataire à partir duquel un trion peut se former.

3.2.3.e Relaxation des charges libres

Comme expliqué dans la partie 3.1.1.b, la dynamique observée sur l'AI de la transition vers le trion n'est pas celle du trion mais celle de la charge célibataire générée optiquement. Dans cette partie, l'analyse va porter sur la relaxation de cette transition. La discussion 3.1.1.b concernant l'expérience de μ -luminescence sur nanotube unique avait mis en lumière le fait que le trion se formait à partir d'une charge piégée dans un puit de potentiel du milieu électrostatique [76][78] le long du nanotube [95]. La dynamique de relaxation de la transition va permettre d'appuyer l'idée de formation de trion à partir d'une charge piégée.

En premier lieu, il convient de comparer la relaxation de la transition après une excitation laser sur S_{11} et sur S_{22} . La figure 3.26 présente cette relaxation après pompage optique sur la S_{11} pour la courbe verte et après excitation sur la S_{22} pour la courbe bleue. Sans trop de surprise, on observe une dynamique qui est identique et dans la limite de la résolution temporelle de l'expérience, aucune information supplémentaire ne peut être obtenue en variant l'énergie de photons du laser de pompe.

De manière plus intéressante, la figure 3.27 montre la dynamique de relaxation après une excitation sur S_{11} pour différentes intensités d'excitation laser. L'ajustement des traces cinétiques est effectué par un modèle à deux exponentielles qui sont représentées sur la figure par les lignes rouges.

Les temps caractéristiques obtenus ne dépendent pas de l'intensité d'excitation et valent respectivement pour le temps court $\tau_s = 100$ ps et pour le temps long $\tau_l \sim 2$ ns. La constante de temps longue ne peut être qu'approximée car celle-ci est supérieure au retard optique maximum de l'expérience qui est d'une nanoseconde seulement.

Ces deux temps caractéristiques indiquent l'existence de deux chemins de relaxation différents en nature. Le temps long réfère plutôt aux charges piégées dans les fluctuations du champ électrostatique le long du nanotube comme discuté précédemment. En effet, il dépasse largement le temps de vie excitonique caractéristique. Cela suggère une localisation de cette dernière sur un piège. Le temps de vie réel de cette charge dépend évidemment de la profondeur des puits dans lequel celle-ci est piégée. Ainsi, la valeur de 2 ns obtenue peut être assimilée à la borne inférieure du temps de vie réel de la charge. La borne supérieure étant la durée séparant deux

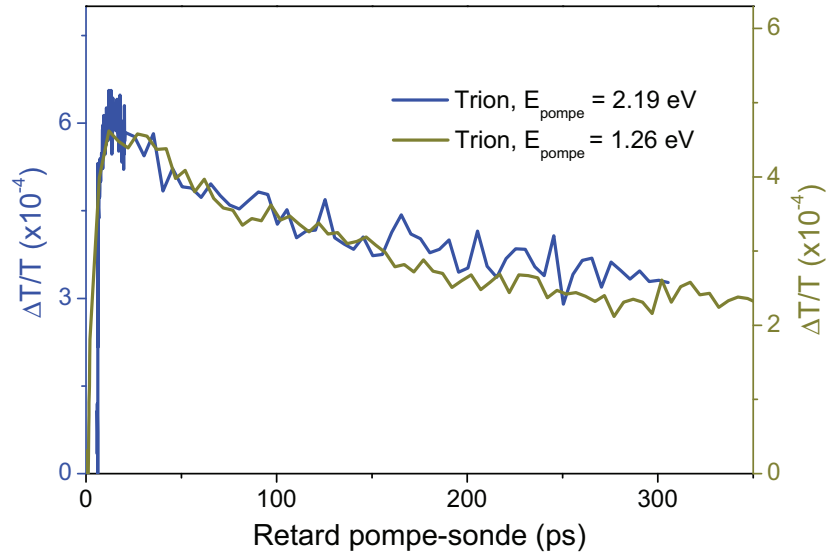


FIGURE 3.26 – Dynamique de relaxation de l’AI de la transition vers le trion après une excitation sur S_{11} (ligne verte) et sur S_{22} (ligne bleue).

impulsions pompe.

À l’opposé, le temps de vie court peut s’interpréter en considérant que les charges concernées sont délocalisées et ne sont donc pas piégées. Ainsi, leur fonction d’onde s’étend spatialement dans le nanotube et potentiellement à des endroits proches de leurs partenaires précédemment éjectés dans le voisinage du nanotube. Cela entraîne une possibilité de recombinaison plus efficace que pour le cas des charges piégées sur des fluctuations du champ électrostatique. La largeur inhomogène de la raie spectrale affectée à la transition vers le trion est suffisamment large pour inclure aussi bien le cas des charges piégées que celui des charges libres.

Pour finir, il est intéressant de revenir sur la discussion concernant la partie de la courbe de relaxation excitonique à temps longs (> 40 ps) et pour de fortes fluences ($> 5.3 \times 10^{12}$ photons/impulsion/cm²) de la figure 3.16. En effet l’ajustement choisi sous-estime la dynamique observée pour ces temps longs. Maintenant que nous avons établi que la relaxation du gaz de porteurs dans les nanotubes admettaient des temps caractéristiques de l’ordre de la centaine de picosecondes pour l’un et de la nanoseconde pour le second, on peut comprendre qu’il reste un signal apparent sur l’exciton qui ne peut être expliqué par une EEA limitée par diffusion, comme c’est le cas pour la dynamique à temps courts (< 40 ps). Le signal de TI rémanent peut être ajusté à l’aide d’une constante qui admet le même ordre de grandeur que le signal visible à l’énergie du trion, et peut

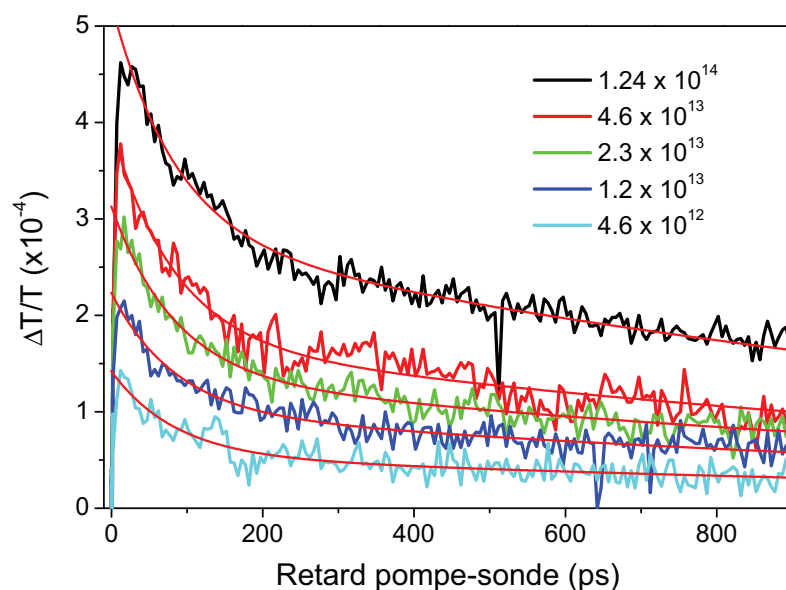


FIGURE 3.27 – Dynamique de relaxation de l’AI de la transition vers le trion après une excitation sur S_{11} pour différentes intensités d’excitation exprimées en photons/impulsion/cm². Les courbes rouges résultent d’un ajustement biexponentiel des données.

donc être attribué aux charges photogénérées.

3.2.3.f Bilan

Nous avons dans cette partie analysé la génération toute optique de charges dans les nanotubes de carbone et la possibilité de former un état lié à trois charges, le trion. Des charges non-liées sont relâchées dans le nanotube lorsqu’une densité importante d’excitons est apportée par excitation optique. Les excitons s’écrantent mutuellement ce qui conduit à un effet Auger entre porteurs. L’énergie reçue par une charge est telle que celle-ci se voit éjectée au voisinage du nanotube en laissant une charge célibataire. Cette dernière produit un nouvel état fondamental à partir duquel une transition vers le trion est rendue possible. La charge non-liée peut rester libre et délocalisée ou bien être piégée dans un puit de potentiel du champ électrostatique le long du nanotube. Les temps de vie associés sont respectivement de l’ordre de la centaine de picosecondes et de la nanoseconde.

3.2.4 Transition vers un état lié à deux excitons

Nous allons à présent nous focaliser sur l'AI visible à 1.13 eV que l'on a interprété en terme de transition vers un état lié à deux excitons dans la partie 3.1.1.c. De nombreux articles font référence aux biexcitons dans les nanotubes de carbone de manière théorique [70] mais l'EEA, qui constitue le principal responsable de la relaxation de la population d'excitons, est souvent vue comme un obstacle à la formation de biexcitons [71]. Nous allons tenter dans cette partie de comprendre comment au travers d'une expérience pompe-sonde, la transition vers un état biexcitonique est rendue possible en apportant des arguments sur la dynamique de la transition.

3.2.4.a Comparaison entre pompage sur les transitions S_{11} et S_{22}

Ici aussi, il convient de commencer par vérifier les possibles différences entre excitation sur S_{11} et sur S_{22} . La figure 3.28 affiche la dynamique observée sur la transition à 1.13 eV après excitation sur S_{11} et sur S_{22} .

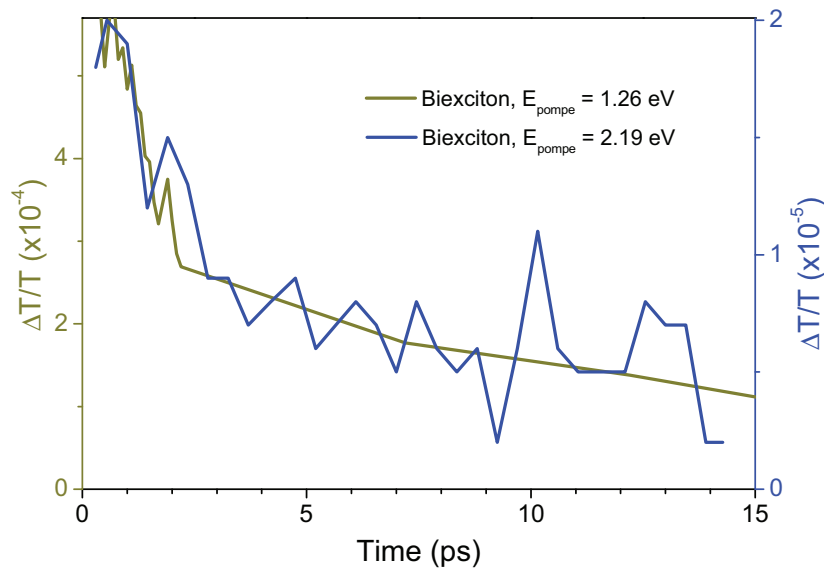


FIGURE 3.28 – Traces cinétiques de la transition vers le biexciton après pompage sur S_{11} (courbe jaune obscure) et sur S_{22} (courbe bleue).

Le choix de l'énergie de la pompe ne semble pas affecter la dynamique de la transition. Notons que le signal d'AI est représenté positivement pour les mêmes raisons que précédemment. Cela simplifiera en effet la comparaison avec d'autres signaux. Cette convention sera maintenue durant le reste de cette discussion.

3.2.4.b Modèle de formation proposé

La formation d'un biexciton peut s'effectuer via des chemins bien distincts. La méthode la plus intuitive consiste à créer deux excitons qui par collision forment un état lié biexcitonique. Comme expliqué plus haut, cette voie de formation dans les nanotubes paraît relativement irréaliste au vu de l'EEA très efficace que subit une population d'excitons. Il y a donc peu d'espoir d'observer un biexciton dans une expérience de luminescence. La figure 3.29 - (a) présente ce mode de formation.

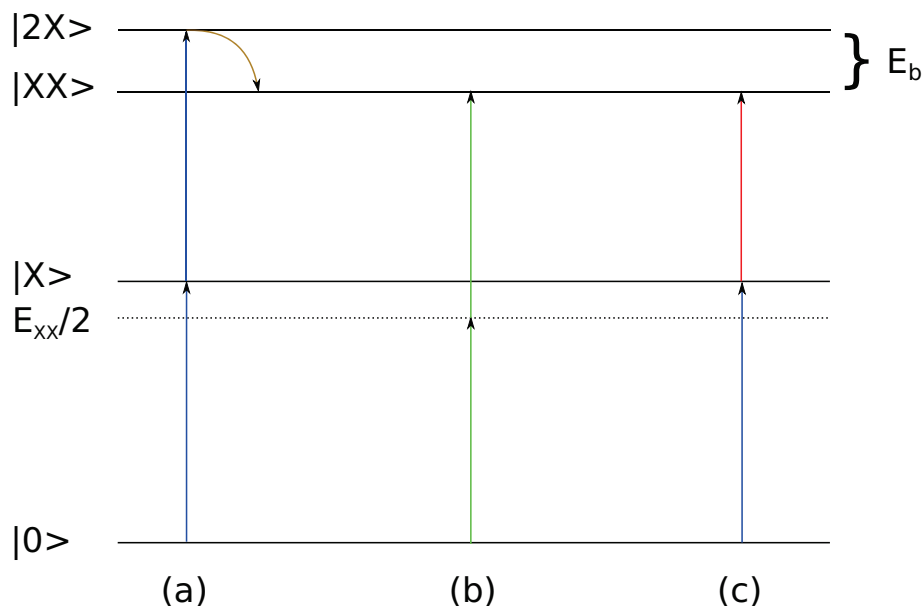


FIGURE 3.29 – Différents modes de formation optiques d'un complexe excitonique. (a) Formation de deux excitons, puis relaxation vers l'état biexcitonique. (b) Absorption à deux photons directe vers l'état biexcitonique. (c) Peuplement du niveau à un exciton suivi d'une transition directe vers l'état du biexciton.

Une deuxième possibilité consiste à directement former un biexciton en pratiquant une absorption à deux photons, ce qui est représenté sur la figure 3.29 - (b). L'expérience pompe-sonde demeure un bon outil pour effectuer cette manipulation. En effet, l'énergie de liaison du biexciton est évaluée à 130 meV [70], inférieure à celle du trion [139]. L'énergie du biexciton est donc de 2.37 eV. Il suffit de régler le laser de pompe à la moitié de cette énergie, i.e. à 1.2 eV. Lorsque la pompe et la sonde sont recouvertes temporellement, on doit voir apparaître une AI à 1.19 eV ce qui indique qu'un photon de la pompe et un photon de la sonde ont été utilisés pour effectuer une absorption à deux photons vers le biexciton.

Cependant, ce genre de manipulation nécessite une résolution spectrale de quelques nanomètres afin d'amener suffisamment d'intensité indispensable pour réaliser une absorption à deux photons.

Le laser de l'expérience est un laser femtoseconde. Cela signifie que la résolution spectrale des faisceaux est de l'ordre de 40 nanomètres. Qui plus est de nombreuses autres transitions existent dans cette zone spectrale. Une telle expérience reste donc difficile à mettre en œuvre dans notre cas.

Enfin, il reste le scénario décrit sur la figure 3.29 - (c). La différence d'énergie entre le niveau à un exciton et le niveau biexcitonique est de 1.13 eV, toujours en prenant comme valeur de l'énergie de liaison du biexciton 130 meV. Cela signifie qu'il faut amener 1.13 eV pour permettre la création du biexciton à partir d'une population d'exciton. Si la transition existe, elle se verrait sur les spectres de transmission différentielle en AI. Nous avons déjà discuté ce point dans la partie 3.1.1.c.

Dans ce schéma, la mesure de l'AI à 1.13 eV nous donne donc des informations sur la dynamique de la population excitonique vu que c'est cette dernière qui est « sondée ». Expérimentalement, les spectres pompe-sonde présentent une AI à 1.13 eV⁸. Cette énergie peut aussi s'interpréter en terme de bande à phonon émissive ou d'exciton triplet. La première hypothèse a cependant déjà été rejetée puisque incompatible avec les observations de l'expérience (voir la discussion de la partie 3.1.1.c). Il reste donc la possibilité de formation d'un biexciton par transition directe à partir du niveau à un exciton.

3.2.4.c Discussion

La figure 3.30 présente les traces cinétiques du biexciton et de l'exciton S_{11} après excitation sur la S_{22} des nanotubes (6,5). L'exciton et le signal du biexciton affichent une dynamique très similaire bien que celle du biexciton soit légèrement plus rapide. Cette observation appuie fortement le scénario proposé sur la figure 3.29 - (c).

À partir du niveau excitonique S_{11} , un photon de l'impulsion sonde permet la transition vers l'état du biexciton. En outre, même si le temps de vie propre au biexciton reste très bref, la transition vers le biexciton demeure possible tant qu'il reste une population d'exciton. Enfin, la dynamique présentée sur la figure 3.30 ne dépasse pas 15 ps car le signal de l'AI tombe rapidement dans le bruit.

Il reste à présent la discussion commencée dans la partie 3.1.1.c concernant la présence d'un état excitonique triplet à l'énergie de la transition vers le biexciton. Matsunaga *et al.* [49] ont montré expérimentalement l'existence de l'exciton de parité négative et de spin non-nul, $A_2, S = 1$. Comme expliqué dans la partie 1.4.1.c, ce type d'exciton n'est normalement pas

8. voir figure 3.1

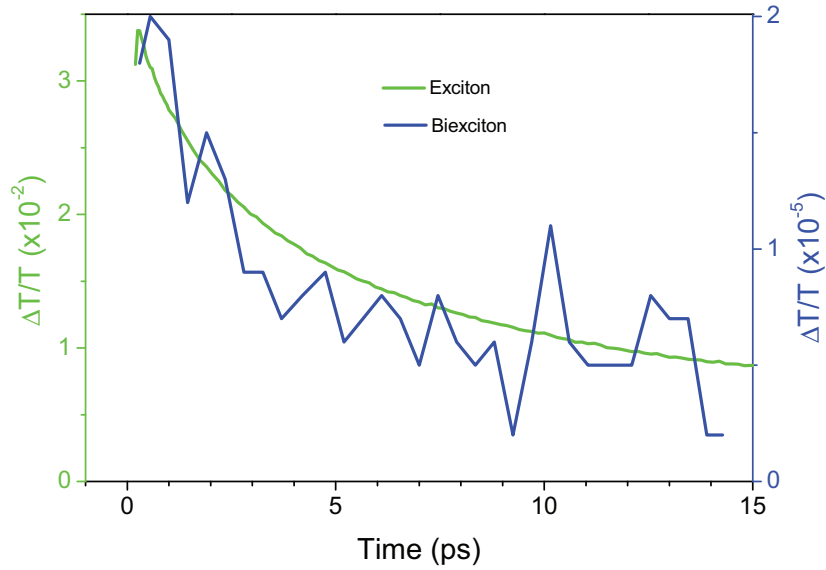


FIGURE 3.30 – Traces cinétiques représentant la transition vers le biexciton (courbe bleu) représenté positivement et le signal excitonique (courbe verte). Le pompage optique s’effectue sur la S_{22} (2.19 eV) et la fluence du laser vaut 2.67×10^{13} photons/impulsion/cm $^{-2}$

optiquement actif.

Par une excitation laser intense, il devient cependant possible d’activer optiquement ce niveau. En effet, les défauts provoqués par l’excitation laser rendent le couplage spin-orbite possible et par conséquent le retournement du spin d’un des constituants de l’exciton. Pour les nanotubes (6,5), l’énergie d’échange entre l’exciton S_{11} et l’exciton triplet est évaluée à 125 meV. L’exciton triplet est donc attendu à 1.14 eV toujours dans le cas des nanotubes (6,5). Cependant, si la pompe venait à ouvrir ce canal d’absorption en formant des défauts, la présence de ce canal serait irréversible et ainsi le signal sur l’exciton triplet devrait être positif. Comme ce n’est pas le cas dans les spectres de transmission différentielle, la formation d’un état triplet par retournement de spin n’est pas la cause de l’AI à 1.13 eV.

Il existe néanmoins une autre possibilité pour obtenir un état triplet excitonique. Dans la section traitant de la transition vers le trion, nous avons développé l’idée selon laquelle un gaz de porteurs non-liés était généré à partir de la relaxation de la population d’exciton. Bien entendu, le spin des porteurs à partir desquels un trion se forme peut être up ou down. L’état ionisé du trion peut donc se composer d’un porteur et d’un exciton singulet ou d’un porteur et d’un exciton triplet comme le montre les équations (3.30) et (3.31). X_S et X_T indiquent respectivement un

exciton singulet et un exciton triplet.

$$|h \uparrow\rangle + \hbar\omega \longrightarrow |h \uparrow\rangle + |X_S\rangle \quad (3.30)$$

$$|h \uparrow\rangle + \hbar\omega \longrightarrow |h \downarrow\rangle + |X_T\rangle \quad (3.31)$$

Ainsi, la mesure de l'exciton triplet qui correspond à l'état ionisé du trion doit donc présenter la même dynamique que celle des charges à partir desquelles se forme le trion. L'AI à 1.13 eV affiche plutôt un temps de vie de l'ordre de 5 ps. Cela comparé avec celui des charges (90 ps pour le temps court) écarte l'hypothèse de l'exciton triplet.

3.2.4.d Bilan

L'expérience pompe-sonde constitue une bonne approche pour tenter de mettre en évidence un état biexcitonique stable dans les nanotubes. L'observation d'une AI à l'énergie prédite par la théorie fournit un premier argument en faveur du biexciton. L'étude en fonction de l'énergie d'excitation de la pompe montre bien que cette AI est directement reliée à la population excitonique des (6,5). Enfin la similarité des dynamiques entre l'AI à 1.13 eV et la TI signature de l'exciton supporte le modèle selon lequel la transition vers l'état biexcitonique s'effectue à partir de l'état S_{11} . Nous pensons donc avoir obtenu, au travers de ces expériences, une première observation d'un état lié à deux excitons dans les nanotubes de carbone.

3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette thèse a été exposé. Les spectres de transmission différentielle permettent d'étudier la dynamique des états excités dans les nanotubes de carbone. Ainsi, l'étude s'est portée sur le mode de relaxation de l'exciton S_{11} . L'EEA constitue le principal responsable de cette dernière. On a cependant montré que la longueur de cohérence de l'exciton était finie ce qui donne lieu à un processus intermédiaire entre collision d'excitons cohérents et diffusifs.

Lorsqu'un grand nombre d'excitons est créé dans le nanotube, cet EEA se transforme en effet Auger sur les charges et conduit à la génération de porteurs non-liés dans le nanotube. Ces derniers sont alors susceptibles de former un état lié à trois corps, le trion. L'étude temporelle des charges non-liées a montré qu'elles pouvaient rester libre avant de recombiner ou bien être piégées sur des fluctuations du champ électrostatique ambiant.

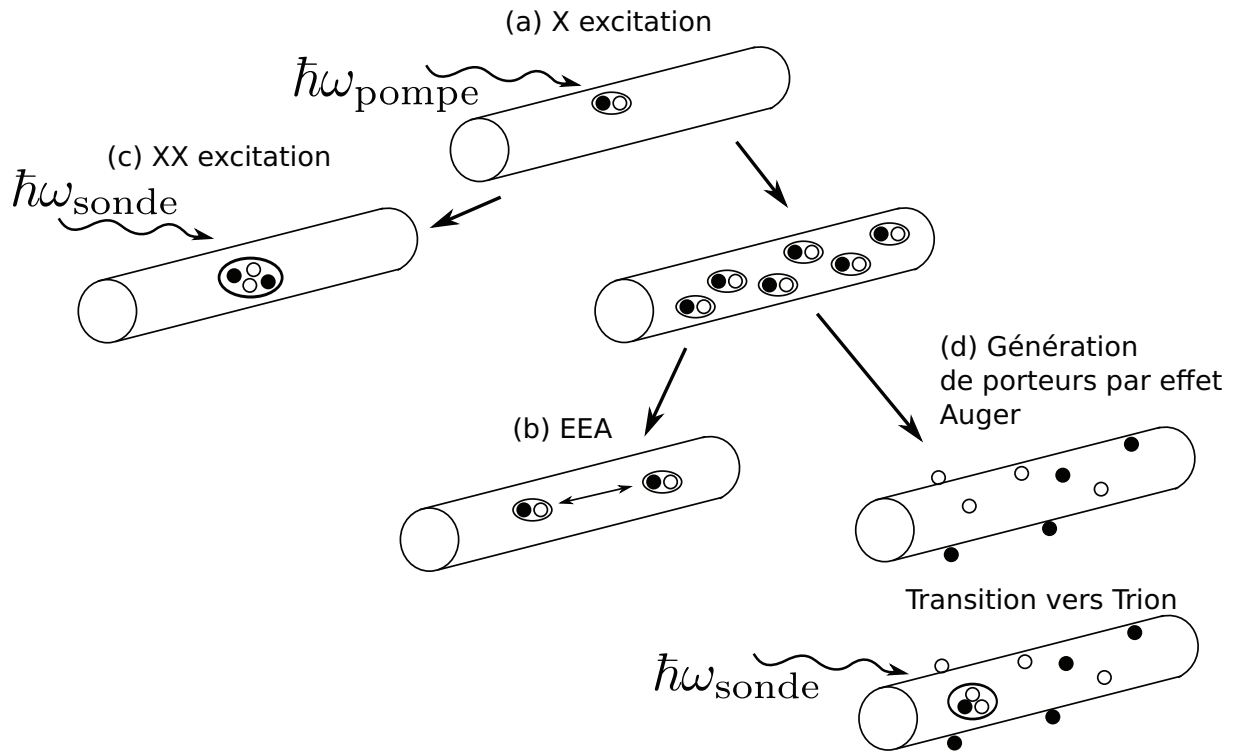


FIGURE 3.31 – (a) Création d’une population d’exciton (b) Formation d’un biexciton (XX) (c) Annihilation exciton-exciton (EEA) (d) Ionisation par effet Auger et formation de trions par la sonde

Toujours à partir de la population d’excitons créée, une transition directe vers un état lié à deux excitons est possible. Ceci constitue une observation probante de la formation de ce type de complexe excitonique, appelé biexciton, dans les nanotubes de carbone.

La figure 3.31 donne une vision globale de l’ensemble des résultats obtenus dans cette thèse, allant de l’excitation optique d’une population d’exciton à la création de charges libres et de biexciton.

Conclusion générale

Cette thèse a été consacrée à l'étude des états excités dans les nanotubes de carbone et à leur dynamique ultrarapide. Les échantillons que nous avons étudiés sont des nanotubes de carbone semiconducteur de type (6, 5) en suspension. Nous avons, grâce à une expérience pompe-sonde, pu obtenir des informations aussi bien spectrales que temporelles sur les états excitoniques. Ainsi l'exciton noté S_{11} a été observé et sa dynamique a pu être suivie sur trois ordres de grandeur. Nous avons alors étudié les caractéristiques de relaxation de ce dernier. En outre, nous avons observé un état excitonique chargé dit « trion » dont nous avons analysé la formation et la relaxation des porteurs dont il est la signature. L'état trionique n'avait jamais encore été observé dans le cas de nanotubes non-dopés intentionnellement. Enfin, nous avons décrit le mécanisme de création d'un état moléculaire dit « biexciton » que nous avons observé dans nos spectres de transmission différentielle. Nous avons ainsi levé une partie du voile quant à la possibilité de former un tel état dans les nanotubes. Nous pouvons donner un résumé plus détaillé de ces résultats.

Nous avons d'abord attribué une absorption induite visible sur les spectres de transmission différentielle à une transition à partir d'un niveau comportant une charge vers un état lié trionique. L'énergie de liaison du trion, définie par rapport à celle de l'exciton S_{11} , corrobore des données expérimentales obtenues par une équipe japonaise travaillant sur des nanotubes dopés et ayant observé de même une raie d'émission attribuée à un trion.

En comparant la dynamique de montée de la transition vers le trion à la dynamique de relaxation de l'exciton, nous avons conclu que la création de la population de charges qui permet la formation de trions était rendu possible par le mécanisme responsable de la disparition de la population excitonique, à savoir, l'annihilation exciton-exciton. Cet effet, à forte densité d'excitons, se transforme en simple effet Auger entre les charges des excitons en raison de l'écrantage de l'énergie d'interaction intra-excitons. Cela permet alors à une charge d'être éjectée du nanotube et d'être piégée à sa surface ou dans son environnement. La charge laissée célibataire peut se

lier à un exciton pour former un trion.

Nous avons étudié la relaxation de la population de ce gaz de charges et avons supposé que certaines se retrouvaient piégées sur des sites de quenching ou sur des fluctuations du champ électrostatiques ambiant alors que d'autres restaient libres. En effet, la dynamique de relaxation des charges présente deux temps caractéristiques, court (90 ps) et long (> 2 ns) qui supportent l'idée d'une formation trionique à partir d'une charge piégée pour le temps long et d'une charge libre pour le temps court.

Nous avons observé une contribution spectrale à une énergie de photon inférieure à celle de l'exciton que nous avons attribuée à une transition vers un niveau à deux excitons liés dit « biexciton ». L'énergie de liaison définie à partir de celle de l'exciton est cohérente avec les prévisions théoriques d'autres équipes. Afin d'appuyer cette hypothèse, nous avons effectué une expérience pompe-sonde et avons montré que le signal observé était lié à l'excitation résonnante d'une population excitonique.

Le modèle que nous avons adopté pour expliquer la formation d'un biexciton repose sur la population d'excitons que nous formons par excitation optique à partir de laquelle le faisceau sonde permet la transition directe vers le niveau du biexciton alors que la formation par collision entre excitons, attendue en photoluminescence, est très peu probable. L'observation d'une dynamique de relaxation identique pour l'exciton et le biexciton a confirmé que notre modèle est pertinent.

Notre étude s'est portée sur un seul type de nanotubes, à savoir les (6, 5). Il serait intéressant de pratiquer la même expérience pompe-sonde sur d'autres chiralités de nanotubes. En effet, l'établissement d'un *Kataura plot* décrivant l'énergie de liaison du biexciton en fonction du diamètre du nanotube reste encore à produire. Cela permettrait d'établir une loi d'échelle caractéristique du biexciton dans les nanotubes.

En outre, il serait intéressant de pratiquer une expérience d'absorption à deux photons pour tenter d'accéder au niveau biexcitonique si les règles de sélection de ce dernier le permettent. Cette expérience sera délicate à réaliser du fait qu'une excitation spectrale de l'ordre de quelques nanomètres est nécessaire. Les impulsions issues des lasers femtosecondes dont nous disposons doivent être mises en forme pour obtenir une telle résolution spectrale. Une expérience d'absorption à deux photons réalisée en faisant varier la polarisation des deux faisceaux permettraient également de produire des biexcitons de différentes symétries. Par exemple des biexcitons mixtes composés d'excitons A_1 et A_2 .

Une dernière perspective que nous pouvons évoquer ici pour la suite de ces travaux serait de réaliser une expérience pompe-sonde sur nanotube unique. Mais cela constitue un défi expérimental en soi. Comme on l'a vu dans le chapitre 3, le coefficient d'efficacité de l'annihilation exciton-exciton pourrait être relié au temps de déphasage des excitons. Nous aurions ici un bon outil pour vérifier cette affirmation.

Bibliographie

- [1] Sumio Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348) :56–58, November 1991.
- [2] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363(6430) :605–607, June 1993.
- [3] H.P. Boehm. The first observation of carbon nanotubes. *Carbon*, 35(4) :581–584, 1997.
- [4] Marc Monthieux and Vladimir L. Kuznetsov. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? *Carbon*, 44(9) :1621–1623, August 2006.
- [5] Seunghun Hong and Sung Myung. Nanotube electronics : A flexible approach to mobility. *Nature Nanotechnology*, 2(4) :207–208, 2007.
- [6] R. H. Baughman. Carbon nanotubes—the route toward applications. *Science*, 297(5582) :787–792, August 2002.
- [7] Alexander Högele, Christophe Galland, Martin Winger, and Atac Imamogbrevelu. Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 100(21) :217401, May 2008.
- [8] Nathaniel M Gabor, Zhaohui Zhong, Ken Bosnick, Jiwoong Park, and Paul L McEuen. Extremely efficient multiple electron-hole pair generation in carbon nanotube photodiodes. *Science*, 325(5946) :1367–1371, November 2009.
- [9] Juan G. Duque, Matteo Pasquali, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. Environmental and synthesis-dependent luminescence properties of individual single-walled carbon nanotubes. *ACS Nano*, 3(8) :2153–2156, 2009.
- [10] Paul W. Barone, Seunghyun Baik, Daniel A. Heller, and Michael S. Strano. Near-infrared optical sensors based on single-walled carbon nanotubes. *Nature Materials*, 4(1) :86–92, 2005.

- [11] Paul A. Withey, Venkata Srivishnu M. Vemuru, Sergei M. Bachilo, Satish Nagarajiah, and R. Bruce Weisman. Strain paint : Noncontact strain measurement using single-walled carbon nanotube composite coatings. *Nano Letters*, 12(7) :3497–3500, July 2012.
- [12] J. Lefebvre and P. Finnie. Polarized photoluminescence excitation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 98(16) :167406, April 2007.
- [13] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Trigonal warping effect of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 61(4) :2981, January 2000.
- [14] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito. Physics of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7) :883–891, 1995.
- [15] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9) :622–634, May 1947.
- [16] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. Band structure of graphite. *Physical Review*, 109(2) :272–279, January 1958.
- [17] Riichiro Saito, Mildred Dresselhaus, and Gene Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. 1998.
- [18] J-N Fuchs and M.O. Goerbig. Introduction to physical properties of graphene. *Lecture Notes*, 2008.
- [19] M. Y. Sfeir. Optical spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes of defined chiral structure. *Science*, 312(5773) :554–556, April 2006.
- [20] Sébastien Berger. *Etude optique de la dynamique des interactions électroniques dans les nanotubes de carbone*. PhD thesis.
- [21] H. Kataura, Y. Kumazawa, N. Kojima, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Masubuchi, S. Kazama, X. Zhao, Y. Ando, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, and Y. Achiba. Optical absorption and resonance raman scattering of carbon nanotubes. *AIP Conference Proceedings*, 486(1) :328–332, September 1999.
- [22] P. M. Vora, X. Tu, E. J. Mele, M. Zheng, and J. M. Kikkawa. Chirality dependence of the k -momentum dark excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 81(15) :155123, April 2010.
- [23] R. Bruce Weisman and Sergei M. Bachilo. Dependence of optical transition energies on structure for single-walled carbon nanotubes in aqueous suspension :â an empirical kataura plot. *Nano Letters*, 3(9) :1235–1238, 2003.
- [24] Noriaki Hamada, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama. New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10) :1579–1581, March 1992.

- [25] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied Physics Letters*, 60(18) :2204–2206, May 1992.
- [26] M. J. O’Connell. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297(5581) :593–596, July 2002.
- [27] Sergei M. Bachilo, Michael S. Strano, Carter Kittrell, Robert H. Hauge, Richard E. Smalley, and R. Bruce Weisman. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298(5602) :2361–2366, December 2002.
- [28] C. L. Kane and E. J. Mele. Ratio problem in single carbon nanotube fluorescence spectroscopy. *Physical Review Letters*, 90(20) :207401, May 2003.
- [29] 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.
- [30] S. Reich and C. Thomsen. Chirality dependence of the density-of-states singularities in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 62(7) :4273–4276, 2000.
- [31] C. L. Kane and E. J. Mele. Electron interactions and scaling relations for optical excitations in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 93(19) :197402, November 2004.
- [32] Pedersen Thomas G. Exciton effects in carbon nanotubes. *Carbon*, 42(5-6) :1007–1010, 2004.
- [33] Rodney Loudon. One-dimensional hydrogen atom. *American Journal of Physics*, 27(9) :649–655, 1959.
- [34] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Scaling of excitons in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(25) :257402, June 2004.
- [35] Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Lorin X. Benedict, and Steven G. Louie. Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(7) :077402, February 2004.
- [36] Tsuneya Ando. Excitons in carbon nanotubes. *Journal of the Physics Society Japan*, 66(4) :1066–1073, April 1997.
- [37] 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.
- [38] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, and C. Lienau. Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence. *Physical Review B*, 72(24) :241402, December 2005.

- [39] Mark S. Hybertsen and Steven G. Louie. Electron correlation in semiconductors and insulators : Band gaps and quasiparticle energies. *Physical Review B*, 34(8) :5390–5413, October 1986.
- [40] J. Jiang, R. Saito, Ge. G. Samsonidze, A. Jorio, S. G. Chou, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Chirality dependence of exciton effects in single-wall carbon nanotubes : Tight-binding model. *Physical Review B*, 75(3) :035407, January 2007.
- [41] Eduardo B. Barros, Rodrigo B. Capaz, Ado Jorio, Georgii G. Samsonidze, Antonio G. Souza Filho, Sohrab Ismail-Beigi, Catalin D. Spataru, Steven G. Louie, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Selection rules for one- and two-photon absorption by excitons in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73(24) :241406, June 2006.
- [42] Charles Kane, Leon Balents, and Matthew P. A. Fisher. Coulomb interactions and mesoscopic effects in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 79(25) :5086, December 1997.
- [43] Jacques Lefebvre and Paul Finnie. Excited excitonic states in single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 8(7) :1890–1895, July 2008.
- [44] Vasili Perebeinos, J. Tersoff, and Phaedon Avouris. Radiative lifetime of excitons in carbon nanotubes. *Nano Letters*, 5(12) :2495–2499, December 2005.
- [45] Hongbo Zhao and Sumit Mazumdar. Electron-electron interaction effects on the optical excitations of semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 93(15) :157402, October 2004.
- [46] S. Zaric, G. N. Ostojic, J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, P. H. Frings, G. L. J. A. Rikken, M. Furis, S. A. Crooker, X. Wei, V. C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. Excitons in carbon nanotubes with broken time-reversal symmetry. *Physical Review Letters*, 96(1) :016406, January 2006.
- [47] 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.
- [48] O. N. Torrens, M. Zheng, and J. M. Kikkawa. Energy of k-momentum dark excitons in carbon nanotubes by optical spectroscopy. *Physical Review Letters*, 101(15) :157401, October 2008.

- [49] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Origin of low-energy photoluminescence peaks in single carbon nanotubes : K -momentum dark excitons and triplet dark excitons. *Physical Review B*, 81(3) :033401, January 2010.
- [50] Flávio Plentz, Henrique B. Ribeiro, Ado Jorio, Michael S. Strano, and Marcos A. Pimenta. Direct experimental evidence of exciton-phonon bound states in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(24) :247401, December 2005.
- [51] Yuhei Miyauchi and Shigeo Maruyama. Identification of an excitonic phonon sideband by photoluminescence spectroscopy of single-walled carbon-13 nanotubes. *Physical Review B*, 74(3) :035415, July 2006.
- [52] Yoichi Murakami, Benjamin Lu, Said Kazaoui, Nobutsugu Minami, Tatsuya Okubo, and Shigeo Maruyama. Photoluminescence sidebands of carbon nanotubes below the bright singlet excitonic levels. *Physical Review B*, 79(19) :195407, May 2009.
- [53] Mildred S. Dresselhaus, Gene Dresselhaus, Riichiro Saito, and Ado Jorio. Exciton photo-physics of carbon nanotubes. *Annual Review of Physical Chemistry*, 58(1) :719–747, May 2007.
- [54] Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, Rodrigo B. Capaz, and Steven G. Louie. Theory and ab initio calculation of radiative lifetime of excitons in semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(24) :247402, December 2005.
- [55] Rodrigo B. Capaz, Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, and Steven G. Louie. Diameter and chirality dependence of exciton properties in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74(12) :121401, 2006.
- [56] Murray A. Lampert. Mobile and immobile effective-mass-particle complexes in nonmetallic solids. *Physical Review Letters*, 1(12) :450–453, December 1958.
- [57] Claus F. Klingshirn. *Semiconductor Optics*. Springer, 2005.
- [58] Roland Lévy and J.M. Jonathan. *L'optique non linéaire et ses Matériaux*. July 1998.
- [59] R. Levy, B. Hönerlage, and J. B. Grun. Time-resolved exciton-biexciton transitions in CuCl. *Physical Review B*, 19(4) :2326–2331, February 1979.
- [60] B. Hönerlage, R. Lévy, J.B. Grun, C. Klingshirn, and K. Bohnert. The dispersion of excitons, polaritons and biexcitons in direct-gap semiconductors. *Physics Reports*, 124(3) :161–253, July 1985.
- [61] Vu Duy Phach, A. Bivas, B. Hönerlage, and J. B. Grun. Biexciton resonant two-photon absorption in CuCl. *physica status solidi (b)*, 84(2) :731â740, 1977.

- [62] E. I. Rashba and M.D. Sturge. *Excitons*. North holland publish. comp. amsterdam edition, 1982.
- [63] Okikazu Akimoto and Eiichi Hanamura. Binding energy of the excitonic molecule. *Solid State Communications*, 10(3) :253–255, February 1972.
- [64] Jai Singh, D. Birkedal, V. G. Lyssenko, and J. M. Hvam. Binding energy of two-dimensional biexcitons. *Physical Review B*, 53(23) :15909–15913, June 1996.
- [65] Kunio Ishida, Hideo Aoki, and Tetsuo Ogawa. Biexciton on a one-dimensional lattice. *Physical Review B*, 52(12) :8980–8991, September 1995.
- [66] D. A. Kleinman. Binding energy of biexcitons and bound excitons in quantum wells. *Physical Review B*, 28(2) :871–879, July 1983.
- [67] T. Baars, W. Braun, M. Bayer, and A. Forchel. Biexcitons in semiconductor quantum wires. *Physical Review B*, 58(4) :R1750–R1753, July 1998.
- [68] V. I. Klimov, D. W. McBranch, N. Barashkov, and J. Ferraris. Biexcitons in π -conjugated oligomers : intensity-dependent femtosecond transient-absorption study. *Physical Review B*, 58(12) :7654–7662, September 1998.
- [69] Kouta Watanabe and Kenichi Asano. Biexcitons in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 83(11) :115406, March 2011.
- [70] David Kammerlander, Deborah Prezzi, Guido Goldoni, Elisa Molinari, and Ulrich Hohenester. Biexciton stability in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 99(12) :126806, 2007.
- [71] Kazunari Matsuda, Tadashi Inoue, Yoichi Murakami, Shigeo Maruyama, and Yoshihiko Kanemitsu. Exciton dephasing and multiexciton recombinations in a single carbon nanotube. *Physical Review B*, 77(3) :033406, January 2008.
- [72] L. Colombier, J. Selles, E. Rousseau, J. S. Lauret, F. Violla, C. Voisin, and G. Cassabois. Detection of a biexciton in semiconducting carbon nanotubes using nonlinear optical spectroscopy. *Physical Review Letters*, 109(19) :197402, November 2012.
- [73] K. Kheng, R. T. Cox, Merle Y. dâ Aubigné, Franck Bassani, K. Saminadayar, and S. Tatarenko. Observation of negatively charged excitons x^{-} in semiconductor quantum wells. *Physical Review Letters*, 71(11) :1752–1755, September 1993.
- [74] B. Stébé and A. Ainane. Ground state energy and optical absorption of excitonic trions in two dimensional semiconductors. *Superlattices and Microstructures*, 5(4) :545–548, 1989.

- [75] G. Finkelstein, V. Umansky, I. Bar-Joseph, V. Ciulin, S. Haacke, J.-D. Ganière, and B. Deveaud. Charged exciton dynamics in gas quantum wells. *Phys. Rev. B*, 58 :12637–12640, Nov 1998.
- [76] P. Gilliot, D. Brinkmann, J. Kudrna, O. Crégut, R. Lévy, A. Arnoult, J. Cibert, and S. Tatarenko. Quantum beats between trion and exciton transitions in modulation-doped CdTe quantum wells. *Physical Review B*, 60(8) :5797–5801, 1999.
- [77] M. T. Portella-Oberli, V. Ciulin, S. Haacke, J.-D. Ganière, P. Kossacki, M. Kutrowski, T. Wojtowicz, and B. Deveaud. Diffusion, localization, and dephasing of trions and excitons in cdte quantum wells. *Phys. Rev. B*, 66 :155305, Oct 2002.
- [78] D. Brinkmann, J. Kudrna, P. Gilliot, B. Hönerlage, A. Arnoult, J. Cibert, and S. Tatarenko. Trion and exciton dephasing measurements in modulation-doped quantum wells : A probe for trion and carrier localization. *Physical Review B*, 60(7) :4474–4477, 1999.
- [79] R. Hellmann, M. Koch, J. Feldmann, S. T. Cundiff, E. O. Göbel, D. R. Yakovlev, A. Waag, and G. Landwehr. Homogeneous linewidth of excitons in semimagnetic CdTe/Cd_{1-x}Mn_xTe multiple quantum wells. *Physical Review B*, 48(4) :2847–2850, July 1993.
- [80] E.J. Mayer, N.T. Pelekanos, J. Kuhl, N. Magnea, and H. Mariette. Homogeneous linewidths of excitons in CdTe/(Cd,Zn)Te single quantum wells. *Physical Review B*, 51(23) :17263–17266, June 1995.
- [81] Kin Fai Mak, Keliang He, Changgu Lee, Gwan Hyoung Lee, James Hone, Tony F. Heinz, and Jie Shan. Tightly bound trions in monolayer MoS₂. *Nature Materials*, 2012.
- [82] Troels F. Rønnow, Thomas G. Pedersen, and Horia D. Cornean. Correlation and dimensional effects of trions in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 81(20) :205446, May 2010.
- [83] Troels F. Rønnow, Thomas G. Pedersen, Bart Partoens, and Kasper K. Berthelsen. Variational quantum monte carlo study of charged excitons in fractional dimensional space. *Physical Review B*, 84(3) :035316, July 2011.
- [84] Ryusuke Matsunaga, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Observation of charged excitons in hole-doped carbon nanotubes using photoluminescence and absorption spectroscopy. *Physical Review Letters*, 106(3) :037404, January 2011.
- [85] Michael J. Bronikowski, Peter A. Willis, Daniel T. Colbert, K. A. Smith, and Richard E. Smalley. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process : A parametric study. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 19(4) :1800, 2001.

- [86] Ting Guo, Pavel Nikolaev, Andrew G. Rinzler, David Tomanek, Daniel T. Colbert, and Richard E. Smalley. Self-assembly of tubular fullerenes. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(27) :10694–10697, July 1995.
- [87] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. , *Published online* : 16 July 1992; / doi :10.1038/358220a0, 358(6383) :220–222, July 1992.
- [88] Sergei M. Bachilo, Leandro Balzano, Jose E. Herrera, Francisco Pompeo, Daniel E. Resasco, and R. Bruce Weisman. Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 125(37) :11186–11187, 2003.
- [89] Saunab Ghosh, Sergei M. Bachilo, and R. Bruce Weisman. Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation. *Nat Nano*, 5(6) :443–450, June 2010.
- [90] W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, A. S. Lobach, and A. Bouwen. Efficient isolation and solubilization of pristine single-walled nanotubes in bile salt micelles. *Advanced Functional Materials*, 14(11) :1105–1112, 2004.
- [91] J-S. Lauret, C. Voisin, G. Cassabois, C. Delalande, Ph. Roussignol, O. Jost, and L. Capes. Ultrafast carrier dynamics in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 90(5) :057404, February 2003.
- [92] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, and G. Cerullo. Inter-subband exciton relaxation dynamics in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 94(20) :207401, May 2005.
- [93] Zipeng Zhu, Jared Crochet, Michael S. Arnold, Mark C. Hersam, Hendrik Ulbricht, Daniel Resasco, and Tobias Hertel. Pump-probe spectroscopy of exciton dynamics in (6,5) carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10) :3831–3835, March 2007.
- [94] Troels F. Rønnow, Thomas G. Pedersen, and Horia D. Cornean. Stability of singlet and triplet trions in carbon nanotubes. *Physics Letters A*, 373(16) :1478–1481, April 2009.
- [95] Silvia M. Santos, Bertrand Yuma, Stéphane Berciaud, Jonah Shaver, Mathieu Gallart, Pierre Gilliot, Laurent Cognet, and Brahim Lounis. All-optical trion generation in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 107(18) :187401, October 2011.
- [96] Thomas G. Pedersen, Kjeld Pedersen, Horia D. Cornean, and Pierre Duclos. Stability and signatures of biexcitons in carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 5(2) :291–294, 2005.

- [97] Rodrigo B. Capaz, Catalin D. Spataru, Sohrab Ismail-Beigi, and Steven G. Louie. Excitons in carbon nanotubes : Diameter and chirality trends. *physica status solidi (b)*, 244(11) :4016–4020, November 2007.
- [98] Dmitri A. Tsyboulski, John-David R. Rocha, Sergei M. Bachilo, Laurent Cognet, and R. Bruce Weisman. Structure-dependent fluorescence efficiencies of individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 7(10) :3080–3085, October 2007.
- [99] Jared Crochet, Michael Clemens, and Tobias Hertel. Quantum yield heterogeneities of aqueous single-wall carbon nanotube suspensions. *Journal of the American Chemical Society*, 129(26) :8058–8059, July 2007.
- [100] Lisa J. Carlson, Sara E. Maccagnano, Ming Zheng, John Silcox, and Todd D. Krauss. Fluorescence efficiency of individual carbon nanotubes. *Nano Lett.*, 7(12) :3698–3703, 2007.
- [101] Jacques Lefebvre, David G. Austing, Jeffery Bond, and Paul Finnie. Photoluminescence imaging of suspended single-walled carbon nanotubes. *Nano Letters*, 6(8) :1603–1608, 2006.
- [102] 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, May 2007.
- [103] Tobias Gokus, Achim Hartschuh, Hayk Harutyunyan, Maria Allegrini, Frank Hennrich, Manfred Kappes, Alexander A Green, Mark C Hersam, Paulo T Araújo, and Ado Jorio. Exciton decay dynamics in individual carbon nanotubes at room temperature. *Applied Physics Letters*, 92(15) :153116–153116–3, April 2008.
- [104] Tobias Gokus, Laurent Cognet, Juan G. Duque, Matteo Pasquali, Achim Hartschuh, and Brahim Lounis. Mono- and biexponential luminescence decays of individual single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(33) :14025–14028, 2010.
- [105] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. *Physical Review Letters*, 92(17) :177401, April 2004.
- [106] M. Hofmann, J.T. Glückert, and A. Högele. Optical signatures of quantum dot excitons in carbon nanotubes. *arxiv*, September 2012.
- [107] Axel Hagen, Mathias Steiner, Markus B. Raschke, Christoph Lienau, Tobias Hertel, Huihong Qian, Alfred J. Meixner, and Achim Hartschuh. Exponential decay lifetimes of exci-

- tons in individual single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 95(19) :197401, October 2005.
- [108] G. N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono, M. S. Strano, V. C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. Interband recombination dynamics in resonantly excited single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(11) :117402, March 2004.
- [109] Feng Wang, Gordana Dukovic, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Time-resolved fluorescence of carbon nanotubes and its implication for radiative lifetimes. *Physical Review Letters*, 92(17) :177401, April 2004.
- [110] Lise Meitner. Über die entstehung der strahl-spektren radioaktiver substanzen. *Zeitschrift für Physik*, 9(1) :131–144, December 1922.
- [111] Pierre Auger. Sur les produits secondaires produits dans un gaz par des rayons x. *C.R.A.S.*, pages 169–171, 1923.
- [112] V. I. Klimov. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots. *Science*, 290(5490) :314–317, October 2000.
- [113] Feng Wang, Gordana Dukovic, Ernst Knoesel, Louis E. Brus, and Tony F. Heinz. Observation of rapid auger recombination in optically excited semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review B*, 70(24) :241403, December 2004.
- [114] Feng Wang, Yang Wu, Mark S. Hybertsen, and Tony F. Heinz. Auger recombination of excitons in one-dimensional systems. *Physical Review B*, 73(24) :245424, June 2006.
- [115] Ying-Zhong Ma, Leonas Valkunas, Susan L. Dexheimer, Sergei M. Bachilo, and Graham R. Fleming. Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : Evidence for exciton-exciton annihilation. *Physical Review Letters*, 94(15) :157402, April 2005.
- [116] Libai Huang and Todd D. Krauss. Quantized bimolecular auger recombination of excitons in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 96(5) :057407, February 2006.
- [117] Yoichi Murakami and Junichiro Kono. Existence of an upper limit on the density of excitons in carbon nanotubes by diffusion-limited exciton-exciton annihilation : Experiment and theory. *Physical Review B*, 80(3) :035432, July 2009.
- [118] R. M. Russo, E. J. Mele, C. L. Kane, I. V. Rubtsov, M. J. Therien, and D. E. Luzzi. One-dimensional diffusion-limited relaxation of photoexcitations in suspensions of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74(4) :041405, July 2006.

- [119] Larry Luer, Sajjad Hoseinkhani, Dario Polli, Jared Crochet, Tobias Hertel, and Guglielmo Lanzani. Size and mobility of excitons in (6, 5) carbon nanotubes. *Nat Phys*, 5(1) :54–58, January 2009.
- [120] Eric Chang, Giovanni Bussi, Alice Ruini, and Elisa Molinari. Excitons in carbon nanotubes : An ab initio symmetry-based approach. *Physical Review Letters*, 92(19) :196401, May 2004.
- [121] G. N. Ostojic, S. Zaric, J. Kono, V. C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley. Stability of high-density one-dimensional excitons in carbon nanotubes under high laser excitation. *Physical Review Letters*, 94(9) :097401, March 2005.
- [122] Yuhei Miyauchi, Hideki Hirori, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Radiative lifetimes and coherence lengths of one-dimensional excitons in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 80(8) :081410, 2009.
- [123] Laurent Cognet, Dmitri A. Tsyboulski, John-David R. Rocha, Condell D. Doyle, James M. Tour, and R. Bruce Weisman. Stepwise quenching of exciton fluorescence in carbon nanotubes by single-molecule reactions. *Science*, 316(5830) :1465–1468, June 2007.
- [124] Kohei Yoshikawa, Kazunari Matsuda, and Yoshihiko Kanemitsu. Exciton transport in suspended single carbon nanotubes studied by photoluminescence imaging spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10) :4353–4356, March 2010.
- [125] S. Moritsubo, T. Murai, T. Shimada, Y. Murakami, S. Chiashi, S. Maruyama, and Y. K. Kato. Exciton diffusion in air-suspended single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 104(24) :247402, June 2010.
- [126] Leonas Valkunas, Ying-Zhong Ma, and Graham R. Fleming. Exciton-exciton annihilation in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73(11) :115432, March 2006.
- [127] A. Suna. Kinematics of exciton-exciton annihilation in molecular crystals. *Physical Review B*, 1(4) :1716–1739, February 1970.
- [128] David C. Torney and Harden M. McConnell. Diffusion-limited reactions in one dimension. *J. Phys. Chem.*, 87(11) :1941–1951, 1983.
- [129] Doug Toussaint and Frank Wilczek. Particle-antiparticle annihilation in diffusive motion. *The Journal of Chemical Physics*, 78(5) :2642–2647, March 1983.
- [130] Ajit Srivastava and Junichiro Kono. Diffusion-limited exciton-exciton annihilation in single-walled carbon nanotubes : A time-dependent analysis. *Physical Review B*, 79(20) :205407, May 2009.

- [131] Yoichi Murakami and Junichiro Kono. Nonlinear photoluminescence excitation spectroscopy of carbon nanotubes : Exploring the upper density limit of one-dimensional excitons. *Physical Review Letters*, 102(3) :037401, January 2009.
- [132] Yoichi Murakami and Junichiro Kono. Nonlinear photoluminescence excitation spectroscopy of carbon nanotubes : Exploring the upper density limit of one-dimensional excitons. *Physical Review Letters*, 102(3) :037401, January 2009.
- [133] 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, 2008.
- [134] R. Hellmann, M. Koch, J. Feldmann, S. T. Cundiff, E. O. Göbel, D. R. Yakovlev, A. Waag, and G. Landwehr. Homogeneous linewidth of excitons in semimagnetic $\text{cdte}/\text{cd}_{1-x}\text{mn}_x\text{te}$ multiple quantum wells. *Phys. Rev. B*, 48 :2847–2850, Jul 1993.
- [135] Larry Lüer, Guglielmo Lanzani, Jared Crochet, Tobias Hertel, Josh Holt, and Z. Vally Vardeny. Ultrafast dynamics in metallic and semiconducting carbon nanotubes. *Physical Review B*, 80(20) :205411, November 2009.
- [136] D. T. Nguyen, C. Voisin, Ph. Roussignol, C. Roquelet, J. S. Lauret, and G. Cassabois. Elastic exciton-exciton scattering in photoexcited carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 107(12) :127401, 2011.
- [137] Satoru Konabe and Susumu Okada. Nonlinear optical responses induced by auger ionization in single-walled carbon nanotubes. *New Journal of Physics*, 14(2) :023053, February 2012.
- [138] Victor I. Klimov and Duncan W. McBranch. Auger-process-induced charge separation in semiconductor nanocrystals. *Physical Review B*, 55(19) :13173–13179, May 1997.
- [139] Kouta Watanabe and Kenichi Asano. Trions in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 85(3) :035416, January 2012.

Bertrand Kei YUMA

Étude de la dynamique des états excités dans les nanotubes de carbone mono-paroi

Résumé

Ce travail analyse la formation d'états liés par interaction coulombienne d'excitons dans un ensemble de nanotubes de carbone de chiralité (6,5) en solution. Sous l'action d'une impulsion laser de forte intensité, une grande densité d'excitons est formée dans le nanotube et conduit à la formation d'état de trion et de biexciton. Les mécanismes physiques responsables de la photogénération de ces états ont été analysés dans le cadre de cette thèse. Ces travaux sont effectués à l'aide d'une expérience pompe-sonde dans laquelle le faisceau sonde est un continuum de lumière blanche permettant ainsi l'observation simultanée des états d'exciton, de trion et de biexciton. Cela conduit à l'obtention des énergies de liaison des différentes contributions excitoniques. En outre la dynamique de ces états excitoniques a aussi pu être obtenue avec une résolution temporelle de l'ordre de la centaine de femtosecondes.

Mot-clés : **Nanotubes de carbone - Exciton - Trion - Biexciton - Photogénération de charges - Pompe-sonde**

Study of the dynamics of the excited states in single-walled carbon nanotubes

Abstract

In this thesis, we have studied the excitonic bound states formation in an ensemble of chirality (6,5) carbon nanotubes in solution. Under intense laser excitation, a large density of excitons is reached in the nanotube. This leads to the formation of bound states such as trion and biexciton. The physical mechanisms responsible for the photogeneration of these states have been analysed in this thesis. We performed a pump-probe experiment using a white light continuum as the probe beam. This allows the simultaneous observation of the excitonic, trion and biexciton states which gives information about the binding energies of the bound states. Finally, we also studied the dynamics of these excitonic bound states that have been obtained with a temporal resolution close to hundred of femtoseconds.

Keywords : **Carbon nanotubes - Exciton - Trion - Biexciton - Carriers photogeneration - Pump-probe**