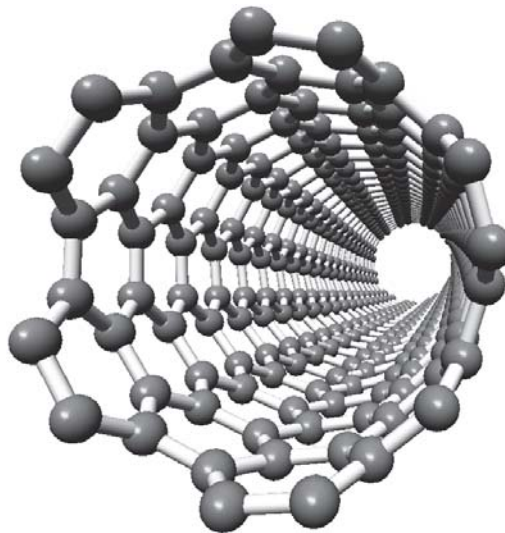


Spectre d'excitation de photoluminescence de nanotubes de carbone monoparois (6,5)

Morgane GANDIL

Stage de Master 1 sous la direction de Philippe TAMARAT,
Laurent COGNET et Laura OUDJEDI

Talence, le 22 juin 2012



Laboratoire Photonique, Numérique et Nanosciences
351, Cours de la Libération
33405 Talence Cedex

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Philippe TAMARAT d'avoir accepté ma demande de stage, bien qu'elle ne s'inscrive pas dans le cadre des sujets prédéfinis proposés aux étudiants. J'ai beaucoup apprécié les discussions que nous avons eues pendant la phase préliminaire du stage – qui a consisté à définir mon projet – et en particulier ses explications sur les sources de photons uniques et le dégrouement de photons.

Pendant ces deux mois de stage sur la thématique des nanotubes de carbone, ce sont Laurent COGNET et Laura OUDJEDI qui ont, dans les fait, dirigé mon travail. Je les remercie pour leur disponibilité et pour le temps qu'ils ont consacré à répondre à mes nombreuses questions. Je souhaite aussi témoigner ma reconnaissance à Laura pour la relecture minutieuse de mon manuscrit et pour ses conseils avisés.

Je remercie également Brahim LOUNIS, directeur du groupe Nanophotonique au sein duquel s'est déroulé ce stage, ainsi que l'ensemble de l'équipe pour leur accueil chaleureux et la présentation de leurs expériences respectives. Je suis également ravie de l'occasion qui m'a été donnée de progresser en anglais de part la diversité des nationalités représentées dans l'équipe. Participer aux réunions de groupe et aux séminaires du lundi a aussi été une expérience très stimulante et source de motivation. Je remercie Jean-Baptiste TREBBIA de m'avoir tenue informée de ces événements. Dans le cadre de ce stage j'ai eu la chance d'assister à la soutenance de thèse de Silvia SANTOS. Sa présentation, en plus de l'intérêt scientifique évident qu'elle représente, m'a permis de préciser l'idée que je me fais du travail de thèse.

Je souhaite pour finir remercier Simon VILLAIN-GUILLOT et Emmanuel DI FOLCO, responsables pédagogiques du stage de Master 1, d'avoir validé mon projet de stage mais aussi d'avoir accepté de moduler la date de soutenance, malgré les contraintes d'emploi du temps qui se multiplient en cette période de l'année, pour me permettre de présenter le concours de l'ENS Cachan dans de bonnes conditions.

Talence, le 22 juin 2012

Morgane GANDIL

Table des matières

Introduction	5
1 Propriétés physiques des nanotubes de carbones	6
1.1 Propriétés structurales	6
1.2 Propriétés électroniques	7
1.3 Propriétés optiques	8
2 Étude expérimentale des nanotubes (6,5)	11
2.1 Principe de l'expérience	11
2.1.1 Objectifs	11
2.1.2 Spectre de PLE	12
2.2 Mise en œuvre expérimentale	12
2.2.1 Élaboration de l'échantillon	12
2.2.2 Dispositif optique	13
2.3 Présentation et analyse des résultats	14
Conclusion et perspectives	18
Références	19
Annexes	20
A Rhodamine 560	20
B Photographies du dispositif optique	21

Introduction

Le contexte scientifique de ce stage est celui de l'essor des nanosciences. Depuis les années 1990 les nanostructures composées de carbone, connues sous le nom de fullerènes et dont les nanotubes de carbone sont un représentant emblématique, connaissent un intérêt grandissant[1]. Leurs propriétés mécaniques ainsi que leurs conductivités thermique et électrique remarquables font de ces objets un domaine de recherche riche et fructueux en termes d'applications industrielles et technologiques. D'un point de vue fondamental, l'étude des nanotubes de carbone est tout aussi attractive, notamment dans la mesure où ils constituent un excellent modèle expérimental de système unidimensionnel.

Dans ce contexte, la caractérisation expérimentale des nanotubes de carbone représente un enjeu de premier plan et de nombreux progrès ont déjà été réalisés dans cette direction. Deux limites expérimentales compliquent l'étude des nanotubes de carbone. Contrairement aux objets macroscopiques, pour lesquels les effets de volume dominent, l'environnement affecte significativement les propriétés des nanotubes de carbone dont tous les atomes sont en surface. Il est donc nécessaire de contrôler rigoureusement le protocole de fabrication des échantillons. Par ailleurs les méthodes de synthèse de nanotubes de carbone produisent une grande diversité de géométries de nanotubes, qui ont chacun des propriétés optiques différentes. Les mesures d'ensemble ne sont donc pas adaptées à l'étude expérimentale des processus à l'œuvre dans les nanotubes de carbone, d'où la nécessité d'élaborer des expériences de nanotubes uniques.

C'est dans ce cadre de caractérisation des nanotubes de carbone que s'inscrit la problématique de mon stage. Une expérience de mesure quantitative de la section efficace d'absorption optique de ces objets a été réalisée à une longueur d'onde de 561nm et à l'échelle individuelle. Mon rôle au cours de ce stage a été de quantifier l'effet de l'environnement des nanotubes individuels lors de cette mesure, sur la forme et la position spectrale de la résonance d'absorption. Le but est de déduire de la mesure de la section efficace effectuée à 561nm la valeur de la section efficace à la longueur d'onde précise du maximum de la résonance. C'est en effet la grandeur physique qui peut être comparée aux autres travaux rapportés dans la littérature.

1 Propriétés physiques des nanotubes de carbones

1.1 Propriétés structurelles

Les nanotubes de carbone monoparois, par opposition aux nanotubes multiparois, sont constitués d'un feuillet de graphène replié sur lui-même de façon à former un tube cylindrique. Les nanotubes multiparois, quant à eux, sont composés de plusieurs nanotubes monoparois concentriques. Seuls les propriétés des nanotubes de carbone monoparois seront développées par la suite, car l'objet de mon travail de stage appartient à cette première catégorie. Pour alléger l'écriture on adoptera le sigle anglophone SWNTs (single-walled carbon nanotubes) pour désigner les nanotubes de carbone monoparois et MWNTs (multi-walled carbon nanotubes) pour désigner les nanotubes de carbone multiparois. Ces deux catégories sont représentées FIGURE 1.1.

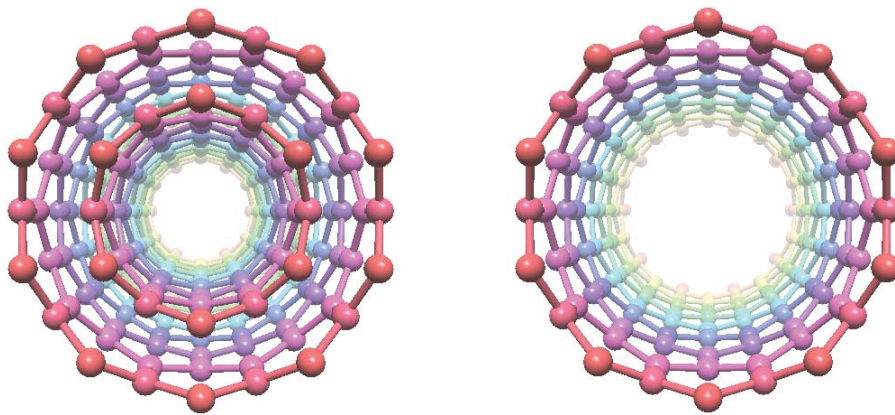


FIGURE 1.1 – Représentation des deux grandes familles de nanotubes de carbone (MWNT à gauche et SWNT à droite).

Il apparait clairement qu'il existe une multitude de façons différentes de replier un feuillet de graphène sur lui-même. La conséquence directe de cette observation est l'existence d'une grande diversité de SWNTs pour lesquels il convient d'établir un système de désignation. Pour décrire sans ambiguïté le mode d'enroulement du feuillet, on définit un vecteur dans le plan du feuillet de graphène, appelé *vecteur chiral*, dont les deux extrémités se superposent une fois le feuillet replié. Par convention on repère un type de SWNTs par un couple d'entiers (n, m) , appelés *indices chiraux*, qui correspond aux coordonnées du

vecteur chiral dans la base du réseau de Bravais du graphène. La FIGURE 1.2 représente un SWNT (6,5) et sa structure une fois déplié.

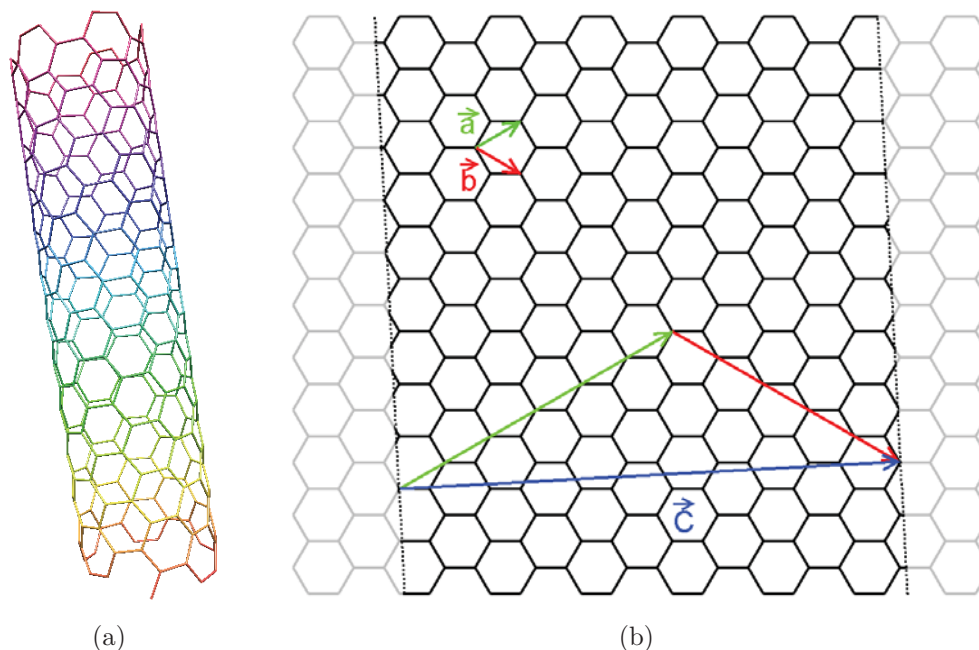


FIGURE 1.2 – (a) Représentation schématique d’un SWNT de chiralité (6,5). (b) Mise en évidence du vecteur chiral \vec{C} dans le plan de graphène du SWNT (6,5) déplié. Dans la base (\vec{a}, \vec{b}) du réseau de Bravais du graphène, le vecteur chiral de ce type de SWNT s’écrit $\vec{C} = 6\vec{a} + 5\vec{b}$. La longueur $\|\vec{C}\|$ correspond simplement à la circonférence du tube.

Les dimensions caractéristiques des SWNTs varient de 0,4nm à 10nm en diamètre et jusqu’au millimètre en longueur. Le rapport d’aspect associé à ces objets en fait d’excellents modèles expérimentaux de système unidimensionnel. Par ailleurs cette géométrie particulière est à l’origine d’un fort confinement dans la direction orthogonale à l’axe du SWNT par rapport à la direction parallèle à l’axe. Dans la limite d’un SWNT infiniment long on obtient une forte quantification de la composante orthogonale du vecteur d’onde \vec{k}_\perp et une composante le long de l’axe \vec{k}_\parallel qui peut varier continument.

1.2 Propriétés électroniques

En première approche, les propriétés électroniques des SWNTs peuvent être décrites qualitativement dans le cadre d’un modèle simplifié faisant intervenir l’approximation des liaisons fortes¹. Dans ce modèle la structure de bande des SWNTs est dérivée de celle du graphène en ajoutant simplement la condition de quantification du vecteur d’onde dans la direction orthogonale à l’axe du SWNT. La relation de dispersion du graphène s’exprime dans un espace à deux dimensions correspondant aux deux composantes du vecteur d’onde. La FIGURE 1.3 représente la dispersion du graphène dans la première zone de Brillouin

1. Cette approximation revient à négliger l’interaction entre les électrons de valence, en faisant l’hypothèse d’une forte localisation de leur fonction d’onde au niveau de leur noyau.

et met en évidence la nature métallique de ce matériau (les points de contact font du graphène un semiconducteur à gap nul).

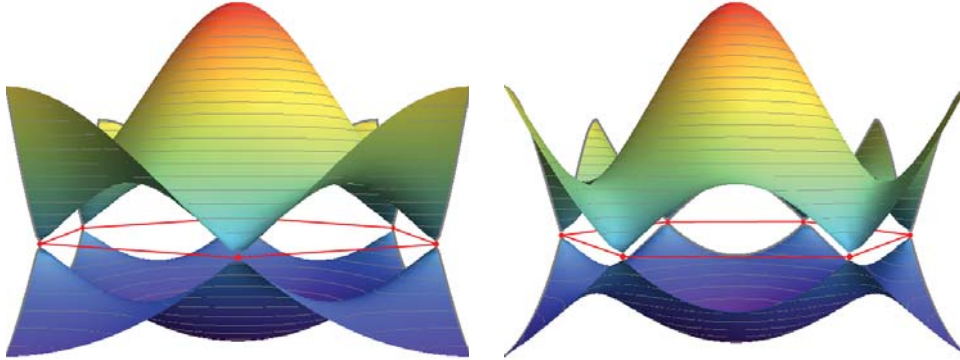


FIGURE 1.3 – Relation de dispersion du graphène dans la première zone de Brillouin (matérialisée par l’hexagone rouge) sous deux angles de vue différents. Le graphène se révèle être un semiconducteur à gap nul de part la présence de points de contact entre les deux bandes d’énergie.

Imposer la quantification de la composante \vec{k}_\perp revient à effectuer des « tranches » dans la surface de dispersion du graphène orthogonalement à \vec{k}_\perp (c’est-à-dire selon la direction de \vec{k}_\parallel). La dispersion d’un SWNT consiste donc en une infinité discrète de courbes directement extraites de la surface de dispersion du graphène et séparées d’une distance correspondant au pas de quantification. Selon la géométrie du SWNT, la direction et le pas de quantification de \vec{k}_\perp seront différents. Dans le cas où la relation de dispersion contient un point de contact, le SWNT est *métallique*. Dans le cas contraire il y a ouverture d’un gap entre les deux bandes, le SWNT est *semiconducteur*. Il apparaît donc clairement que la nature semiconductrice ou métallique des SWNTs est entièrement déterminée par la chiralité. On peut montrer qu’un SWNT est métallique si et seulement si :

$$2n + m \equiv 0 [3] \quad (1.1)$$

A partir des courbes de dispersion des SWNTs dans la première zone de Brillouin il devient possible d’évaluer la densité d’état associée à chaque bande. La densité d’état totale en fonction de l’énergie est obtenue en sommant les contributions de toutes les bandes. La FIGURE 1.4 représente le profil de densité d’état pour un SWNT métallique et un SWNT semiconducteur obtenu dans le cadre du modèle à un électron développé dans cette partie. Le profil met en évidence la présence de singularités appelées *singularités de Van Hove*.

1.3 Propriétés optiques

Les transitions optiques se produisent entre les singularités de Van Hove car c’est dans ces conditions que la probabilité conjointe est la plus importante. Cependant les règles

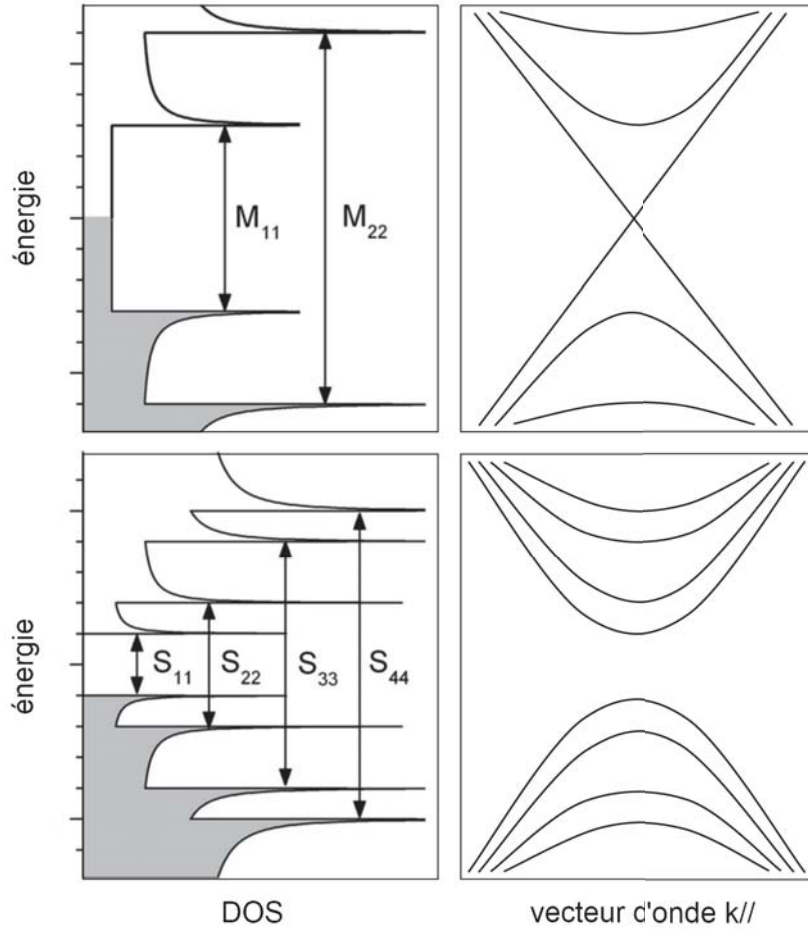


FIGURE 1.4 – Profil de densité d'état DOS (à gauche) déduit de la structure de bande (à droite). Au niveau des minima de la relation de dispersion apparaissent des divergences dans la DOS appelées *singularités de Van Hove*. Un SWNT métallique (en haut) présente un point de contact au niveau duquel la dispersion est quasi-linéaire tandis qu'un SWNT semiconducteur présente un gap.

de sélection limitent les transitions possibles aux seules transitions entre les singularités de Van Hove symétriques. Ces résonances optiques sont notées $M_{ii, i=1,2,3\dots}$ dans le cas de SWNTs métalliques et $S_{ii, i=1,2,3\dots}$ dans le cas de SWNTs semiconducteurs comme le montre la FIGURE 1.4.

Rappelons que ces résultats sont obtenus dans le cadre d'un modèle simplifié qui revient à négliger l'interaction entre électrons. Pour reproduire plus fidèlement les valeurs expérimentales des énergies de transition il devient nécessaire d'introduire un modèle plus raffiné faisant intervenir des excitons. Les excitons dans les SWNTs présentent des énergies de liaison exaltées par rapport à celles des excitons dans les cristaux volumiques. Ces énergies peuvent atteindre plusieurs centaines de meV [2, 3] – c'est-à-dire qu'elles sont importantes devant l'énergie thermique – ce qui justifie le rôle prépondérant de ces quasi-particules dans la physique des SWNTs. Il faut savoir que ce modèle excitonique est solidement établi, car le déplacement des résonances optiques qu'il prédit a été vérifié expérimentalement [4].

Pour terminer il est important de souligner que les SWNTs métalliques ne sont pas luminescents, car ils se déexcitent principalement de façon non-radiative via le continuum. Dans le cas des SWNTs semiconducteurs, seule la transition S_{11} possède une efficacité de luminescence significative, car les processus non-radiatifs sont prépondérants aux énergies des transitions d'ordre supérieur.

2 Étude expérimentale des nanotubes (6,5)

2.1 Principe de l'expérience

2.1.1 Objectifs

Après avoir établi les prérequis de la physique des SWNTs¹, nous allons présenter les objectifs et le principe de l'expérience. La finalité de ce travail est de déterminer expérimentalement la section efficace d'absorption des SWNTs (6,5) sur la seconde transition optique (la S_{22}). L'intérêt que suscite cette chiralité est très pragmatique et explique que leur propriétés soient les plus étudiées et les mieux caractérisées dans la littérature. Ces SWNTs sont d'abord relativement abondants dans les échantillons issus de la méthode de synthèse que nous utilisons. Ensuite ils sont semiconducteurs en vertu de la relation (1.1) et sont donc luminescents. Enfin les SWNTs (6,5) présentent des résonances S_{11} et S_{22} intéressantes d'un point de vue énergétique comme le montre le spectre d'absorbance de la FIGURE 2.1. La longueur d'onde de la résonance S_{22} est adaptée à une excitation par lasers accordables et la luminescence de la résonance S_{11} peut être détectée par des cameras de type CCD.

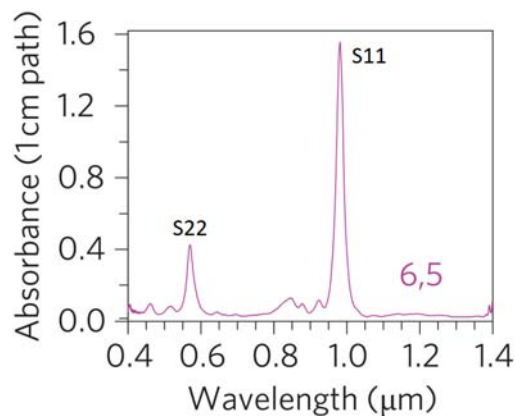


FIGURE 2.1 – Spectre d'absorbance d'une solution enrichie en SWNTs (6,5). Ce spectre, qui constitue une mesure d'ensemble, est issu de la référence [6].

1. Le lecteur est invité à se reporter au chapitre 5 de la thèse de Stéphane BERCIAUD [5] pour des compléments d'informations sur la physique des SWNTs.

Rappelons qu'une mesure de section efficace d'absorption a été réalisée sur SWNTs individuels de type (6,5) à une longueur d'onde d'excitation $\lambda_0 = 561\text{nm}$ (proche de la S_{22})². Cette mesure se doit donc d'être rapportée à la longueur d'onde exacte de la seconde transition optique, qui n'est pas connue a priori car elle est susceptible de dépendre du milieu environnant les SWNTs.

Bien entendu il ne s'agit pas de recommencer cette mesure fastidieuse avec un laser résonant, mais plutôt d'établir un protocole permettant d'enregistrer un spectre d'absorption de la S_{22} des SWNTs (6,5) individuels. L'absorption et la section efficace d'absorption étant proportionnelles, le rapport entre l'absorption au niveau de la résonance et l'absorption à 561nm est égal au rapport entre la section efficace recherchée et la section efficace déjà mesurée. Pour plus de clarté on notera CSR (pour *cross section ratio*) le rapport entre la section efficace d'absorption de la S_{22} et la section efficace d'absorption à λ_0 .

$$CSR = \frac{\sigma_{abs}^{22}}{\sigma_{abs}(\lambda_0)} \quad (2.1)$$

2.1.2 Spectre de PLE

La méthode expérimentale adoptée pour réaliser un spectre d'absorption est indirecte et elle repose sur le caractère semiconducteur du SWNT à étudier. Au lieu d'effectuer une mesure de transmission, méthode classique qui fournirait un spectre absolu mais qui n'est pas adaptée à la très faible absorption d'un SWNT individuel, on réalise ce qu'on appelle un spectre de PLE (pour *photoluminescence excitation*). Cette méthode consiste à exciter le SWNT sur la résonance d'intérêt – ici la S_{22} – et à collecter la luminescence de la S_{11} induite par la désexcitation. L'intensité de photoluminescence étant directement proportionnelle à la puissance absorbée, la forme du spectre de PLE reproduit celle du spectre d'absorption absolu et constitue en ce sens un spectre d'absorption relatif. Étant donné qu'il s'agit de calculer un rapport, ce type de mesure est suffisant.

2.2 Mise en œuvre expérimentale

2.2.1 Élaboration de l'échantillon

Le protocole d'élaboration de l'échantillon se doit d'être parfaitement contrôlé car le milieu influence fortement les propriétés photophysiques des SWNTs. Les SWNTs que nous utilisons ont été synthétisés par la méthode HiPco [6] et suspendus dans une solution aqueuse de sodium désoxycholate (DOC). Le DOC est un surfactant destiné à suspendre les SWNTs qui présentent un caractère hydrophobe. La solution est soniquée brièvement puis centrifugée de façon à éliminer les amas de SWNTs. Une goutte de cette solution est étalée à la tournette sur une lamelle de microscope préalablement nettoyée. La concentration en SWNTs doit être ajustée de manière à ce que la concentration surfacique n'excède pas $1\mu\text{m}^{-2}$ (concentration optimale pour des mesures à l'échelle individuelle).

2. Longueur d'onde choisie pour des raisons de stabilité laser.

2.2.2 Dispositif optique

Le schéma de principe du dispositif optique consacré au spectre de PLE est représenté en FIGURE 2.2. Le rôle de chacun des éléments importants est décrit dans les paragraphes qui suivent. On peut trouver les photographies du montage expérimental dans l'annexe B.

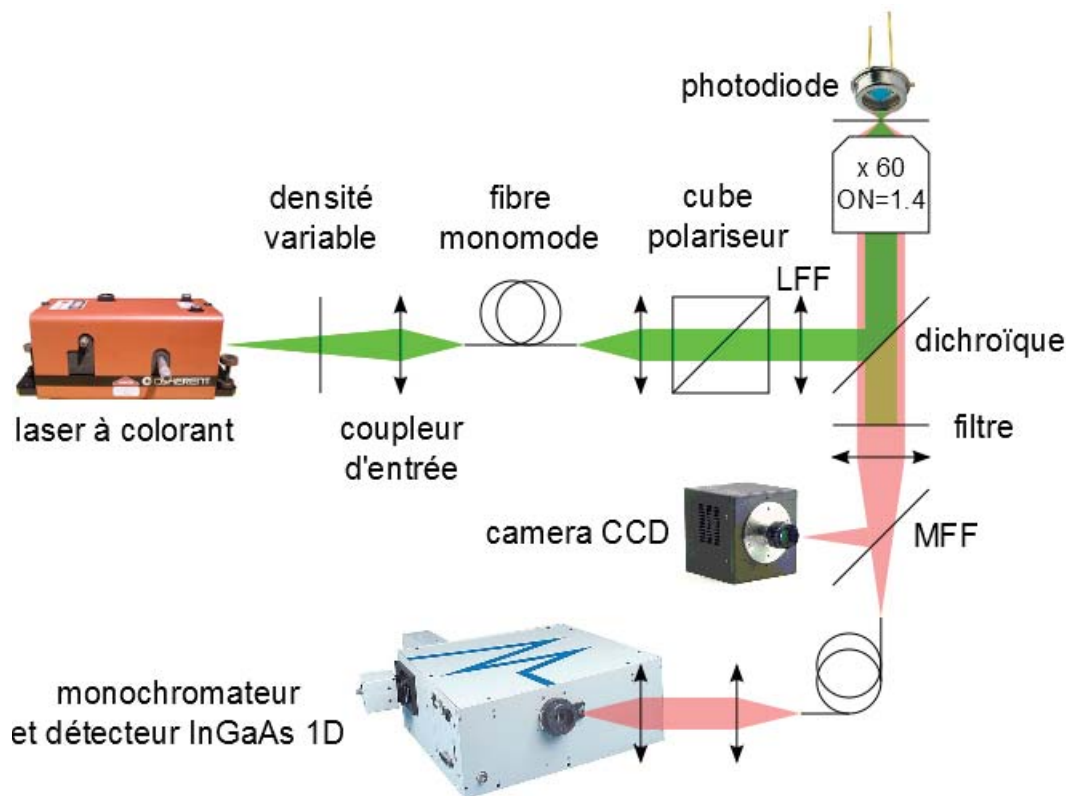


FIGURE 2.2 – Schéma de principe du dispositif optique.

Laser d'excitation On s'attend à ce que la résonance de la S_{22} se situe autour de 570nm d'après la FIGURE 2.1. Pour être assuré de couvrir correctement le pic d'absorption, la PLE doit à priori explorer une plage de longueur d'onde d'excitation qui s'étend de 550 à 590nm. Pour balayer continument cette gamme de longueur d'onde, le choix d'un laser à colorant s'impose. La molécule la plus adaptée aux besoins expérimentaux s'est avérée être la Rhodamine 560 pompée par un laser Ar (fluorescence entre 533 et 600nm d'après la doc de l'annexe A). Précisons que le laser comporte un filtre de Lyot, destiné à moduler la longueur d'onde, au sein d'une cavité de type linéaire. La première partie de mon stage a consisté à optimiser cette cavité laser.

Densité variable L'intensité laser dépend fortement de la longueur d'onde qui lui est imposée par le filtre de Lyot. La densité variable permet de réguler la puissance reçue par les SWNTs lors de la modulation de la longueur d'onde. Il s'agit de maintenir une intensité optimale de $10\text{kW}/\text{cm}^2$ car un phénomène de saturation de la photoluminescence apparaît aux fortes intensités [7, 8].

Fibre optique La directionnalité du faisceau est susceptible de varier au cours du balayage des longueurs d'onde par le laser. La fibre optique présente en amont du dispositif de microscopie permet de s'affranchir de ce problème qui affecterait significativement la stabilité du pointage des SWNTs.

Cube séparateur de polarisation Pour la même raison que celle énoncée dans les deux paragraphes précédents, la polarisation du faisceau laser change au cours de l'expérience. Il est impératif d'imposer une polarisation fixe grâce à cet élément optique, car la section efficace d'absorption diminue lorsque l'angle entre l'axe du SWNT et la direction de polarisation augmente.

Dispositif de microscopie de luminescence avec un microscope inversé La LFF (lentille flip-flop) permet de commuter entre la configuration de microscopie en champ large (utilisée pour former l'image sur la camera CCD) et la configuration de microscopie confocale (utilisée pour enregistrer un spectre). Le miroir dichroïque, en association avec le filtre d'émission, permet de séparer la lumière laser (en vert) de la luminescence (en rouge). Il est important de signaler que le microscope est représenté en mode confocal sur le schéma ce qui correspond à une LFF désactivée.

Spectrographe et camera CCD Les SWNTs peuvent être identifiés par la longueur d'onde du pic d'émission enregistré avec le spectrographe. Il est ainsi possible de choisir sélectivement les SWNTs (6,5) malgré la présence d'autres chiralités dans l'échantillon HiPco [6]. La camera CCD permet d'enregistrer les images de la luminescence des SWNTs pour chaque longueur d'onde d'excitation. Elle est utilisée en champ large de façon à pouvoir imager plusieurs SWNTs (6,5) simultanément (jusqu'à trois à la fois). Le MFF (miroir flip-flop) permet de commuter entre le spectrographe et la camera CCD.

Photodiode Dans notre configuration expérimentale l'intensité d'excitation n'est pas rigoureusement constante avec la longueur d'onde. En effet même en corrigeant les fluctuations du laser avec la densité variable pour ajuster la puissance en entrée du microscope, le dichroïque et l'objectif ont des propriétés de réflexion/transmission qui dépendent de la longueur d'onde. Cependant la luminescence des SWNTs est proportionnelle à l'intensité d'excitation dans le régime de réponse linéaire correspondant à $10\text{kW}/\text{cm}^2$. Il suffit donc de mesurer les fluctuations d'intensité au niveau de l'échantillon avec une photodiode pour corriger les valeurs de luminescence obtenues.

2.3 Présentation et analyse des résultats

L'expérience a été réalisée avec une statistique correspondant à l'étude de huit SWNTs. Chacun d'entre-eux donne lieu à une série d'images enregistrées à toutes les longueurs d'onde comprises entre 540 et 600nm par pas de 1nm. Un exemple représentatif du type

de spectre de PLE obtenu à partir de ces acquisitions est représenté en FIGURE 2.3. Il est accompagné d'une image de luminescence proche de la résonance.

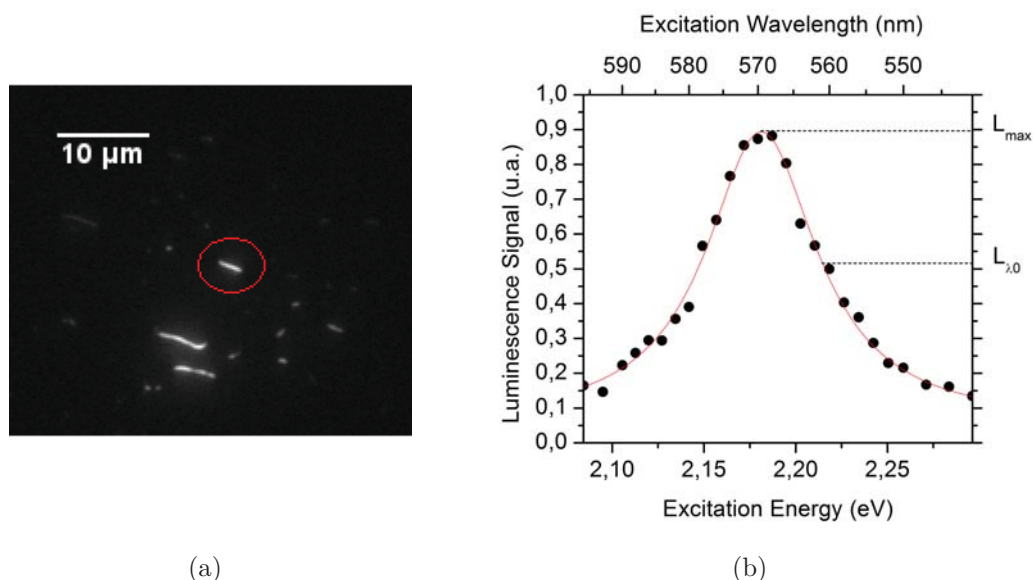


FIGURE 2.3 – (a) Image de luminescence obtenue sur la camera CCD à une longueur d'onde d'excitation de 570nm. (b) Spectre de PLE d'un des huit SWNTs analysés (entouré en rouge) ajusté par une lorentzienne en échelle d'énergie.

Les deux grandeurs à extraire de chaque spectre sont, d'une part la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{22} et d'autre part le CSR (obtenu via le rapport des intensités relatives de luminescence).

$$CSR = \frac{L_{max}}{L_{\lambda_0}} \quad (2.2)$$

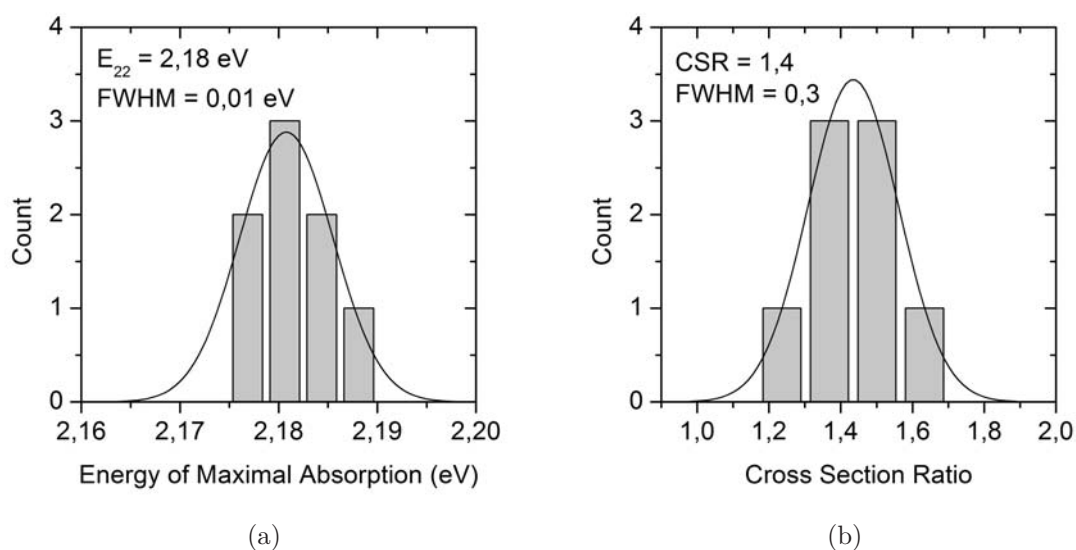
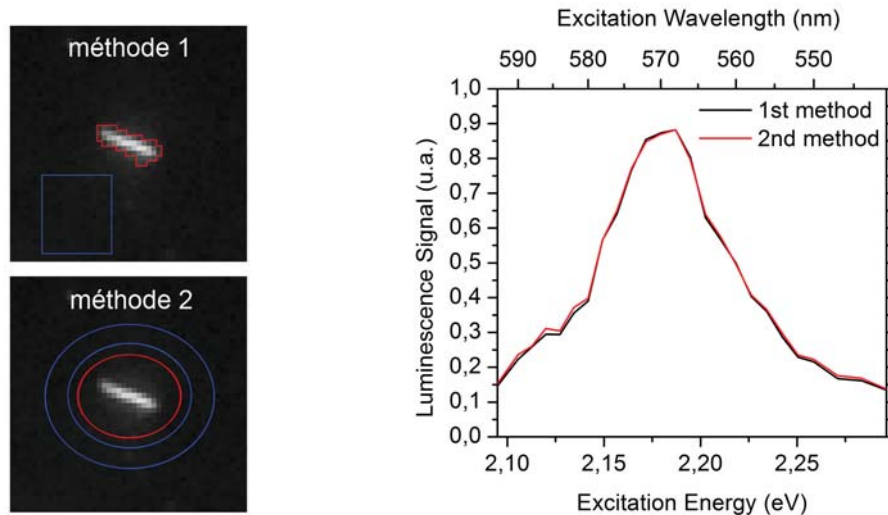


FIGURE 2.4 – (a) Distributions expérimentales de l'énergie de la seconde transition optique (a) et du rapport de sections efficaces (b), tous deux obtenus à partir de l'ajustement lorentzien des spectres en échelle d'énergie.

Les distributions correspondant aux résultats des huit SWNTs individuels sont représentées en FIGURE 2.4. La longueur d'onde de la seconde transition optique des SWNTs (6,5) est évaluée statistiquement à $\lambda_{22} = (570 \pm 3)\text{nm}$. Le niveau d'énergie de la résonance optique S_{22} ne semble donc pas affecté par la présence du verre et du surfactant dans l'environnement des SWNTs. Pour ce qui est du rapport des sections efficaces, il est évalué à $CSR = 1,4 \pm 0,3$. Cette fois ci la différence avec la valeur estimée à partir du spectre d'ensemble de la FIGURE 2.1 est significative puisqu'elle était de l'ordre de $2,5 \pm 0,5$ (la section efficace était alors fortement surévaluée).

L'allure des distributions de la FIGURE 2.4 suggère que la statistique associée à cette expérience est suffisante pour tirer des conclusions quantitatives précises. Par ailleurs un contrôle de la validité de deux aspects du protocole expérimental a été réalisé. J'ai dans un premier temps vérifié la « robustesse » de la méthode d'analyse d'image. Il s'agit de s'assurer que les résultats sont faiblement dépendant du choix des zones délimitant le SWNT et le fond. La FIGURE 2.5 montre sans ambiguïté que cette condition est remplie.



(a) Deux choix arbitraires des zones de sélection du SWNT (en rouge) et du fond (en bleu). (b) Spectres de luminescence obtenus pour chacun des deux choix présentés en (a).

FIGURE 2.5 – Mise en évidence de la robustesse du protocole d'analyse d'image.

Dans un deuxième temps il m'a semblé important de vérifier que les SWNTs ne se détériorent pas au cours de la PLE. Le risque est limité dans la mesure où une intensité de $10\text{kW}/\text{cm}^2$ n'est a priori pas suffisante pour créer des défauts structuraux à la surface des SWNTs étudiés. Pour s'en assurer les spectres de PLE de trois SWNTs sur huit ont été réalisés en balayant la longueur d'onde sur un aller-retour. Il s'agit de vérifier que la luminescence ne décline pas entre le premier et le second passage. La FIGURE 2.6 représente un de ces trois spectres et ne montre aucune altération sensible de la luminescence ce qui permet de conclure quant à la fiabilité des résultats.

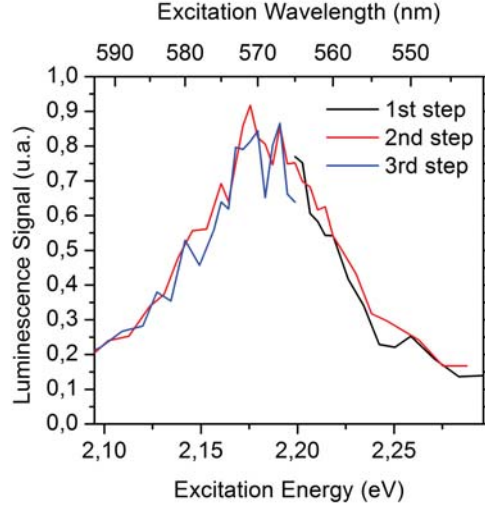


FIGURE 2.6 – Preuve expérimentale que les SWNTs ne sont pas détériorés par l’intensité d’excitation reçue au cours de la PLE ($\sim 10\text{kW}/\text{cm}^2$).

Le résultat du travail qui vient d’être présenté est donc suffisant pour déterminer la section efficace d’absorption des SWNTs (6,5) sur la seconde transition optique. La valeur issue de ce travail est de $3,3 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$ par atome de carbone.

$$\sigma_{abs}^{22} = (3,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 / \text{C atom} \quad (2.3)$$

Cette valeur est environ trois fois supérieure à celle précédemment obtenue dans le groupe en 2008 par Stéphane BERCIAUD [7]. Pour comparaison la FIGURE 2.7 répertorie un certain nombre de résultats déjà publiés auparavant pour cette même chiralité.

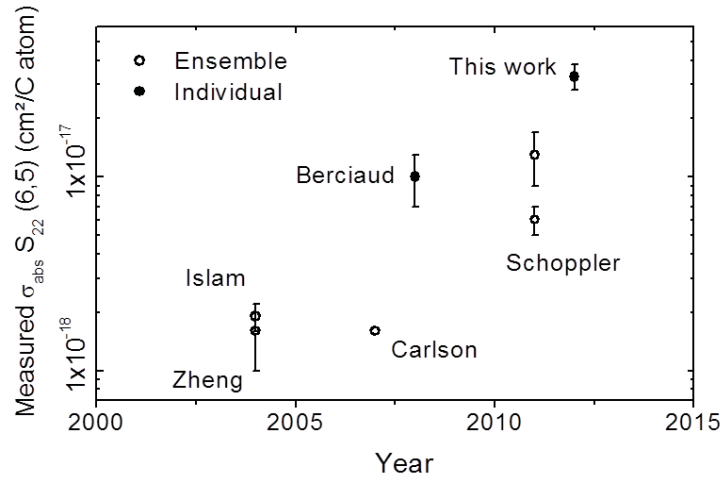


FIGURE 2.7 – Résultats de mesure de section efficace d’absorption de SWNTs (6,5) sur la transition S_{22} en fonction de l’année de publication [9, 10, 11, 7, 12].

Conclusion et perspectives

L'objectif de la mise en œuvre expérimentale de cette expérience de PLE est finalement atteint. Ce travail a permis de corriger la mesure de section efficace d'absorption des SWNTs (6,5) en contrôlant avec précision la forme et la position du pic de la seconde transition optique dans les conditions expérimentales associées à la mesure. La démarche qui a été adoptée est la seule physiquement acceptable. Corriger la mesure de section efficace à partir du spectre d'ensemble de la S_{22} aurait certes été plus simple et rapide, mais laisse subsister le doute sur un éventuel déplacement de la résonance. De plus il existe un fond d'absorption non négligeable dans le spectre d'ensemble qui fausse les valeurs de rapport d'absorption relative.

Précisons que la mesure de section efficace ainsi obtenue est inédite, non pas parce qu'elle a été effectuée dans le cadre d'une expérience de nanotubes uniques (ce type de mesure existe déjà dans la littérature [7]) mais parce qu'il s'agit d'une mesure directe. En effet cette mesure n'est pas basée sur la luminescence : elle repose sur l'optimisation de l'acquisition du signal transmis par le SWNT via l'augmentation du SNR³. Cette technique est donc applicable aux SWNTs métalliques, dont les propriétés d'absorption sont aujourd'hui méconnues, et représente ainsi une perspective intéressante.

Voici pour terminer un exemple de cas concret (application industrielle) qui justifie une caractérisation très précise de la section efficace d'absorption des SWNTs et de la forme et position de leur pic de résonance. De part leurs propriétés de conduction électrique et de résistance mécanique, les SWNTs sont adaptés à la problématique du photovoltaïque. Il est évident que le développement de panneaux solaires à base de nanotubes de carbone nécessite des données expérimentales solides et bien établies dans la communauté scientifique. En particulier l'évaluation précise des rendements repose sur la connaissance des sections efficaces d'absorption et de la forme spectrale des résonances.

3. Signal to noise ratio qui signifie rapport signal à bruit.

Références

- [1] S. IJIMA, « Helical microtubules of graphitic carbon », Nature, vol. 354, p. 56–58, 1991.
- [2] J. LEFEBVRE et P. FINNIE, « Excited excitonic states in single-walled carbon nanotubes », Nano Lett., vol. 8, p. 1890–1895, mai 2008.
- [3] J. LEFEBVRE et P. FINNIE, « Polarized photoluminescence excitation spectroscopy of single-walled carbon nanotubes », Phys. Rev. Lett., vol. 98, p. 167406–, avril 2007.
- [4] F. WANG, G. DUKOVIC, L. E. BRUS et T. F. HEINZ, « The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons », Science, vol. 308, p. 838–841, mai 2005.
- [5] S. BERCIAUD, « Détection photothermique et spectroscopie d'absorption de nano-objets individuels : nanoparticules métalliques, nanocristaux semiconducteurs, et nanotubes de carbone. », Mém. D.E.A., Université Bordeaux 1, 2006.
- [6] S. GHOSH, S. M. BACHILO et R. B. WEISMAN, « Advanced sorting of single-walled carbon nanotubes by nonlinear density-gradient ultracentrifugation », Nat Nano, vol. 5, p. 443–450, juin 2010.
- [7] S. BERCIAUD, L. COGNET et B. LOUNIS, « Luminescence decay and the absorption cross section of individual single-walled carbon nanotubes », Phys. Rev. Lett., vol. 101, p. 077402–, août 2008.
- [8] S. M. SANTOS, B. YUMA, S. BERCIAUD, J. SHAVER, M. GALLART, P. GILLIOT, L. COGNET et B. LOUNIS, « All-optical trion generation in single-walled carbon nanotubes », Phys. Rev. Lett., vol. 107, p. 187401–, oct. 2011.
- [9] M. F. ISLAM, D. E. MILKIE, C. L. KANE, A. G. YODH et J. M. KIKKAWA, « Direct measurement of the polarized optical absorption cross section of single-wall carbon nanotubes », Phys. Rev. Lett., vol. 93, p. 037404–, juil. 2004.
- [10] M. ZHENG et B. A. DINER, « Solution redox chemistry of carbon nanotubes », J. Am. Chem. Soc., vol. 126, p. 15490–15494, nov. 2004.
- [11] L. J. CARLSON, S. E. MACCAGNANO, M. ZHENG, J. SILCOX et T. D. KRAUSS, « Fluorescence efficiency of individual carbon nanotubes », Nano Lett., vol. 7, p. 3698–3703, nov. 2007.
- [12] F. SCHOPPLER, C. MANN, T. C. HAIN, F. M. NEUBAUER, G. PRIVITERA, F. BONACCORSO, D. CHU, A. C. FERRARI et T. HERTEL, « Molar extinction coefficient of single-wall carbon nanotubes », J. Phys. Chem. C, vol. 115, p. 14682–14686, juin 2011.

Annexes

A Rhodamine 560



PO Box 31126
Dayton, OH 45437
Tel: 937.252.2989 Fax: 937.258.3937
E-mail: info@exciton.com
www.exciton.com

RHODAMINE 560

Synonym: 2-(6-amino-3-imino-3H-xanthen-9-yl)-benzoic acid, monohydrochloride; 2-(6-amino-3-imino-3H-xanthen-9-yl)-benzoic acid, monochloride or perchlorate; Rhodamine 110

Catalog No.: 05600 (chloride); 05601 (perchlorate)

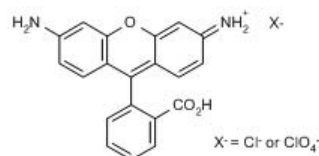
CAS No.: 13558-31-1 (05600); Not available for the perchlorate

Chemical Formula: C₂₀H₁₄N₂O₃.HCl (05600); C₂₀H₁₄N₂O₃.HClO₄ (05601)

MW: 366.80 (05600); 430.80 (05601)

Appearance: Red crystalline solid (05600); Brick red crystalline solid (05601)

Structure:



Lasing Wavelength Max. (nm)	Range (nm)	Pump Source (nm)	Solvent	Concentration (molar)	Abs λ-max	Fl λ-max
554	530-580	FL ⁶⁹	Methanol	4 x 10 ⁻⁵	506 ^m	532 ^e
560		FL ²⁷	Ethanol(basic)			
565	544-589	FL ³	Methanol	5 x 10 ⁻⁵		
567	546-587	FL ³	Ethanol	5 x 10 ⁻⁵		
570		FL ²⁷	Ethanol(acidic)			
555	542-578	XeCl(308) ¹¹⁰	Methanol	3 x 10 ⁻³		
	555-580	Nd:YAG(532) ¹²¹	Ethanol			
563	541-583	Nd:YAG(532) ⁵³	Methanol			
570	550-590	N ₂ (337) ¹⁸³	Methanol	52mg/20ml		
540	529-585	Ar(Blue/Green) ¹²³	LO/EG,3/1 + COT			
567	535-600	Ar(458-514) ²⁰⁶	EG/MeOH,19/1	2 x 10 ^{-3*}		
569	533-600	Ar or Kr(Blue/green)⁶⁸	EG	80% pump absorption		
570	540-600	Ar(458,514) ¹⁷	EG	1.25 x 10 ⁻³		
572	536-602	Ar(cw) ¹⁴	EG			
541	529-570	Cu(511) ¹⁵³	Methanol	2.7 x 10 ⁻⁴		
550	528-574	Cu(511) ¹⁷⁵	Methanol	2.5 x 10 ⁻⁴		

B Photographies du dispositif optique

