



**Titre:** Électroluminescence et radiation thermique dans les nanotubes de carbone  
Title:

**Auteur:** Élyse Adam  
Author:

**Date:** 2011

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Adam, É. (2011). Électroluminescence et radiation thermique dans les nanotubes de carbone [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie.  
Citation: <https://publications.polymtl.ca/730/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/730/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** David Ménard, & Richard Martel  
Advisors:

**Programme:** Génie physique  
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉLECTROLUMINESCENCE ET RADIATION THERMIQUE DANS LES NANOTUBES  
DE CARBONE

ÉLYSE ADAM  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIÆ  
DOCTOR  
(GÉNIE PHYSIQUE)  
OCTOBRE 2011

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée :

ÉLECTROLUMINESCENCE ET RADIATION THERMIQUE DANS LES NANOTUBES  
DE CARBONE

présentée par : ADAM Élyse.

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiæ Doctor

a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

M. ROCHEFORT, Alain , Ph.D., président.

M. MÉNARD, David, Ph.D., membre et directeur de recherche.

M. MARTEL, Richard, Ph.D., membre et codirecteur de recherche.

Mme. SANTATO, Clara, Ph.D., membre.

M. VOISIN, Christophe, Ph.D., membre.

*À mes parents...*



## Remerciements

Nul doute que les directeurs de recherche ont une influence directe sur le type de chercheurs que deviendront leurs étudiants. Pour ma part, j'ai eu la chance d'être supervisée par deux excellents professeurs, David Ménard et Richard Martel.

Merci David d'avoir cru en moi dès le début et de m'avoir offert une place de choix dans ton groupe de recherche. Ton approche différente, ta volonté d'aller au fond des choses et ta grande capacité à regarder mon projet sous plusieurs angles m'ont donné un bon coup de main. En plus de maîtriser comme nul autre les concepts de la physique, ton approche très humaine envers tes étudiants basée sur le respect est, en tous points, remarquable.

Merci Richard pour ton implication aussi complète dans tous les aspects de mon projet et de ma formation. J'apprécie tout particulièrement la grande liberté dont j'ai bénéficié pour mener à terme mon projet et aussi pour ta très grande disponibilité. Le plaisir que j'ai eu à réaliser chaque étape de ce projet et la fierté que j'en retire aujourd'hui découlent directement de la passion avec laquelle tu m'as accompagnée tout au long de l'aventure. Je me rappelle aussi quelques moments plus difficiles où tes encouragements ont fait la différence. Ce fut un réel privilège pour moi d'avoir eu la chance d'être ton étudiante pendant toutes ces années.

Je voudrais souligner l'importance dans ma formation qu'a eue ma toute première complice, Laëtita Marty. Laëtitia a été celle avec qui j'ai partagé la frénésie des premiers résultats qui fonctionnent, du premier article, de la première présentation orale dans une conférence internationale. Merci pour ton dévouement, ce fut un plaisir de tous les instants de travailler avec toi. Tu as été (et tu es toujours) une véritable source d'inspiration.

Je tiens aussi à rendre hommage à mes collègues de bureau. À ma droite, Louis-Philippe Carignan. Toujours au poste, toujours disponible en cas de besoin et toujours une petite blague à raconter pour me faire rire. À ma gauche, initialement Alexandre Ouimet, qui a laissé un bien grand vide après son départ pour le monde du travail. Nima Nateghi lui a succédé. Thanks Nima for your friendship. Derrière moi, Gabriel Monette, mon ami de longue date. Une petite pensée pour notre Stéphane *national* de l'autre côté du mur. Un merci tout particulier pour ta présence réconfortante dans les moments plus difficiles. Sur les diagonales, Christian et Salah, de bien bonnes personnes. L'esprit de fraternité et d'entraide qui régnait au sein de ce bureau est inoubliable.

Je veux aussi remercier mes consoeurs et confrères de laboratoire avec qui j'ai collaboré au fil des années. Laëtitia Marty, Carla Aguirre, Stéphane Auvray, Maxime Trudel, François Meunier et Éric Anglaret furent ceux qui ont travaillé à la mise en route des laboratoires du groupe Martel dès le début. L'atmosphère régnant à l'époque était festive et basée sur l'entraide et le travail d'équipe. Ensuite, la deuxième génération composée, entre autres,

de Matthieu Paillet, Benoit Cardin St-Antoine, Janie Cabana, Pierre Lévesques, Delphine Bouilly, François Lapointe, Philippe Gagnon et Khalid Laaziri, ont su habilement maintenir cette ambiance toute particulière au sein du groupe Martel. Merci à vous tous, ce fut un réel plaisir de vous côtoyer dans les labos ainsi que dans la vie. Un merci tout particulier à François Meunier et Benoit Cardin St-Antoine pour m'avoir accompagnée dans les mesures avec SIMON à différentes occasions.

Je tiens aussi à remercier René Doyon, Phillippe Vallée et Loic Albert du groupe d'astrophysique de l'Université de Montréal pour m'avoir ouvert la porte de leurs laboratoires et m'avoir permis de me servir de leurs instruments avec tous les déplacements que cela a nécessités. Merci aussi d'avoir pris de votre précieux temps pour répondre à mes questions tout au long du projet. Merci à Joel Bouchard, Khalid Laazari, Jean-Claude Juneau et Jiri Cerny (Georgy boy!) pour votre aide plus technique, un des aspects primordiaux dans l'avancement d'une thèse.

Cette thèse n'aurait pas été la même sans le support de personnes qui ont gravité autour de moi à l'extérieur de l'université. Je pense premièrement à ma famille : mon père, ma mère et mon frère. Merci pour votre amour, votre soutien inconditionnel et merci d'avoir fait de moi la personne que je suis aujourd'hui. Marie-Pierre, mon amie depuis toujours, merci d'être là. Anne, merci de me comprendre aussi facilement. Big thanks to Drea Wheelers for her amazing dance classes. You definetly reduced my level of stress. Finalement, un merci spécial à Su-Khang de m'avoir encouragée lors des derniers milles de cette thèse.

## Résumé

L'émission de lumière à partir de nanotubes de carbone excités électriquement a été reportée pour la première fois par le groupe d'IBM il y a maintenant 8 ans. Ces expériences ont été réalisées sur des transistors ambipolaires à base de nanotubes de carbone individuels (ou un petit fagot) recouverts d'un oxyde. Dans le cadre de ces premiers travaux, l'origine de l'émission de lumière fut attribuée au mécanisme d'électroluminescence basé sur la recombinaison excitonique d'électrons et de trous injectés à partir des contacts. Suite à ces travaux initiaux, d'autres groupes ont commencé à étudier l'émission de lumière de dispositifs à base de nanotubes et ont observé des propriétés similaires. Cependant, la lumière observée fut attribuée dans certains cas à de l'électroluminescence par impact ou simplement à de la radiation thermique pompée par effets Joule. Ainsi, différents mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer l'émission de lumière à partir de dispositifs à base de nanotubes de carbone. À ce jour, il n'y a toujours pas de consensus clair sur le mécanisme qui domine l'émission de sorte que plusieurs questions restent ouvertes en lien avec l'électroluminescence et la radiation thermique dans les nanotubes. L'objet principal de cette thèse est de réaliser une étude spectroscopique dans le proche infrarouge sur différents dispositifs faits de nanotubes de carbone dans le but de clarifier les mécanismes d'émission.

Le montage expérimental mis au point pour les mesures spectroscopiques est constitué du spectromètre infrarouge de Montréal (SIMON). Ce spectromètre a initialement été conçu pour l'astronomie d'où le besoin d'adapter SIMON à une station sous pointes artisanale pour les mesures à l'air et à un cryostat compact pour les mesures spectrales sous vide. Ce montage est unique, car il permet la détection de spectres (détecteur HgCdTe) dans le proche infrarouge de sources ponctuelles sur une large gamme d'énergie ( $\sim 0.5$  to  $1.3$  eV). De plus, tous les composants du montage sont refroidis à l'azote liquide dans le but de minimiser le bruit thermique. Nous avons investi un temps considérable à calibrer ce montage à partir d'une source corps noir commerciale.

La stratégie préconisée est de mettre au point deux types de dispositifs macroscopiques à base de nanotubes de carbone qui ont différentes trajectoires de thermalisation. Le premier favorise une émission purement thermique tandis que l'autre est optimisé pour permettre une émission dominée par l'électroluminescence par injection ou par impact. Une étude spectroscopique sur ces deux types de dispositifs macroscopiques a permis d'identifier la signature spectrale propre à l'électroluminescence et celle propre à la radiation thermique. Cette étude inclut aussi l'étude de dispositifs faite à partir de différentes sources de nanotubes de carbone.

Cette thèse se divise en deux parties. Dans la première partie, nous avons réalisé des mesures spectrales sur deux types de dispositifs macroscopiques dans le but de clarifier la

signature spectrale de l'électroluminescence et la signature spectrale de la radiation thermique. Plus spécifiquement, nous avons démontré que les réseaux de nanotubes de carbone mesurés à l'air sont des sources purement électroluminescentes tandis qu'un film épais de nanotubes de carbone suspendu se comporte comme une source purement thermique. Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons mesuré les spectres d'émission de nanotubes de carbone individuels dans différentes conditions, soit à l'air et sous vide. Nous discutons ensuite des mécanismes d'émission en comparant les spectres de nanotubes individuels avec les spectres de référence obtenus précédemment à partir des réseaux et des films suspendus. La signature spectrale claire des nanotubes individuels est un moyen efficace pour discriminer entre l'électroluminescence et la radiation thermique.

Le premier type de dispositifs mesurés est un film macroscopique épais ( $\sim 450$  nm) suspendu au dessus d'une tranchée et connecté à deux électrodes. Une augmentation significative de la température est attendue lorsque le voltage appliqué augmente étant donné que la dissipation thermique par le substrat est absente pour cette géométrie. En mode imagerie, nous observons que la lumière est émise à partir de toute la surface du film au lieu d'être localisée. Cette observation démontre que l'émission découle de la radiation thermique dans les films suspendus. Les spectres mesurés sur ce type de dispositifs ont une forme spectrale étendue sur toute la gamme de détection du détecteur, similaire au spectre typique d'une source corps noir. Il est attendu que les spectres de telles sources correspondent bien à la loi de Planck. Étant donné que la formule de Planck est dépendante de la température, il est possible d'extraire une limite inférieure de la température du film en fonction du voltage appliqué. Nous avons mesuré une augmentation de température de 350 K à 600K pour une augmentation de voltage de 0.1V à 1.6V.

Le second type de dispositifs que nous avons mesuré est un réseau composé d'une submonocouche de nanotubes de carbone interconnectés les uns aux autres pour former une couche semi-conductrice. Le nombre important de jonctions tube-tube dans le réseau limite le courant et empêche la température d'augmenter significativement à haut voltage. Le contact entre le réseau et le substrat contribue aussi à limiter les processus de thermalisation, ce qui a aussi pour effet de minimiser l'augmentation de la température à haut voltage. Dans ces conditions, il est attendu que l'électroluminescence domine la radiation thermique dans ce type de dispositifs. Premièrement, les mesures d'émission résolues spatialement sur des dispositifs dont le canal est un long réseau de nanotubes indiquent que la zone d'émission est toujours localisée près du contact où les porteurs minoritaires sont injectés. Ce résultat suggère fortement que l'émission de lumière découle de l'électroluminescence dans les dispositifs à base de réseaux, ce qui implique que la radiation thermique n'est pas un phénomène important dans ce contexte. Nous avons aussi étudié des dispositifs faits à partir de réseaux plus courts dans le but d'extraire le spectre d'émission de ces sources. Comme attendu, tous

les spectres mesurés présentent une résonance principale caractérisée par une largeur à mi-hauteur relativement large ( $\sim 200$  meV) avec un maximum qui correspond au premier niveau excitonique des nanotubes semi-conducteurs, appelé  $E_{11}^S$ . Ces résultats supportent l'existence d'un courant de recombinaison bipolaire comme principal mécanisme d'émission et démontre que l'électroluminescence par impact n'est pas un mécanisme important dans les réseaux mesurés à l'air. Nous avons aussi observé que le spectre d'émission est décalé vers le rouge par rapport au spectre d'absorption correspondant à une source donnée. Deux effets différents ont été proposés pour expliquer cette émission dominée par les gros diamètres : i) la densité de porteurs est plus grande sur les nanotubes de plus grands diamètres et ii) un processus de transfert d'énergie se produit des nanotubes ayant un petit diamètre vers les plus gros.

Finalement, nous avons mesuré les spectres d'émission de transistors faits à partir de nanotubes de carbone individuels (ou petits fagots) à l'air et sous vide. À l'air, chacun des spectres montre un pic bien défini qui est plus étroit ( $\sim 80$ - $150$  meV) que ceux mesurés sur les réseaux ( $\sim 200$ meV), ce qui suggère que plusieurs nanotubes émettent simultanément dans les réseaux. De plus, la position du maximum varie d'un dispositif à l'autre comme attendu pour des dispositifs constitués de nanotubes ayant différents diamètres. Cette série d'observations suggère que le mécanisme principal de l'émission de lumière de dispositifs individuels dans l'air est l'électroluminescence. Sous vide, bien que les spectres mesurés à bas courant ont une forme similaire à ceux mesurés à l'air, les spectres à haut courant ont une forme complètement différente. La forme générale suit la loi du corps noir de façon similaire aux spectres mesurés sur les films suspendus. Cette similarité suggère fortement que l'émission de lumière est dominée par la radiation thermique dans les nanotubes individuels mesurés sous vide et à haut courant. Par contre, de faibles déviations sont tout de même observées entre le spectre expérimental et le meilleur fit de la loi de Planck. Trois différentes explications ont été proposées pour expliquer l'existence de ces déviations : une contribution de l'électroluminescence qui se superpose à la composante thermique, une contribution due à l'émissivité spectrale du nanotube ou encore un artéfact possiblement lié à la faible résolution de la réponse spectrale du montage. Plus d'expériences sont nécessaires pour réussir à distinguer entre les trois explications possibles.

La contribution principale de ce travail est la démonstration que l'émission de lumière à partir de transistors à base de nanotubes de carbone découle de deux différents régimes : l'électroluminescence par injection à bas voltage et l'émission thermique à haut voltage et sous vide. Lorsque mesuré à l'air, il n'est pas possible d'atteindre de haute température dans les transistors à base de nanotubes individuels, probablement à cause du claquage du nanotube par oxydation thermique qui se produit autour de  $\sim 800$ K. Sous vide, étant donné que l'oxydation thermique n'est pas possible, la température du dispositif augmente rapidement et l'émission lumineuse devient donc très vite dominée par la radiation thermique.

## Abstract

Light emission from electrically excited carbon nanotubes has been reported for the first time 8 years ago by the IBM group using ambipolar field-effect transistors (FETs) made of individual or small bundle of nanotubes embedded in an oxide. The origin of this light emission was ascribed to an electroluminescence mechanism involving an excitonic recombination of injected electrons and holes from the contacts. Other works followed up on other nanotube FETs and provided similar emission properties, but the emission was ascribed to electroluminescence from excitons generated by impact excitation or simply due to thermal radiation from joule heating. Thus, different mechanisms at the origin of the light emission in carbon nanotube FET have been proposed. At the moment, the mechanism that dominates the emission is still unclear and the questions around the electroluminescence or thermal radiation properties of the devices are widely opened. We present here a spectroscopic study of the light emission properties of different nanotube devices with the aim to clarify the different mechanisms leading to the light emission.

The experimental setup used for the acquisition of the spectra is the Spectrometer Infrared of Montreal (SIMON). This spectrometer was initially designed for astronomy and work was required to adapt SIMON with a homemade probe station operating in air or in a cryostat. This setup assembled in this thesis is unique because it allows to detect using a HgCdTe detector the near-infrared spectra of point-like sources in a wide energy range ( $\sim 0.5$  to  $1.3$  eV). All components of SIMON are cooled down with liquid nitrogen to minimize the thermal noise. Our work also includes a full calibration of the spectrometer using a commercial blackbody source.

The strategy is based on the design of two types of macroscopic devices for which different thermalization paths are favored. The first aims to provide a pure thermal source, whereas the second was kept at room temperature and used to optimize the conditions leading to electroluminescence by injection from the contacts or by impact. By performing spectroscopic studies on those structures in the near-infrared, this strategy allowed us to distinguish the different regimes when electroluminescence or thermal emission dominates for different types of carbon nanotube devices. Last, the study is extended to include different sources of nanotubes.

The experiments are composed of two parts. The first was to perform spectral measurements on two macroscopic types of devices in order to identify the spectral signature of electroluminescence and the spectral signature of thermal radiation. We demonstrated using the emission spectra that network CNFETs (measured in air) are pure electroluminescence sources, while thick suspended film of carbon nanotubes are pure thermal sources. In the

second part, we measured spectra from individual carbon nanotube FET exposed to air and in vacuum. The emission mechanisms were then studied by comparing spectra from individual nanotubes with a reference spectra obtained previously from the network FETs and suspended films of carbon nanotubes. The clear spectral signatures of the emissions from individual carbon nanotubes provided a good way to discriminate between the different light emission mechanisms.

The first study consists of taking measurements from a thick ( $\sim 450$  nm) macroscopic suspended carbon nanotube film connected between two electrodes. A significant increase of the temperature is expected when voltage is applied since thermal dissipation by the substrate is suppressed for this configuration. In imaging mode, we observed that infrared light is emitted from the entire area of the film instead of being localized. This observation demonstrates that the light emission arise from thermal emission. Spectra measured on this device all present a smooth response, characteristic of that of a blackbody. As expected for a pure thermal source, the results fit well the Planck formula. Because the Planck formula is temperature dependant, it became possible to extract a lower limit of the temperature of the film as a function of voltage. The temperature increases more or less from 350K to 600K when the voltage increases from 0.1V to 1.6V.

The second study is made using a sub-monolayer network of carbon nanotubes interconnected together to form a semiconducting layer. The large number of tube-tube junctions in the networks limits the current and prevents the temperature to rise significantly at higher bias. The intimate contact between the network and the substrate also prevent the temperature of the film to increase significantly due to a good thermalization. Hence, electroluminescence from excitonic recombination is expected to be dominant over heat radiation for this type of devices. First, spatial resolution measurements on long channel network devices shows that the light-emitting zone is always located near the minority charge injector contact. This result demonstrates that light emission arises from electroluminescence in network from a bipolar current. Thermal emission can therefore be ruled out as the main mechanism of emission in this case. We also studied network field effect transistor with shorter channel length in order to extract the light emission spectra. As expected, all spectra exhibit a broad peak (linewidth  $\sim 200$  meV) with a maxima that correspond to the first excitonic level in semiconducting nanotube, the so-called  $E_{11}^S$ . These results support bipolar (electron-hole) current recombination as the main mechanism of emission and allowed to rule out the impact excitation mechanism of electroluminescence. We also observed that the spectrum of the emission is red-shifted with respect to the corresponding absorption spectrum. This spectral feature reveals that large diameter carbon nanotubes contribute the most to the electroluminescence spectra. Two different effects are proposed to explain why the emission is dominated by the large diameter nanotubes: (i) the carrier density distribution is higher

on large diameter nanotubes and (ii) an effective energy transfer process takes place from small to large diameter nanotubes.

We finally measured light emission spectra from individual carbon nanotube transistors in air and under vacuum. In air, each spectrum is characterized by a peak that is narrower ( $\sim 80$ - $150$  meV) than those measured in network FETs ( $\sim 200$  meV), suggesting that many carbon nanotubes do emit light simultaneously in the network. Moreover, the peak position of individual nanotube FETs changes from device to device, as expected for electroluminescence from individual carbon nanotubes having different diameters. This set of results suggests that the main mechanism of light emission from individual nanotube FETs in air is dominated by electroluminescence. In vacuum, although low current spectra have a peaked-shape similar to the one measured in air, spectra taken at high current present a totally different shape. The general shape is a blackbody tail that is similar to the spectra measured for suspended film. This result strongly suggests that light emission arises from thermal radiation in individual FETs when measured under vacuum and at high bias. An analysis of the spectra revealed however small deviations between the experimental spectra and the best fit to the Planck law. Three explanations are proposed for the deviations: an electroluminescence contribution that is superimposed to the thermal component; additional contribution from the spectral emissivity response of the nanotube; artifacts due to the low resolution of the setup calibration. More experiment will be needed to distinguish between these explanations.

The main contribution of this work is the demonstration that light emission from nanotube FETs arises from two different regimes: electroluminescence from a bipolar current at low bias and thermal radiation at higher bias and in vacuum. When measured in air, high temperature in individual nanotube FETs is not achieved, probably due to a breakdown of the nanotube channel by thermal oxidation, which occurs at around  $\sim 800$ K. In vacuum where no thermal oxidation is possible, the high temperature of the device rapidly increases and the thermally induced light emission rapidly dominates the radiation.



## Table des matières

Dédicace . . . . .	iii
Remerciements . . . . .	iv
Résumé . . . . .	vi
Abstract . . . . .	ix
Table des matières . . . . .	xii
Liste des figures . . . . .	xv
Liste des annexes . . . . .	xx
Liste des sigles et abréviations . . . . .	xxi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
1.1 Brève introduction sur les nanotubes de carbone . . . . .	2
1.2 Propriétés optiques des nanotubes de carbone . . . . .	5
1.3 Transistors à base de nanotubes de carbone . . . . .	6
1.4 Émission de lumière excitée électriquement . . . . .	10
1.4.1 Électroluminescence par injection . . . . .	11
1.4.2 Électroluminescence par impact et électroluminescence à haut champ	15
1.4.3 Radiation thermique . . . . .	17
1.4.4 Bilan d'énergie . . . . .	22
1.5 Revue de littérature antérieure à la thèse : Émission de lumière des nanotubes de carbone . . . . .	25
1.6 Objectifs de recherche . . . . .	28
1.7 Plan de la thèse . . . . .	29
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE . . . . .	30
2.1 Technique de fabrication des échantillons . . . . .	30
2.1.1 Sources de nanotubes de carbone . . . . .	30
2.1.2 Préparation des suspensions . . . . .	32
2.1.3 Fonctionnalisation du substrat . . . . .	34
2.1.4 Dépôt des nanotubes de carbone sur substrat . . . . .	36

2.1.5	Caractérisation des dépôts . . . . .	37
2.1.6	Étapes de lithographie optique . . . . .	39
2.1.7	Caractérisation électrique simple des dispositifs . . . . .	40
2.1.8	Technique de Pontage ( <i>Wire bonding</i> ) . . . . .	42
2.2	Description du montage optique et des procédures de calibration . . . . .	42
2.2.1	Description du Spectromètre Infrarouge de Montréal (SIMON) . . . . .	43
2.2.2	Design des différentes versions du montage . . . . .	45
2.2.3	Mesures électriques . . . . .	48
2.2.4	Procédure d'extraction de l'intensité et des spectres . . . . .	52
2.2.5	Procédure de calibration spectrale du montage . . . . .	54
2.2.6	Discussion sur l'incertitude des mesures . . . . .	57
2.3	Contribution propre à l'auteur de cette thèse . . . . .	58
CHAPITRE 3 Émission de lumière à partir de films suspendus de nanotubes de carbone		62
3.1	Revue de littérature sur les dispositifs macroscopiques . . . . .	63
3.2	Fabrication des films suspendus . . . . .	68
3.3	Résultats . . . . .	68
3.3.1	Localisation spatiale de la zone d'émission . . . . .	68
3.3.2	Effet du substrat . . . . .	69
3.3.3	Spectres d'émission . . . . .	70
3.3.4	Température en fonction du courant . . . . .	74
3.4	Conclusions principales . . . . .	75
CHAPITRE 4 Émission de lumière à partir de réseaux de nanotubes de carbone . .		76
4.1	Revue de littérature sur les réseaux de nanotubes de carbone . . . . .	76
4.2	Caractéristiques électriques des transistors . . . . .	78
4.3	Résultats et discussion . . . . .	79
4.3.1	Zone d'émission . . . . .	79
4.3.2	Spectres d'émission des NNFETs . . . . .	82
4.3.3	Comparaison avec les spectres d'absorption . . . . .	83
4.3.4	Étude sur la distribution en diamètre . . . . .	87
4.3.5	Spectres d'émission des NNFETs double parois . . . . .	91
4.4	Conclusions principales et suivi de la littérature . . . . .	93
CHAPITRE 5 Émission de lumière à partir de nanotubes de carbone individuels . .		95
5.1	Revue de la littérature sur l'émission de lumière de tubes individuels . . . . .	97
5.1.1	Émission à partir de transistors ambipolaires . . . . .	97
5.1.2	Émission à partir de transistors unipolaires . . . . .	99

5.1.3	Spectres d'émission . . . . .	100
5.1.4	État de la question . . . . .	105
5.2	Méthodologie . . . . .	106
5.3	Caractéristiques électriques des transistors . . . . .	107
5.4	Considérations expérimentales lors des mesures optiques sur les CNFETs . .	108
5.5	Résultats sur les dispositifs mesurés à l'air . . . . .	112
5.6	Résultats sur les dispositifs mesurés sous vide . . . . .	113
5.7	Discussion sur les mécanismes d'émission . . . . .	117
5.8	Conclusions principales et suivi de la littérature . . . . .	121
CHAPITRE 6 CONCLUSION . . . . .		123
6.1	Synthèse des travaux et discussion générale . . . . .	123
6.2	Contributions principales de cette thèse . . . . .	126
6.3	Perspectives sur les travaux futurs . . . . .	128
6.3.1	Mesures spectrales sur des transistors individuels suspendus . . . . .	128
6.3.2	Injection de spins dans les nanotubes de carbone . . . . .	128
6.3.3	CNFETs comme sources de calibration de détecteurs IR . . . . .	130
6.3.4	Déplacement du front lumineux dans un réseau ambipolaire de nano- tubes de carbone . . . . .	131
Références . . . . .		132
Annexes . . . . .		146

## Liste des figures

Figure 1.1	Construction d'un nanotube de carbone à partir d'un plan de graphène et relation de dispersion . . . . .	3
Figure 1.2	Densité d'états typique pour un nanotube de carbone semi-conducteur et un nanotube métallique . . . . .	4
Figure 1.3	Définition des bandes interdites électroniques et optiques pour les nanotubes de carbone semi-conducteurs . . . . .	5
Figure 1.4	Graphique de Kataura : énergie des premières transitions excitoniques en fonction du diamètre . . . . .	7
Figure 1.5	Schéma d'un transistor à base d'un nanotube de carbone individuel .	8
Figure 1.6	Schéma d'un transistor à base d'un réseau de nanotubes de carbone .	8
Figure 1.7	Caractéristiques électriques schématisées de transistors de différentes polarités . . . . .	9
Figure 1.8	Courbure de bandes associée à la condition de tension théorique optimale pour l'électroluminescence à partir d'un transistor ambipolaire .	10
Figure 1.9	Schéma du mécanisme d'électroluminescence par injection . . . . .	12
Figure 1.10	Schéma d'un spectre d'électroluminescence typique pour un dispositif dont l'émission de lumière est gouvernée par des effets excitoniques .	13
Figure 1.11	Schéma du mécanisme d'électroluminescence par impact et du mécanisme d'électroluminescence à haut champ . . . . .	16
Figure 1.12	Spectres d'émission d'un corps noir à différentes températures . . . .	20
Figure 1.13	Bilan d'énergie des processus microscopiques d'un nanotube de carbone chauffé par effet Joule . . . . .	23
Figure 1.14	Localisation de la zone d'émission lumineuse sur un transistor à base d'un nanotube individuel sous tension . . . . .	26
Figure 1.15	Premiers spectres d'électroluminescence de transistors à base de nanotube de carbone excités électriquement . . . . .	27
Figure 2.1	Figure comparative des distributions en diamètre correspondant aux sources de nanotubes de carbone : VL, HiPco, CoMoCAT et DWNT .	31
Figure 2.2	Spectres d'absorption de différentes sources de nanotubes de carbone : VL, CoMoCAT, HiPco et DWNT . . . . .	33
Figure 2.3	Schéma du montage de déposition d'aminosilane . . . . .	35
Figure 2.4	Images obtenues par microscopie à force atomique de différents dépôts de nanotubes de carbone aléatoires et alignés . . . . .	36

Figure 2.5	Schéma de la technique de déposition de nanotubes alignés sur une surface fonctionalisée par APTS . . . . .	37
Figure 2.6	Images AFM de dépôts de NTCs obtenus par la méthode de peignage correspondant à 1,2,3 et 4 gouttes . . . . .	39
Figure 2.7	Images par microscope électronique à balayage de transistors à base de réseaux de nanotubes de carbone . . . . .	41
Figure 2.8	Images par microscopie à force atomique de transistors à base d'un nanotube de carbone individuel de différentes sources . . . . .	42
Figure 2.9	Images infrarouges d'un échantillon comportant des transistors à base de nanotubes connectés au porte-échantillon par pontage . . . . .	43
Figure 2.10	Schéma du Spectromètre Infrarouge de MONtréal (SIMON) . . . . .	44
Figure 2.11	Photo du premier prototype du montage expérimental . . . . .	46
Figure 2.12	Série de <i>plateaux</i> uniformes mesurée sur un transistor à base de nanotube de carbone VL . . . . .	49
Figure 2.13	Série de <i>plateaux</i> accidentés mesurés sur un réseau aléatoire de CoMoCAT . . . . .	50
Figure 2.14	Série de plateaux menant au claquage d'un transistor à base de nanotubes de carbone HiPco . . . . .	51
Figure 2.15	Série de rampes successives effectuées sur un transistor individuel à base de nanotubes VL . . . . .	52
Figure 2.16	Images infrarouges d'un CNFET VL avec et sans tension appliquée . . . . .	53
Figure 2.17	Spectres correspondants à différents degrés de correction mesurés sur un CNFET VL sous vide . . . . .	54
Figure 2.18	Étapes pour extraire la réponse spectrale du montage . . . . .	56
Figure 3.1	Bilan d'énergie des processus microscopiques d'un film macroscopique suspendu chauffé par effet Joule . . . . .	63
Figure 3.2	Images optiques et spectres d'émission d'un filament de MWNTs connecté à deux électrodes sous tension . . . . .	64
Figure 3.3	Spectres d'émission d'une ampoule fabriquée à partir de SWNTs . . . . .	65
Figure 3.4	Images par microscopie électronique à balayage et spectres d'émission d'une corde faite à partir de SWNTs constituée de plusieurs fibres minces en parallèles. . . . .	66
Figure 3.5	Images infrarouges et spectres thermiques du graphène . . . . .	67
Figure 3.6	Image optique d'un film macroscopique suspendu de nanotubes de carbone connecté à deux électrodes d'or . . . . .	69
Figure 3.7	Images infrarouges d'un film suspendu de NTCs avec et sans tension appliquée . . . . .	70

Figure 3.8	Images optiques et infrarouges d'un film de nanotubes de carbone comportant une partie suspendue au-dessus d'une tranchée et une partie en contact avec un substrat . . . . .	71
Figure 3.9	Évolution du spectre mesuré sur un film suspendu de NTCs en fonction du voltage appliqué . . . . .	72
Figure 3.10	Spectres d'absorption mesurés sur un film suspendu de nanotubes de carbone . . . . .	73
Figure 3.11	Évolution de la température mesurée sur un film suspendu de NTCs en fonction du voltage appliqué . . . . .	75
Figure 4.1	Bilan d'énergie des dispositifs à base d'un réseau de nanotubes de carbone chauffés par effet Joule . . . . .	77
Figure 4.2	Courbe de transfert électrique $I_d - V_g$ typique d'un NNFET fait à partir de NTCs VL . . . . .	79
Figure 4.3	Image obtenue par microscopie électronique et images infrarouges montrant un réseau de NTCs ainsi que la zone d'émission d'un NNFET unipolaire ayant un long canal fait à partir de nanotubes VL . . . . .	80
Figure 4.4	Modèle proposé pour expliquer l'émission à proximité du drain dans les dispositifs à base de réseaux de nanotubes de carbone . . . . .	81
Figure 4.5	Spectres typiques dans le proche infrarouge mesurés à partir d'un transistor à base d'un réseau de nanotubes VL obtenus avec deux éléments dispersifs . . . . .	83
Figure 4.6	Évolution du spectre d'émission d'un NNFET en fonction de la tension de drain . . . . .	84
Figure 4.7	Spectre de photoluminescence de la source VL . . . . .	85
Figure 4.8	Comparaison entre les spectres d'absorption et d'électroluminescence mesurés sur des réseaux faits à partir des sources CoMoCAT et VL . . . . .	86
Figure 4.9	Définition des variables d'intérêts utilisées lors du calcul du spectre d'émission . . . . .	88
Figure 4.10	Fit du spectre d'absorption pour la source CoMoCAT . . . . .	89
Figure 4.11	Paramètres utilisés pour la construction des spectres d'absorption et d'émission calculée pour un film de CoMoCAT . . . . .	90
Figure 4.12	Comparaison entre les spectres d'électroluminescence et d'absorption mesurés sur des dispositifs à base de réseaux de NTCs DWNTs . . . . .	92
Figure 5.1	Bilan d'énergie des processus microscopiques d'un transistor à base d'un nanotube de carbone chauffé par effet Joule . . . . .	97
Figure 5.2	Déplacement du front lumineux le long d'un transistor ambipolaire à base de nanotube de carbone . . . . .	98

Figure 5.3	Localisation de la zone d'émission d'un CNFET sous tension suspendu au-dessus d'une tranchée et schéma de l'excitation par impact . . . . .	100
Figure 5.4	Spectres d'émission infrarouges de transistors à base de nanotubes semi-conducteurs . . . . .	101
Figure 5.5	Schéma du mécanisme d' <i>annihilation exciton-exciton</i> . . . . .	102
Figure 5.6	Spectres d'émission infrarouges de transistors à base de nanotubes métalliques . . . . .	104
Figure 5.7	Spectres d'émission mesurés dans le visible de transistors à base de nanotubes métalliques . . . . .	105
Figure 5.8	Caractéristiques électriques $I_d - V_g$ d'un CNFET mesuré à l'air suite à un recuit thermique et à un recuit par courant . . . . .	108
Figure 5.9	Caractéristiques électriques $V_d - V_g$ à courant constant superposées à l'intensité lumineuse émise par un CNFET VL . . . . .	109
Figure 5.10	Intensité lumineuse en fonction de la tension de drain avant et après le clacage des nanotubes de carbone métalliques . . . . .	111
Figure 5.11	Évolution du spectre d'émission d'un CNFET VL mesuré à l'air . . . . .	112
Figure 5.12	Spectres d'émission obtenus à partir de différents CNFETs mesurés à l'air . . . . .	113
Figure 5.13	Évolution en fonction du courant de drain du spectre d'émission d'un CNFET VL mesuré sous vide . . . . .	114
Figure 5.14	Évolution de la température en fonction du courant de drain pour un CNFET VL . . . . .	115
Figure 5.15	Spectres mesurés sur trois CNFETs fait de trois différentes sources de NTCs (VL, HiPco et DWNT) et les spectres d'émissivité correspondants	116
Figure 5.16	Spectres mesurés sur un CNFET DWNT sous vide à deux courants : $I_d = -2.5 \mu A$ et $I_d = -7.5 \mu A$ et les spectres d'émissivité correspondants	118
Figure 6.1	Émission lumineuse résolue spatialement d'un OFET à différentes tensions de grille et à courant constant. . . . .	131
Figure A.1	Potentiels de Coulomb modifiés . . . . .	149
Figure A.2	Énergie de liaison des premiers excitons liés en fonction de la dimension $\alpha$	152
Figure A.3	Spectres d'absorption théoriques considérant les effets excitoniques d'un nanotube de carbone . . . . .	154
Figure A.4	Spectres d'absorption obtenus par des calculs <i>ab initio</i> avec interactions et sans interaction pour le tube (8,0) . . . . .	155
Figure A.5	Densités d'états et spectres d'absorption obtenus pour le tube (4,2) pour une lumière polarisée linéairement et circulairement . . . . .	157

Figure A.6	Position des niveaux $1u$ et $1g$ par rapport au spectre d'absorption sans considérer les effets excitoniques . . . . .	158
Figure A.7	Schéma du couplage entre les vallées $K$ et $K'$ avec et sans champ magnétique ainsi que l'évolution du spectre d'absorption en fonction du champ magnétique . . . . .	159
Figure A.8	Modèle cinétique des transitions multiexcitoniques possibles . . . . .	161
Figure A.9	Description schématique des canaux de relaxation proposée par <i>Ma et al.</i> . . . . .	162
Figure A.10	Spectres de photoconductivité mesurés sur deux films de NTCs à la température de la pièce . . . . .	164
Figure A.11	Spectre de photoconductivité généré par un laser polarisé linéairement selon l'axe du tube . . . . .	164
Figure A.12	Carte de photoluminescence obtenue par des expériences d'absorption à deux photons . . . . .	166
Figure A.13	Carte de photoluminescence obtenue à partir d'une suspension de tubes dans le SDS . . . . .	167
Figure A.14	Évolution du spectre d'électroluminescence dans l'infrarouge de transistors à base de NTC . . . . .	168
Figure B.1	Circuits équivalents d'un dispositif en configuration <i>spin-valve</i> d'après le modèle des deux courants . . . . .	171
Figure B.2	Résumé des différents travaux sur l'injection de spins dans les NTCs .	173
Figure B.3	CNFETs constitués d'électrodes de cobalt monodomains faites par lithographie électronique et optique . . . . .	174



## Liste des annexes

Annexe A	Effets excitoniques dans les nanotubes de carbone . . . . .	146
Annexe B	Injection de spins dans les semi-conducteurs . . . . .	170

## Liste des sigles et abréviations

DEL	Diode électroluminescente	<i>Light-Emitting Diode</i>
OLED	Diode électroluminescente organique	<i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OFET	Transistor à effet de champ organique	<i>Organic Field-Emitting Transistor</i>
HRTEM	Microscopie électronique en transmission à haute résolution	<i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
NTC	NanoTube de Carbone	<i>Carbon Nanotube</i>
SWNT	Nanotube monoparois	<i>Single-Wall Carbon Nanotube</i>
DWNT	Nanotube double parois	<i>Double-Wall Carbon Nanotube</i>
AFM	Microscopie à force atomique	<i>Atomic Force Microscopy</i>
SEM	Microscopie électronique à balayage	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
CNFET	Transistor à effet de champ à base de nanotubes de carbone	<i>Carbon Nanotube Field-Effect Transistor</i>
NNFET	Transistor à effet de champ à base d'un réseau nanotubes de carbone	<i>Carbon Nanotube Network Field-Effect Transistor</i>
SIMON	Spectromètre Infrarouge de MONTREAL	Montreal Infrared spectrometer
VL	Vaporisation Laser	<i>Laser Vaporization</i>
HiPco	Conversion de cobalt à haute pression	<i>High-Pressure Cobalt Conversion</i>
CoMoCAT	Catalyseurs de cobalt et de molybdène	<i>Cobalt and Molybdenum Catalyst</i>
IR	Infrarouge	<i>Infrared</i>
FET	Transistor à effet de champ	<i>Field-Effect Transistor</i>
EL	Électroluminescence	<i>Electroluminescence</i>

## CHAPITRE 1

### INTRODUCTION

De nombreux dispositifs optoélectroniques qui émettent de la lumière lorsqu'ils sont soumis à un courant électrique se retrouvent actuellement dans plusieurs secteurs technologiques. Par exemple, les diodes électroluminescentes inorganiques (DEL) sont présentement les sources de lumière les plus efficaces.[1] De telles sources lumineuses ont aussi comme principaux avantages de pouvoir émettre à différentes longueurs d'onde dans toute la gamme du visible, de générer peu de chaleur, de consommer peu d'énergie en plus d'avoir de faibles dimensions et une longue durabilité. À ce jour, les DEL blanches surpassent les lampes incandescentes en terme d'efficacité, ce qui laisse présager un futur prometteur pour les DEL dans le domaine de l'éclairage domestique. Les DEL se retrouvent aussi au sein de plusieurs applications niches telles que les feux de circulation, les panneaux d'affichage et la photothérapie. Pour leur part, les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ainsi que les transistors organiques (OFET) font l'objet d'intenses recherches dû à leur potentiel incontesté pour l'affichage flexible.[2] L'émission de lumière à partir de dispositifs dont le canal est composé d'une molécule unique ou de nanomatériaux est aussi un domaine de recherche qui laisse présager l'avènement de nouvelles sources de lumière sans équivalent macroscopique. En plus d'avoir des dimensions réduites, ce type de source pourrait tirer avantage des combinaisons de fonctionnalités uniques propres aux nanomatériaux.

Les nanotubes de carbone sont des nanomatériaux ayant particulièrement capté l'attention dans le monde de la recherche fondamentale depuis leur découverte en 1991.[3] Par exemple, de forts effets excitoniques stables à la température de la pièce [4–6] ainsi que la possibilité d'un transport balistique à faible voltage et à température ambiante [7–10] sont des exemples de propriétés propres aux nanotubes de carbone découlant de leur structure quasi unidimensionnelle. Une autre particularité spécifique à ce type de nanomatériaux est que l'énergie de la bande interdite (optique et électronique) dépend fortement du diamètre du nanotube [11], un effet qui a un fort potentiel pour le design de dispositifs avec des propriétés spécifiques.

Actuellement, bien que l'émission de lumière à partir de dispositifs à base de nanotubes de carbone ait été démontrée [12], l'origine de cette émission lumineuse est sujet à la controverse, et ce, même si les mécanismes d'émission de lumière dans les matériaux macroscopiques sont bien connus. L'électroluminescence par injection et par impact ainsi que la radiation thermique sont les mécanismes susceptibles d'être à l'origine de l'émission lumineuse dans

des transistors à base de nanotubes de carbone excités électriquement. Dans ce contexte, le principal objectif de cette thèse est de clarifier l'origine de l'émission de lumière dans ce type de dispositif à base de carbone. Une meilleure compréhension de l'origine de l'émission lumineuse est nécessaire pour optimiser la performance de tels dispositifs et ainsi tenter d'identifier des applications pour cette nouvelle source de lumière nanométrique. De possibles applications envisagées sont, entre autres, des lasers à l'échelle nanométrique [13] et des sources à photons uniques.[14] Une autre possibilité est la fabrication d'un nouveau type de diodes électroluminescentes nanométriques à base de carbone à faibles coûts, consommant peu de puissance et sans implantation de dopants.[15]

Une brève introduction sur les propriétés optiques des nanotubes de carbone et sur le fonctionnement de base des transistors à base de nanotubes de carbone sera survolée dans les trois premières sections de ce chapitre. Ensuite, différents mécanismes d'émission de lumière possible dans les matériaux tels l'électroluminescence par injection, l'excitation par impact et la radiation thermique, seront présentés. Par la suite, une revue succincte de la littérature disponible lors du commencement de cette thèse sur l'émission de lumière à partir de nanotubes de carbone permettra d'établir le contexte scientifique ayant cours au début des travaux. Finalement, la présentation des principaux objectifs de la thèse clôturera ce chapitre d'introduction.

## 1.1 Brève introduction sur les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont des nanostructures quasi unidimensionnelles ayant une structure cylindrique telle que présentée sur la figure 1.1. Bien que la longueur des nanotubes varie généralement de quelques centaines de nanomètres jusqu'au centimètre, la longueur des nanotubes utilisés dans le cadre de cette thèse pour la fabrication des dispositifs est de quelques microns. Leurs diamètres sont de l'ordre du nanomètre, ce qui confine fortement la fonction d'onde des porteurs de charges le long de la circonférence du nanotube. Nous allons voir dans cette section que ce confinement a de profonds effets sur les propriétés électroniques et optiques des NTCs.

La figure 1.1a illustre, de manière conceptuelle, la procédure pour construire un nanotube de carbone à partir d'un plan de graphène. Pour ce faire, un vecteur chiral  $\mathbf{C}_h$  est défini comme une combinaison linéaire des vecteurs de base du plan de graphène  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  de sorte que  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$ , où  $n$  et  $m$  sont des entiers. Un nanotube de carbone est construit en enroulant le vecteur chiral sur lui-même tel que montré sur cette figure. Au niveau de la nomenclature, un nanotube caractérisé par les indices  $n$  et  $m$  est fréquemment représenté par le couple  $(n, m)$ . La connaissance du vecteur chiral propre à un nanotube donné permet d'en déduire son diamètre et son hélicité, c'est-à-dire la façon de replier la feuille de graphène sur

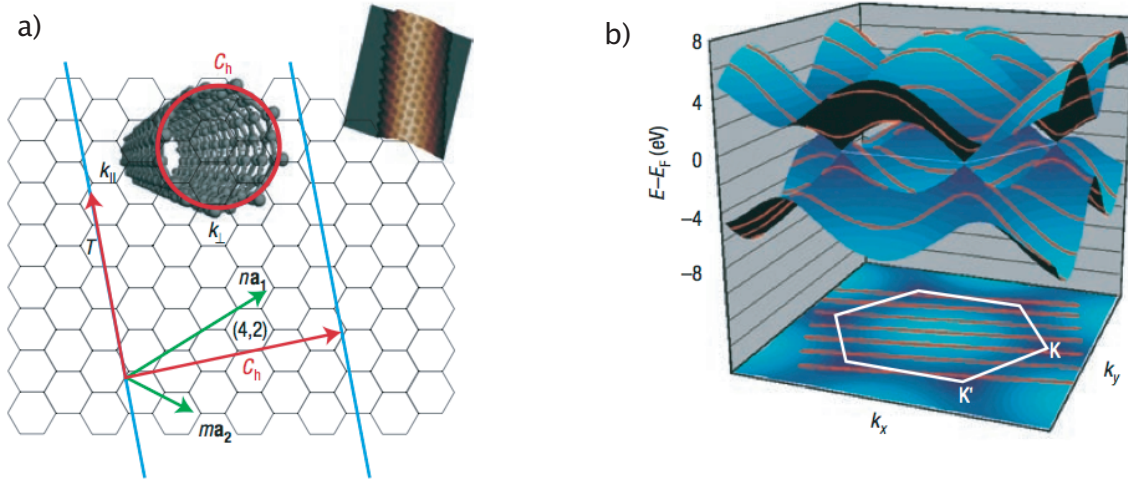


Figure 1.1 a) D'un point de vue conceptuel, un nanotube de carbone peut être formé en enroulant une feuille de graphène le long du vecteur chiral  $\mathbf{C}_h$  qui est défini par deux nombres entiers  $n$  et  $m$  et par les vecteurs de la base  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$ . Cette figure illustre le cas spécifique du vecteur chiral  $(4,2)$ . Une image d'un nanotube obtenue par microscopie à effet tunnel est aussi présentée sur cette figure. b) La structure de bande (en haut) et la zone de Brillouin (en bas) du graphène (surface bleue) et d'un nanotube de carbone (lignes rouges parallèles). On peut constater sur cette figure que la bande de valence et de conduction pour le graphène se touche en six points à l'énergie de Fermi. Par contre, seulement deux de ces points ne sont pas équivalents, appelés les points  $K$  et  $K'$ . Tiré de [16].

elle-même.

La figure 1.1b présente la structure de bande et la zone de Brillouin du graphène. On peut constater sur cette figure que la bande de valence et la bande de conduction du graphène se touchent en six points à l'énergie de Fermi. Par contre, seulement deux de ces points sont non équivalents, les points  $K$  et  $K'$ . À cause de cette structure de bande particulière, le graphène est un semi-conducteur à bande interdite nulle. Bien que simplifiée, la façon la plus standard pour obtenir la structure de bande des nanotubes de carbone est basée sur la relation de dispersion du graphène, à laquelle la continuité de la fonction d'onde le long de la circonférence du nanotube de carbone est appliquée. Sur la figure 1.1b, la structure de bande du graphène (surface bleue) est superposée à la structure de bande d'un nanotube de carbone (lignes rouges parallèles). Cette structure de bandes du NTC composée de lignes parallèles découle de la quantification du vecteur d'onde le long de la circonférence du tube. Les nanotubes sont métalliques si les lignes parallèles passent par les points  $K$  et  $K'$  de la zone de Brillouin du graphène et sont semi-conducteurs dans les autres cas. Les nanotubes  $(n, n)$  sont appelés nanotubes *armchair* et sont tous métalliques. Tandis que les combinaisons  $(n, m)$  tels que  $n - m = 3j$  où  $j = 1, 2, 3, \dots$  sont des nanotubes quasi-métalliques, c'est-à-

dire qu'une faible bande interdite est induite par les effets de courbures. Tous les autres nanotubes de carbone sont des semi-conducteurs. Ces derniers sont des semi-conducteurs à bande interdite direct dont la bande interdite est de l'ordre de  $\sim 1$  eV et varie fortement en fonction du diamètre du NTC. Des singularités de Van Hove sont visibles dans la densité d'états telle que montrée sur la figure 1.2 et leur présence reflète le caractère 1D du nanotube de carbone. Les densités d'états typiques pour un nanotube de carbone semi-conducteur et pour un métallique sont présentées respectivement sur les figures 1.2a et 1.2b. On peut constater que les nanotubes de carbone semi-conducteurs ont une densité d'états nulle au niveau de Fermi tandis que les nanotubes métalliques ont une densité d'état non nulle à cette énergie.

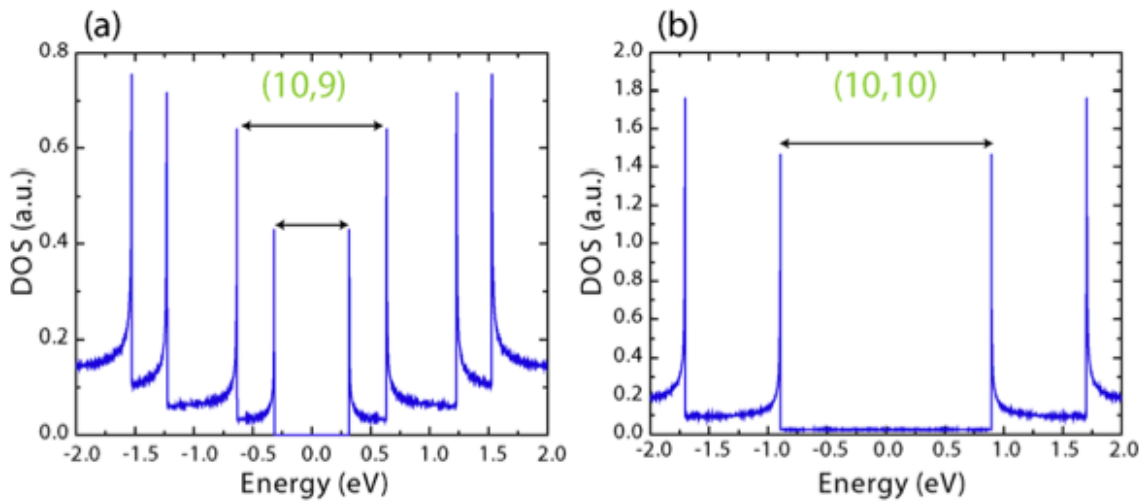


Figure 1.2 Densité d'états obtenus par la méthode des liaisons fortes pour un nanotube semi-conducteur (10,9) et pour un nanotube de carbone métallique (10,10). Les bandes interdites électroniques définies par les singularités de Van Hove sont identifiées par des flèches sur cette figure. Tiré de [17].

Jusqu'à maintenant, les propriétés électroniques telles que présentées dans cette section découlent de calculs obtenus par la méthode des liaisons fortes, une approche qui néglige les interactions coulombiennes entre porteurs.[18] Cependant, dans les systèmes quasi unidimensionnels tels les nanotubes de carbone, le faible écrantage des charges a pour conséquence d'amplifier les interactions entre les porteurs par rapport aux systèmes macroscopiques. Nous allons voir que ces interactions ont d'importantes conséquences au niveau des propriétés électroniques et optiques des nanotubes, il devient donc difficilement de les négliger.

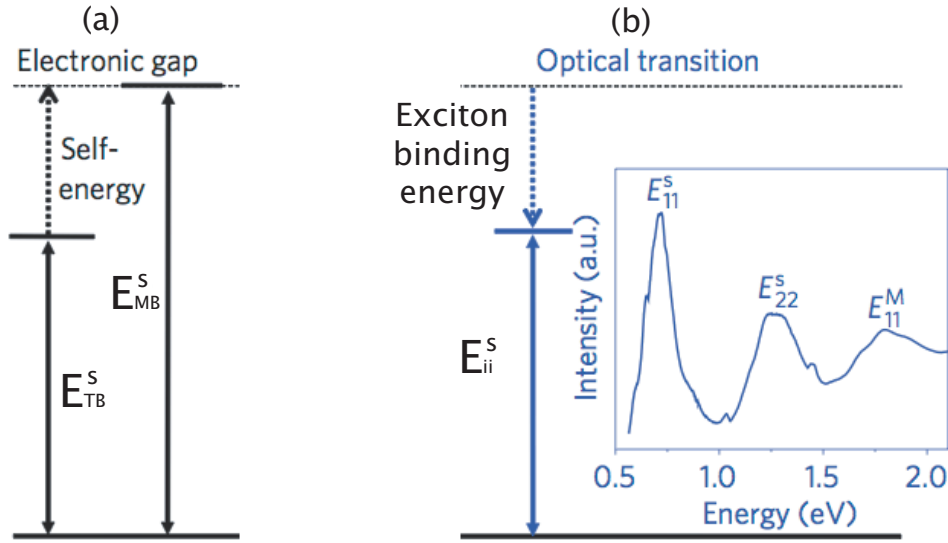


Figure 1.3 Définition des bandes interdites électroniques et optiques pour les nanotubes de carbone semi-conducteurs. a)  $E_{MB}^S$  est l'énergie de la bande interdite électronique obtenue par la théorie à plusieurs corps (*many-body theory*) et correspond à la bande interdite prédite par le modèle des liaisons fortes,  $E_{TB}^S$ , additionnée de la contribution de la *self-energy*. b) La bande interdite optique appelé  $E_{ii}^S$ , correspond à  $E_{MB}^S$  moins l'énergie de liaison de l'exciton. Cette figure présente aussi un spectre d'absorption mesuré sur un ensemble de nanotubes de carbone fabriqué par décharge d'arcs électriques et déposé sur un substrat de verre. Les trois premières transitions excitoniques ( $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  et  $E_{11}^M$ ) sont identifiées sur ce spectre d'absorption. Modifié de [19].

## 1.2 Propriétés optiques des nanotubes de carbone

Un calcul détaillé de la structure de bande tenant compte des interactions entre les porteurs est obtenu par la théorie à plusieurs corps (*many-body theory*) [4, 20–22], dont le traitement dépasse l'objectif de cette thèse. Par contre, les principales modifications sur les propriétés électroniques et optiques des nanotubes de carbone lorsque les interactions entre porteurs sont considérées sont résumées sur la figure 1.3. Une première modification observée est qu'un nouveau terme d'énergie, appelé le terme de *self-energy*, est maintenant additionné à l'énergie de la bande interdite électronique obtenue par la méthode des liaisons fortes,  $E_{TB}^S$ . Ce nouveau terme augmente considérablement l'énergie de la bande interdite électronique ( $E_{MB}^S$ ) tel que montré sur la figure 1.3a. Une seconde modification est que le faible écrantage entre les charges dans les systèmes 1D aura pour effet de favoriser la création d'excitons fortement liés au détriment de paires électron-trou. Ainsi, l'absorption et l'émission de photons nécessiteront des énergies inférieures à l'énergie du gap électronique. L'énergie de liaison de l'exciton correspond à une fraction importante du gap telle que montrée sur la figure

1.3b.[5, 23–26] Ces valeurs d’énergie de liaison de l’exciton sont beaucoup plus élevées dans les nanotubes de carbone (plusieurs centaines de meV) que dans les semi-conducteurs macroscopiques ( $\sim 10$  meV).[27] Cette dernière figure présente également un spectre d’absorption mesuré sur un ensemble de nanotubes de carbone fabriqué par décharge d’arcs électriques et déposés sur un substrat de verre. Sur ce spectre, les trois premières transitions excitoniques ( $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  et  $E_{11}^M$ ) sont bien définies.

Il est important de noter que l’énergie de la bande interdite obtenue par la méthode des liaisons fortes est très similaire à l’énergie des transitions excitoniques, c’est-à-dire que  $E_{TB}^S \sim E_{11}^S$  telle que définie sur la figure 1.3. Ce qui veut dire que le terme de *self-energy* est pratiquement compensé par les effets excitoniques. Cette coïncidence a possiblement retardé la découverte expérimentale du caractère excitonique des transitions optiques dans les nanotubes de carbone. En fait, bien que de forts effets excitoniques avaient été théoriquement prédits par plusieurs groupes depuis 1997 [4, 20–22, 28–30], ce n’est qu’en 2005 que la démonstration claire de l’importance des excitons fut réalisée dans les nanotubes de carbone. À cette époque, deux groupes indépendants ont réalisé une expérience d’absorption à deux photons qui démontrait, de façon convaincante, que de forts effets excitoniques gouvernent les propriétés optiques des nanotubes de carbone, et ce, même à la température de la pièce.[5, 6] Avant ces expériences, l’émission et l’absorption de lumière dans les nanotubes de carbone étaient généralement interprétées en faisant intervenir des porteurs libres, c’est-à-dire qu’une transition résultait de la recombinaison ou de la formation d’une paire électron-trou sans interaction. Suite à ces travaux, les mesures optiques préalablement obtenues sur des nanotubes par différentes techniques optiques (Raman, photoluminescence, électroluminescence, photoconductivité, etc.) ont toutes été revisitées d’un point de vue excitonique. Une introduction sur les effets excitoniques dans les nanotubes de carbone est présentée à l’annexe A.

Une autre particularité propre aux nanomatériaux est que les propriétés optiques dépendent de la géométrie du matériau.[11] Cette dépendance découle du caractère quantique et n’a donc pas d’équivalent pour les matériaux macroscopiques. Ainsi, l’énergie des transitions excitoniques varie en fonction de la chiralité (regroupant le diamètre et l’hélicité) du nanotube de carbone. La figure 1.4 présente les énergies des premières transitions,  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  et  $E_{11}^M$ , pour différentes chiralités de NTCs. La tendance générale est que l’énergie associée à chacune des transitions est inversement proportionnelle au diamètre.

### 1.3 Transistors à base de nanotubes de carbone

Les dispositifs à base de nanotubes de carbone individuels sont des transistors à effet de champs composés de trois terminaux : la source, le drain et la grille.[32, 33] Dans ce manuscrit,



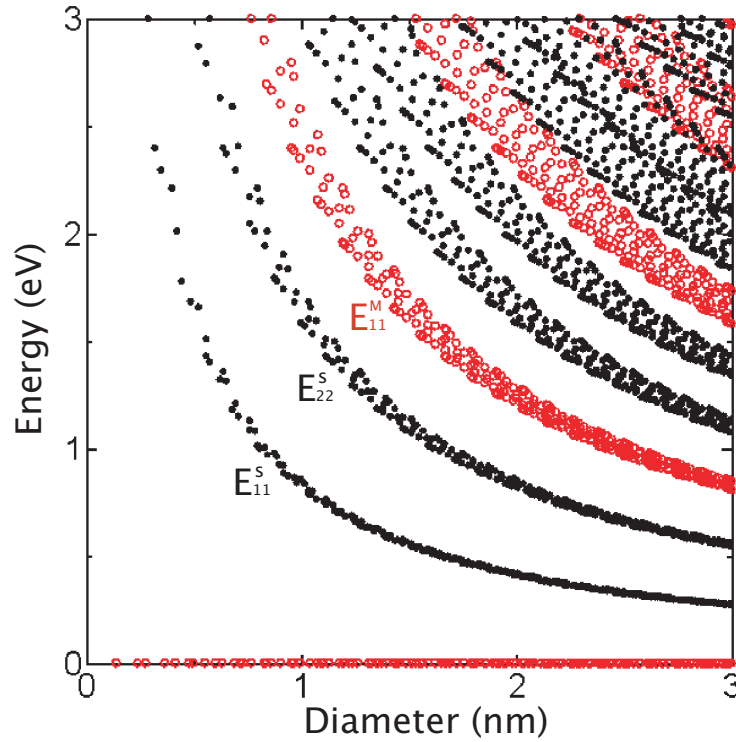


Figure 1.4 Énergie des premières transitions excitoniques en fonction du diamètre du nanotube. Uniquement les trois premières transitions sont identifiées sur cette figure :  $E_{11}^S$ ,  $E_{22}^S$  et  $E_{11}^M$ . Modifié de [31].

les tensions appliquées sur chacune de ces électrodes seront respectivement nommées  $V_s$ ,  $V_d$  et  $V_g$ . La figure 1.5 présente un schéma d'un dispositif similaire à ceux fabriqués dans le cadre de cette thèse. Un nanotube de carbone déposé sur une surface d'oxyde de silicium est électriquement connecté à deux électrodes métalliques, appelées la source et le drain. La troisième électrode, appelée la grille, est électriquement isolée du nanotube de carbone par l'oxyde de grille. Une des spécificités de ce type de transistor est la présence de barrières Schottky localisées aux deux interfaces nanotube/électrode. À cause de l'existence de ces barrières, l'effet principal de la grille est de moduler la résistance de ces jonctions.[16, 34, 35] Ce comportement diffère de celui des MOSFETs conventionnels pour lesquels le rôle de la grille est principalement de moduler la conductance du canal. De telles barrières Schottky ne se forment qu'aux jonctions entre un métal et un semi-conducteur. Une modulation du courant par la grille n'est donc pas attendue pour un transistor à base de nanotubes de carbone métalliques. Ainsi, seulement les NTCs semi-conducteurs provoquent une modulation significative du courant en variant la tension de grille appliquée.

Un second type de transistors à effet de champ à base de nanotubes de carbone étudié

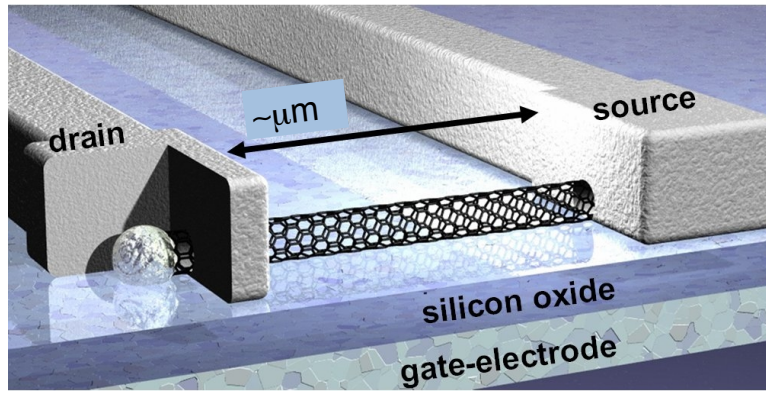


Figure 1.5 Schéma d'un transistor à base d'un nanotube de carbone individuel. Modifié de [36].

dans cette thèse est présenté sur la figure 1.6. Le canal de ce transistor est composé d'une submonocouche de nanotubes de carbone interconnectés les uns aux autres sous la forme d'un réseau. Contrairement aux transistors à nanotube unique, la distance entre la source et le drain pour les dispositifs à base d'un réseau peut s'étendre sur plusieurs centaines de microns, et ce, même si la longueur des nanotubes le constituant n'est que de l'ordre du micromètre.

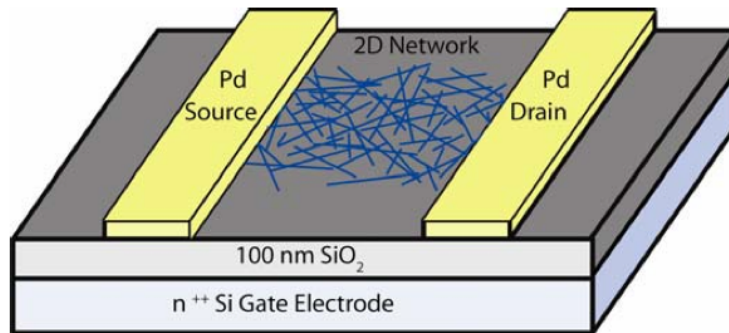


Figure 1.6 Schéma d'un transistor à base d'un réseau de nanotubes de carbone. Tiré de [17].

Tout au long de ce manuscrit, ces transistors à base de réseaux de nanotubes de carbone sont identifiés par l'acronyme NNFET tandis que les transistors à base de nanotubes individuels sont appelés CNFETs.

D'un point de vue électrique, ces deux types de transistors (CNFET et NNFET) ont un comportement électrique similaire. En effet, en fonction de l'environnement où se trouve le nanotube ou le réseau de nanotubes (atmosphère, substrat, type de contacts), le transistor peut être unipolaire type p, unipolaire type n ou ambipolaire.[37–41] La figure 1.7 schématise les caractéristiques électriques (courbes  $I_d - V_g$ ) de ces trois cas typiques. Un transistor

unipolaire type p permet le passage d'un courant constitué de trous lorsque des tensions de grille négatives sont appliquées. À l'inverse, un transistor unipolaire type n, permet le passage d'un courant constitué d'électrons uniquement lorsqu'une tension de grille positive est appliquée. Sous tension de grille négative (positive), un transistor unipolaire type n (type p) ne présente aucun courant. Dans ces conditions, le transistor se trouve dans son état fermé ou dans l'état dit *OFF*. Un transistor ambipolaire implique le passage d'un courant de trous lorsqu'une tension de grille négative est appliquée et un courant d'électrons lorsqu'une tension de grille positive est appliquée.

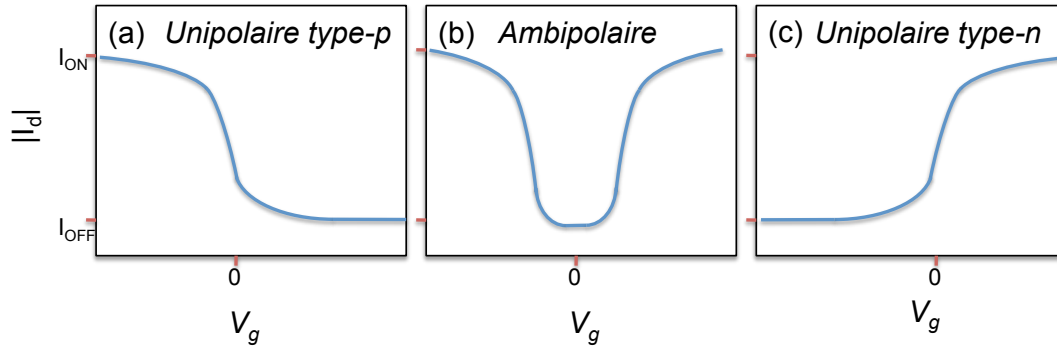


Figure 1.7 Schéma d'une caractéristique électrique correspondant à un transistor à base de nanotubes : a) unipolaire de type p, b) ambipolaire et c) unipolaire de type n.

Comme la grille ne génère pas de modulation de courant significative sur un canal métallique, un CNFET constitué d'au moins un nanotube métallique sera généralement caractérisé par un courant *OFF* non nul. Un comportement similaire sera observé sur des NNFETs dont le réseau comporte des chemins de conduction purement métalliques, c'est-à-dire composés uniquement de nanotubes de carbone métalliques. Ainsi, une caractéristique électrique d'un CNFET présentant une modulation significative de courant en fonction de  $V_g$  et un courant *OFF* du transistor est non nul, indique que le canal est constitué d'un mélange de nanotubes de carbone métalliques et semi-conducteurs. De façon similaire, un tel comportement sur un NNFET indique que le réseau consiste en une superposition de trajectoires métalliques et semi-conductrices.

Contrairement aux transistors unipolaires, les transistors ambipolaires peuvent, sous certaines conditions de tension, permettre le passage d'un courant bipolaire, c'est-à-dire constitué à la fois d'électrons et de trous. L'injection simultanée des deux types de porteurs rend possible la formation d'excitons au sein du dispositif. Une fois formés, ces excitons auront une certaine probabilité de recombiner radiativement. Ce mécanisme d'émission de lumière est appelé électroluminescence par injection et sera discuté en détail dans la prochaine section.

Théoriquement, l'intensité lumineuse découlant de l'électroluminescence est optimale dans

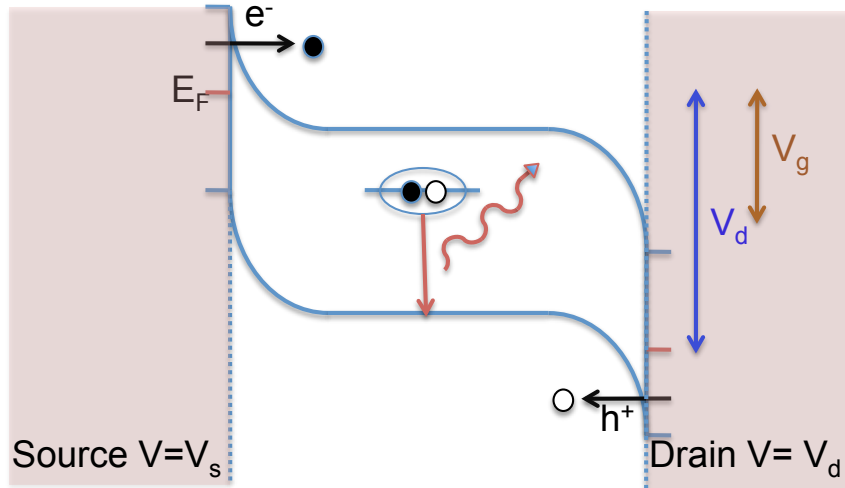


Figure 1.8 Courbure de bande associée à la condition théorique de tensions ( $V_s = 0$ ,  $V_d$  et  $V_g$ ) optimale pour l'électroluminescence, c'est-à-dire  $V_g = V_d/2$ . Il est à noter que ce schéma implique que des tensions positives sont appliquées sur le drain et la grille ( $V_d > 0$ ).

un CNFET ou un NNFET lorsque les taux d'injection d'électrons et de trous sont égaux. La figure 1.8 présente la courbure de bandes dans le cas optimal, c'est-à-dire lorsque  $V_g = V_d/2$ . On peut voir sur cette figure que lorsque la condition optimale implique l'application de tensions positives, il y a injection d'électrons à partir de la source simultanément à l'injection de trous à partir du drain. Ces charges libres interagissent en formant des excitons fortement liés qui recombineront de façon radiative ou non radiative.

#### 1.4 Émission de lumière excitée électriquement

L'émission de lumière dans les semi-conducteurs excités par un courant électrique découle essentiellement de deux phénomènes principaux : l'électroluminescence et l'émission thermique excitée par effet Joule. L'électroluminescence est un processus non thermique défini comme la luminescence d'un corps découlant de la conversion directe de l'énergie électrique en lumière au cours d'un processus de relaxation électronique.[42] D'un point de vue microscopique, l'électroluminescence implique l'émission de photons résultant de la recombinaison radiative d'un système excité suite à l'injection de charges électriques dans le dispositif. Les états excités peuvent être des paires électron-trou, des excitons ou encore des impuretés luminescentes (centres de luminescence) dans des états excités.

Il est important de souligner qu'il existe différents types d'électroluminescence, classés selon la façon de générer les excitations dans le semi-conducteur. L'électroluminescence par injection résulte de la recombinaison radiative d'états excités générés suite à l'injection simul-

tanée d'électrons et de trous dans le semi-conducteur. Pour sa part, l'électroluminescence par impact découle de la désexcitation radiative d'un porteur chaud injecté, tandis que l'électroluminescence à haut champ génère des états excités en permettant le passage d'un électron directement de la bande de valence vers la bande de conduction par effet tunnel.

De son côté, l'émission thermique est un phénomène distinct de l'électroluminescence. C'est un phénomène propre à tous les corps solides qui tend à diminuer l'énergie interne du corps par émission de radiation. L'interprétation du spectre d'un corps noir au début du siècle dernier a contribué au développement du concept de *quantum* de lumière, idée introduite par Planck au début du  $XX^e$  siècle à l'origine de l'avènement de la mécanique quantique. Dans ce contexte, l'émission thermique implique l'émission de photons excités thermiquement dans le matériau. Lorsque les dispositifs sont chauffés par le passage d'un courant, l'effet joule est à l'origine de l'augmentation de la température du matériau.

Il est important de noter qu'il existe également d'autres phénomènes provoquant la luminescence d'un solide associé à d'autres sources d'excitation. Peu importe la source d'excitation, la luminescence implique toujours la désexcitation d'atomes ou de molécules via des transitions électroniques entre deux niveaux d'énergie. Par exemple, la photoluminescence est l'émission lumineuse d'un matériau excité par une source de lumière, la cathodoluminescence par un faisceau d'électrons tandis que la chimiluminescence correspond à une excitation chimique. La thermoluminescence qui implique la phosphorescence d'un corps suite à une excitation thermique et la triboluminescence qui provoque la luminescence d'un corps par excitation mécanique (on peut penser à la friction par exemple) sont aussi possibles.

Une description des différents types d'électroluminescence ainsi que les caractéristiques principales de l'émission thermique sont présentées dans cette section. Tout au long de cette thèse, les termes utilisés pour référer aux différents mécanismes d'électroluminescence sont : électroluminescence par injection, électroluminescence par impact et électroluminescence à haut champ.

#### 1.4.1 Électroluminescence par injection

L'électroluminescence par injection consiste à former des excitations, généralement des paires électron-trou ou des excitons, en injectant des porteurs de charges de signes opposés dans un semi-conducteur. Une fois formées, ces excitations ont une certaine probabilité de recombiner radiativement. C'est ce mécanisme qui est généralement à l'origine de l'émission de lumière dans les diodes électroluminescentes inorganiques et organiques et dans les transistors à effet de champs organiques. Cependant, le moyen d'injecter les charges de signes opposés (jonction p-n ou barrières Schottky) ainsi que la nature de l'excitation générée (paires électron-trou ou excitons) diffèrent pour les dispositifs à base de semi-conducteurs inorga-

niques et organiques.

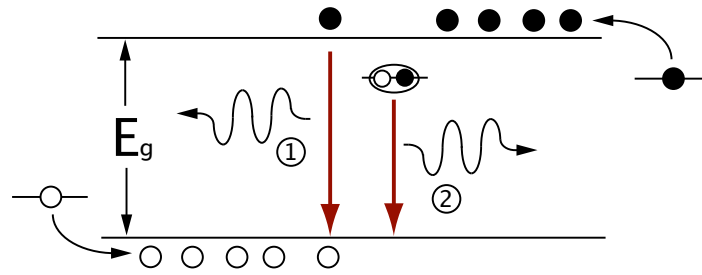


Figure 1.9 Schéma du mécanisme d'électroluminescence par injection. L'émission de photons résulte de la recombinaison d'électrons et de trous injectés simultanément à partir des deux électrodes. Dans les diodes inorganiques, l'émission résulte de la recombinaison radiative de paires électron-trou (1) tandis que pour les diodes et les transistors organiques, la recombinaison découle de la recombinaison radiative d'excitons (2).

Dans les dispositifs à base de semi-conducteurs organiques (OLED et OFET), l'électroluminescence par injection résulte de la formation d'excitons créés suite à l'injection d'électrons à partir d'une des électrodes et de trous à partir de l'autre. Bien que le nanotube ne soit pas un matériau organique à proprement parler dus à sa structure cristalline, les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont, comme les organiques, gouvernées par de forts effets excitoniques stables à la température de la pièce. La figure 1.9 illustre le mécanisme d'électroluminescence par injection. Généralement, dans ce type de dispositif, des barrières Schottky se forment naturellement aux contacts, c'est-à-dire aux interfaces métal/semi-conducteur. De telles barrières permettent l'injection de charges de l'électrode vers le semi-conducteur par effet thermoionique. Pour générer de la lumière, l'injection d'électrons à partir d'une des électrodes doit se faire simultanément à l'injection de trous à partir de l'autre électrode. Une structure multicouche conçue en tenant compte des niveaux de Fermi est souvent nécessaire pour favoriser cette injection simultanée dans les diodes organiques.[43, 44]

La formation d'excitons au détriment de paires électron-trou est favorisée au sein d'un dispositif si l'énergie de liaison de l'exciton est supérieure à l'énergie thermique. Cette condition est généralement réalisée pour les semi-conducteurs organiques à la température de la pièce, car l'énergie de liaison de l'exciton est de l'ordre de quelques centaines de meV [45, 46] tandis que l'énergie thermique  $kT$  à la température ambiante est de l'ordre de 25 meV. Dans ce type de systèmes excitoniques, les photons émis suite aux recombinaisons radiatives sont caractérisés par une énergie correspondant à l'énergie du premier niveau excitonique singulet, appelé  $E_{11}^S$ . Ainsi, les spectres d'émission de ce type de dispositif sont généralement dominés par un pic d'émission symétrique ayant la forme d'un pic relativement étroite dont le maximum correspond à l'énergie du niveau  $E_{11}$ . L'allure typique d'un tel spectre est présentée sur la figure 1.10.

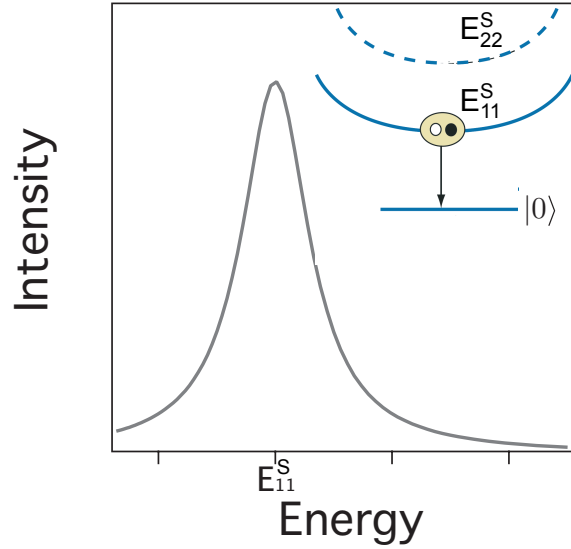


Figure 1.10 Schéma d'un spectre d'émission typique pour un dispositif dont l'émission de lumière est gouvernée par des effets excitoniques. Le maximum correspond au niveau  $E_{11}^S$ , l'énergie du premier niveau excitonique telle qu'illustrée sur le diagramme de bande.

L'efficacité quantique externe ( $\eta_e$ ) est définie comme le nombre de photons émis par le dispositif divisé par le nombre de paires électron-trou injectées.<sup>1</sup> Cette valeur peut être séparée en trois contributions [47], de sorte que :

$$\eta_e = \eta_{injection} \eta_{radiatif} \eta_{extraction} \quad (1.1)$$

où  $\eta_{injection}$  est l'efficacité d'injection, c'est-à-dire la fraction des porteurs injectés qui contribuent à la formation de paires électron-trou (ou d'excitons),  $\eta_{radiatif}$  est l'efficacité radiative qui est la fraction de paires électron-trou (ou d'excitons) qui recombinent de façon radiative tandis que  $\eta_{extraction}$  est la fraction des photons générés qui s'échappent du dispositif. La combinaison  $\eta_{injection} \eta_{radiatif}$  est appelée l'efficacité quantique interne,  $\eta_i$ .

Dans le cas où toutes les charges contribuant au courant forment des paires électron-trou ( $\eta_{injection} = 1$ ), l'efficacité quantique interne ( $\eta_i$ ) d'un dispositif est défini comme le ratio entre le nombre de photons générés par rapport au nombre de porteurs contribuant au courant. Cette quantité relève du taux de recombinaison radiatif,  $R_{rad}$ , et non radiatif,  $R_{nrad}$ , telle que défini par l'équation suivante :

$$\eta_i = \frac{R_{rad}}{R_{rad} + R_{nrad}} > \eta_e \quad (1.2)$$

---

1. Dans le cadre de cette thèse, l'efficacité quantique est définie comme le nombre de photons émis divisé par le nombre de porteurs contribuant au courant.

Pour les organiques, les excitons formés suite à l'interaction coulombienne entre les électrons et les trous injectés peuvent être soit singulets ( $S=0$ ) ou triplets ( $S=1$ ). Par contre, seulement les excitons singulets ont la possibilité d'être radiatifs, car la transition vers l'état fondamental à partir d'un exciton triplet est défendue selon les règles de sélection dipolaire électrique. Sachant qu'il y a trois fois plus de chance de former des excitons triplets que des excitons singulets pour les organiques, l'efficacité quantique interne maximum associée aux dispositifs organiques n'est que de 25%.<sup>2</sup> Par contre, cette valeur de l'efficacité quantique interne est optimale, car elle suppose que tous les excitons singulets recombinent radiativement. Dans la réalité, seulement une fraction des excitons singulets recombine radiativement, la balance recombine de façon non radiative. L'efficacité quantique interne réelle s'en trouve donc diminuée par rapport à la valeur optimale. De plus, l'efficacité quantique externe d'un dispositif est toujours inférieure à l'efficacité quantique interne. Typiquement, l'efficacité quantique externe des dispositifs organiques est faible, c'est-à-dire en dessous de 7%. [49]

Pour les semi-conducteurs inorganiques, l'électroluminescence par injection provient typiquement, à la température ambiante, de la recombinaison radiative de paires électron-trou formées suite à l'injection de charges de signes opposés à travers une jonction p-n en voltage direct (pas montré). L'énergie de liaison des excitons dans les semi-conducteurs inorganiques est de l'ordre de 10 meV dû aux forts effets d'écrantage dans les systèmes tridimensionnels. [27] Ainsi, les photons émis suite aux recombinaisons radiatives de paires électron-trou auront une énergie égale ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Le spectre d'émission caractéristique des semi-conducteurs inorganiques à la température de la pièce est constitué d'un pic d'émission pas nécessairement symétrique dont l'énergie minimum correspond à l'énergie de la bande interdite (pas montré). [50–52] Par contre, à basse température, des pics d'émission situés à des énergies inférieures à l'énergie de la bande interdite associée à l'émission de niveaux excitoniques peuvent être observés. [53–55]

L'efficacité quantique interne de dispositifs dont l'émission provient de la recombinaison de charges libres est habituellement supérieure aux dispositifs en régime excitonique, car il n'y a pas de niveaux triplets non radiatifs en jeu. Cependant, même si théoriquement l'efficacité quantique interne peut s'approcher de 100%, les processus de recombinaisons non radiatives ainsi que les photons réabsorbés par le dispositif diminuent considérablement l'efficacité quantique externe du dispositif. Typiquement une efficacité quantique externe allant de quelques pour cent jusqu'à quelques dizaines de pour cent est mesurée pour les DEL. [1, 52]

En résumé, un courant bipolaire (constitué d'électrons et de trous) est nécessaire pour générer de la lumière par ce type d'électroluminescence dans les semi-conducteurs organiques

---

2. Cette valeur maximum de l'efficacité quantique implique un courant de charges non polarisés en spin. Par contre, l'injection de charges polarisées en spin peut augmenter l'efficacité quantique interne maximale [48] car la formation d'excitons singulets peut être favorisée au détriment d'excitons triplets.



et inorganiques. Des tensions de l'ordre de quelques volts sont habituellement appliquées aux bornes de ces dispositifs pour activer ce mécanisme.

#### 1.4.2 Électroluminescence par impact et électroluminescence à haut champ

L'émission de photons basée sur le mécanisme d'électroluminescence par impact est possible lorsqu'un champ électrique dans le semi-conducteur permet d'accélérer les porteurs majoritaires suffisamment pour générer des excitons, des paires électron-trou ou des impuretés dans un état excité (aussi appelés des centres de luminescence) via l'excitation par impact ou l'ionisation par impact.[42]. Il en découle que ce mécanisme n'est activé que lorsque le champ électrique au sein du semi-conducteur permet localement aux porteurs d'emmagasinier une énergie cinétique supérieure à l'énergie de l'excitation sur une distance inférieure au libre parcours moyen dans le semi-conducteur. L'excitation par impact est souvent observée à proximité d'une barrière Schottky ou encore près de la charge d'espace d'une jonction p-n polarisée en sens inverse, c'est-à-dire là où est localisé un champ électrique important.[56, 57] Dans les NTCs les défauts sont aussi des sites de prédilections pour activer l'excitation par impact.[58]

L'électroluminescence et la photoluminescence sont deux phénomènes nécessitant la génération d'excitons dans un semi-conducteur. Pour le cas de la photoluminescence, les transitions permises lors de l'absorption et l'émission de photons sont gouvernées par les règles de sélection dipolaire de sorte que l'énergie des excitons générés est similaire à l'énergie des photons absorbés. Par contre, la génération d'excitons par excitation électrique n'est pas soumise aux mêmes règles de sélections dipolaires bien que l'énergie et la quantité de mouvement se doivent d'être conservées. La conservation de l'énergie implique que l'énergie cinétique du porteur chaud doit au moins être supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Par contre, la conservation de la quantité de mouvement a pour effet d'augmenter cette énergie seuil à une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.[59]

La figure 1.11a schématise le mécanisme d'électroluminescence par impact. Contrairement à l'électroluminescence par injection, l'électroluminescence par impact ne nécessite qu'un seul type de porteur (électron ou trou) pour générer de la lumière. Lorsque les collisions génèrent des excitons, on parle alors du mécanisme d'excitation par impact tandis que lorsque les collisions génèrent des paires électron-trou, on parle plutôt du mécanisme d'ionisation par impact. Les spectres d'émission attendus sont globalement assez semblables à ceux décrits pour l'électroluminescence par injection. Comme l'énergie cinétique des porteurs est considérable, la recombinaison de porteurs chauds peut aussi être observée dans le spectre d'émission pour ce type de luminescence.

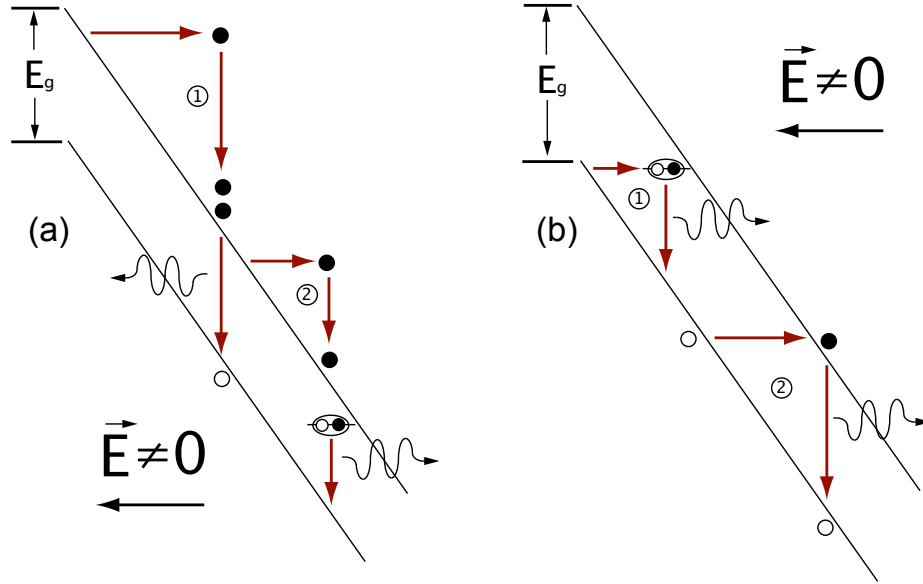


Figure 1.11 a) Schéma du mécanisme d'électroluminescence par impact. La création de paires électron-trou (1) ou d'excitons (2) suite à la relaxation de porteurs chauds accélérés par le champ électrique. On parle d'excitation par impact lorsque les collisions génèrent des excitons et on parle d'ionisation par impact lorsque les collisions génèrent des paires électron-trou. b) Schéma du mécanisme d'électroluminescence à haut champ. La création d'excitons (1) et de paires électron-trou (2) se produit lorsque le champ électrique est suffisant pour permettre à un électron de la bande de valence de passer par effet tunnel dans la bande de conduction ou de créer un exciton.

Il s'avère que le mécanisme d'électroluminescence par impact est plus efficace dans les systèmes 1D que dans les systèmes macroscopiques due au fort confinement et aux effets d'écrantage qui sont réduits dans les matériaux 1D.[59] L'importante énergie de liaison de l'exciton qui en découle favorise grandement l'excitation par impact plutôt que l'ionisation par impact dans les matériaux quasi unidimensionnels. De plus, dans les nanotubes de carbone, il a été observé que l'émission lumineuse générée par l'excitation par impact est jusqu'à  $\sim 1000$  fois plus efficace que l'électroluminescence par injection.[58] L'efficacité quantique de l'électroluminescence par injection au sein dans les transistors à base de nanotubes de carbone est très faible, de l'ordre de  $10^{-6} - 10^{-7}$ . [60]

La figure 1.11b présente un schéma de l'électroluminescence à haut champ, un mécanisme qui génère de l'émission de lumière par effet tunnel. Comme pour l'électroluminescence par impact, un fort champ électrique est nécessaire pour activer ce mécanisme. Ce champ doit être suffisant pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence directement dans la bande de conduction par effet tunnel, permettant ainsi de former des paires électron-

trou, des excitons ou encore d'ioniser des dopants. Ce mécanisme ne nécessite donc qu'un seul type de porteur pour générer de la lumière. Ainsi, comme pour l'excitation par impact, l'électroluminescence à haut champ peut soit être activée au sein de transistors unipolaires (type p ou type n), soit dans un transistor ambipolaires tandis que l'électroluminescence par injection est uniquement attendue dans des transistors ambipolaires. Il est aussi important de noter que malgré les similitudes, l'électroluminescence à haut champ est un mécanisme bien distinct de l'électroluminescence par impact. Par contre, bien que l'électroluminescence à haut champ soit un mécanisme bien connu dans les matériaux macroscopiques, la littérature sur l'émission de lumière dans les NTCs ne réfère pas à ce mécanisme.

### 1.4.3 Radiation thermique

Un autre mécanisme d'émission de lumière possible lorsqu'un dispositif est excité électriquement est la radiation thermique. Ce mécanisme permet de transférer de l'énergie thermique d'un corps vers un autre au même titre que d'autres mécanismes de transfert de chaleur tels que la conduction et la convection. Par contre, contrairement au transfert par conduction ou convection qui nécessite un médium pour propager la chaleur, la radiation thermique peut se propager dans le vide. Ainsi, un corps dans une enceinte sous vide ne pourra perdre ou gagner de l'énergie que par radiation.

L'effet Joule est un mécanisme qui permet d'augmenter significativement la température d'un matériau par le passage d'un courant électrique au travers un matériau conducteur ou semi-conducteur. À titre d'exemple, le fonctionnement des ampoules à incandescence est basé sur ce mécanisme. D'un point de vue microscopique, les électrons chauds à l'origine du courant se thermalisent dans le matériau suite à de multiples collisions, ce qui contribue à augmenter l'énergie interne du matériau et donc d'élever sa température. Dans le cadre de cette thèse, les dispositifs à base de nanotubes de carbone seront chauffés par effet Joule.

Une approche basée sur la radiation d'un objet théorique idéal, appelé corps noir, sera introduite dans cette section pour expliquer les caractéristiques de l'émission thermique.[61, 62] Ce modèle simple permet de prédire le spectre d'émission (ou d'absorption) d'un corps noir, en fonction de sa température. Dans ce contexte, un corps noir est un objet qui émet ou absorbe le maximum d'énergie, et ce, à chaque longueur d'onde et dans toutes les directions à l'équilibre thermodynamique.<sup>3</sup>

Soit un objet à la température  $T$  qui est à l'intérieur d'une enceinte dont les parois sont maintenues à la même température  $T$  que l'objet. On admet que le champ électromagnétique dans la cavité est décrit par un ensemble de photons dans un état  $s$  dont l'énergie est  $\epsilon_s = \hbar\omega_s$ . À l'équilibre thermodynamique, le nombre moyen de photons,  $\bar{n}_s$ , dans le champ

---

3. Par contre, dans des conditions hors équilibre, cette caractéristique n'est plus nécessairement vraie.

électromagnétique à l'intérieur de l'enceinte suit la distribution de Planck :<sup>4</sup>

$$\bar{n}_s = \frac{1}{e^{\beta\epsilon_s} - 1} \quad (1.3)$$

où  $\beta=1/k_B T$ ,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température en Kelvin.

L'énergie moyenne du mode (état)  $s$  est donc :

$$\bar{\epsilon}_s = \frac{\hbar\omega_s}{e^{\beta\hbar\omega_s} - 1} \quad (1.4)$$

Le champ électrique  $\mathbf{E}$  de l'onde électromagnétique dans la cavité satisfait l'équation d'onde suivante :

$$\Delta^2 \mathbf{E} = \frac{1}{c_o^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (1.5)$$

où  $c_o$  est la vitesse de la lumière dans le vide.

Les solutions de cette équation différentielle sont des ondes planes de la forme :

$$\mathbf{E} = A e^{i(\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} = \mathbf{E}_o(\mathbf{r}) e^{-i\omega t} \quad (1.6)$$

où  $A$  est une constante,  $\omega$  la fréquence angulaire et  $\boldsymbol{\kappa}$  est le vecteur d'onde. En insérant l'équation 1.6 dans 1.5, on obtient la relation de dispersion suivante :

$$\omega_k = \omega(\boldsymbol{\kappa}) = c_o |\boldsymbol{\kappa}| \quad (1.7)$$

Pour une onde quantifiée, c'est-à-dire un photon, l'énergie  $\epsilon$  et la quantité de mouvement  $p$  sont données par les relations suivantes :

$$\epsilon = \hbar\omega \quad \mathbf{p} = \hbar\boldsymbol{\kappa} \quad (1.8)$$

Pour chaque valeur de  $\boldsymbol{\kappa}$ , il y a deux états possibles correspondant aux deux directions de polarisation du champ électrique  $\mathbf{E}$ . De plus, seulement certaines valeurs discrètes de  $\boldsymbol{\kappa}$  sont permises en considérant les conditions aux frontières. Cette quantification permet de déterminer que le nombre de photons  $f(\boldsymbol{\kappa})$  par unité de volume de la cavité avec un direction spécifique de polarisation dont le vecteur d'onde  $\boldsymbol{\kappa}$  se trouve entre  $\boldsymbol{\kappa}$  et  $\boldsymbol{\kappa} + d\boldsymbol{\kappa}$  est donné par :

$$f(\boldsymbol{\kappa}) d^3 \boldsymbol{\kappa} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_k} - 1} \frac{d^3 \boldsymbol{\kappa}}{(2\pi)^3} \quad (1.9)$$

---

4. Si la taille de l'émetteur est grande par rapport à la taille des atomes et/ou molécules qui le constituent, l'énergie interne de l'objet peut-être décrite par la thermodynamique statistique.

L'énergie totale pour tous les modes s'écrit donc :

$$U = \frac{1}{2\pi^3} \int_{-\infty}^{\infty} \bar{n}_s \hbar \omega d^3 \kappa = V \int_0^{\infty} u(\omega, T) d\omega \quad (1.10)$$

La densité spectrale d'énergie,  $u(\omega, T)$ , définie comme l'énergie moyenne par unité de volume de la cavité dans les deux directions de polarisation avec une fréquence angulaire  $\omega$  dans la gamme  $\omega$  et  $\omega + d\omega$  est :

$$u(\omega, T) = \frac{\hbar}{\pi^2 c^3} \left[ \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right] \quad (1.11)$$

Donc, l'expression de l'énergie totale  $U(T)$  est donnée par :

$$U(T) = \left[ \frac{\pi^2 k_B^4}{15 \hbar^3 c^3} \right] V T^4 \quad (1.12)$$

L'équation 1.12 est appelée la loi de Stephan-Boltzmann et indique que l'énergie totale émise par un corps noir est proportionnelle à sa température à la puissance quatre.

Maintenant, admettons que la cavité contient un petit trou sur une de ses parois. Dans ce contexte, le flux de photons sortant de l'orifice sera uniformément distribué sur un angle solide de  $2\pi$  stéradian et la moitié des ondes dans la cavité seront orientées de sorte que l'onde pourra sortir du trou. Le taux d'énergie émis par unité de surface du trou est défini comme la densité d'énergie émise par unité de volume de la cavité  $u(\omega, T)$  multipliée par la vitesse de la lumière  $c_o$ . Sachant que l'intensité spectrale  $I_{bb}$  est définie comme le taux d'énergie émise par unité de surface par angle solide et par unité de fréquence, on obtient que :

$$I_{bb}(\omega, T) = \frac{1}{2} \left[ \frac{u(\omega, T) c}{2\pi} \right] = \frac{\hbar \omega^3}{4\pi^3 c^2} \left[ \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right] \quad \left[ \frac{J}{s^{-1} \cdot m^2 \cdot sr \cdot Hz} \right] \quad (1.13)$$

Le flux spectral de photons par unité d'angle solide et de surface est donc donné par l'expression suivante :

$$\frac{I_{bb}(\omega, T)}{\hbar \omega} = \frac{\omega^2}{4\pi^3 c^2} \left[ \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega} - 1} \right] \quad \left[ \frac{\#photons}{s \cdot m^2 \cdot sr \cdot Hz} \right] \quad (1.14)$$

La plupart des spectres présentés dans cette thèse sont exprimés en fonction de l'énergie,  $\epsilon = \hbar \omega$  et non pas en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$ . Ainsi, le flux spectral de photons par unité d'angle solide et de surface devient :

$$\frac{I_{bb}(\epsilon, T)}{E} = \frac{e \epsilon^2}{4 \hbar^3 \pi^3 c^2} \left[ \frac{1}{e^{\beta \epsilon} - 1} \right] \quad \left[ \frac{\#photons}{s \cdot m^2 \cdot sr \cdot eV} \right] \quad (1.15)$$

Cette équation est la loi de Planck ou encore la loi du corps noir. La figure 1.12 présente le flux spectral de photons d'un corps noir à différentes températures en fonction de l'énergie. On peut voir sur la figure que le maximum du spectre d'émission se déplace vers les hautes

énergies lorsque la température du corps noir augmente. Ceci explique pourquoi un corps noir devient incandescent lorsque la température devient suffisamment élevée.

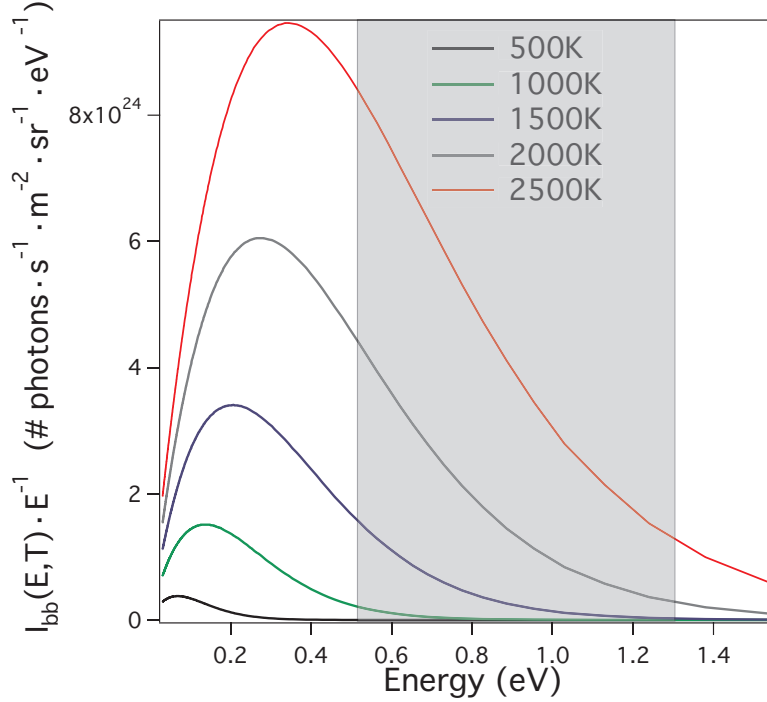


Figure 1.12 Spectre d'émission d'un corps noir à différentes températures en fonction de l'énergie. Cette courbe est appelée la loi de Planck. La zone grise correspond à la gamme de détection du montage expérimental présenté à la section 2.2.1.

Finalement, le flux spectral de photons,  $SPF_{bb}(\epsilon, T)$  émis par un corps noir de surface  $S$  au travers un angle solide  $\Omega$  est :

$$SPF_{bb}(\epsilon, T) = S\Omega \frac{I_{bb}(\epsilon, T)}{E} = S\Omega \frac{e^3 \epsilon^2}{4\hbar^3 \pi^3 c^2} \left[ \frac{1}{e^{\beta e \epsilon} - 1} \right] \left[ \frac{\#photons}{s \cdot eV} \right] \quad (1.16)$$

Cette dernière équation est construite de sorte que l'énergie  $E$  doit être exprimée directement en eV plutôt qu'en Joule, unité du système international (unités SI) comme c'était le cas pour les équations précédentes.<sup>5</sup> Les spectres mesurés expérimentalement dans le cadre de cette thèse seront comparés avec la Loi de Planck sous la forme suivante :

$$SPF_{bb}(\epsilon, T) = A\epsilon^2 \left[ \frac{1}{e^{\frac{e\epsilon}{k_B T}} - 1} \right] \left[ \frac{\#photons}{s \cdot eV} \right] \quad (1.17)$$

où  $A = \frac{e^3}{4\pi^3 \hbar^3 c^2} S\Omega$ . Le meilleur fit de la loi de Planck associé à un spectre expérimental donné est obtenu en optimisant les deux paramètres d'ajustement de l'équation 1.17, soit  $A$  la constante géométrique et  $T$  la température de la source.

5. Toutes les autres variables de l'équation 1.16 ( $S$ ,  $\Omega$ ,  $e$ ,  $\hbar$ ,  $c$  et  $T$ ) sont exprimées en unité SI.

Dans la réalité, le spectre de radiation thermique d'un corps réel est propre à chacun des matériaux étant donné que la radiation thermique est intimement liée aux niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle qui diffèrent d'un corps à l'autre. De plus, le spectre d'émission d'un matériau réel,  $I(\theta, \phi, \epsilon, T)$ , caractérisé par une température uniforme  $T$ , dépend généralement de la direction d'émission exprimée en coordonnées sphériques (angles  $\theta$  et  $\phi$ ). Ce spectre réel est le plus souvent exprimé en fonction du spectre d'émission d'un corps noir,  $I_{bb}(\epsilon, T)$ , de sorte que la loi de Planck est utilisée à titre de standard sur lequel les matériaux sont comparés. Ainsi :

$$I(\theta, \phi, \epsilon, T) = \xi(\theta, \phi, \epsilon, T) I_{bb}(\epsilon, T) \quad (1.18)$$

où  $\xi(\theta, \phi, \epsilon, T)$  est l'émissivité spectrale caractérisant un matériau donné qui représente la déviation du spectre d'émission d'un matériau réel par rapport à la loi de Planck. Ainsi, un matériau caractérisé par une émissivité unitaire sur toute la plage des énergies et pour toutes les directions aurait un spectre d'émission identique à celui d'un corps noir tel que présenté sur la figure 1.12. Cependant, peu de matériaux ont un comportement s'approchant de celui d'un corps noir théorique. Le noir de carbone, le carborundum, le platine noir, l'or noir et un ensemble de nanotubes de carbone alignés verticalement <sup>6</sup>[63] sont des exemples de matériaux se rapprochant d'un corps noir.[61]

La mesure expérimentale la plus précise du spectre d'un corps noir est obtenue en mesurant le spectre d'émission d'une cavité dont les parois internes sont constituées d'un matériau ayant une émissivité  $\xi(\epsilon, T)$  quelconque. Si l'on perce un petit trou dans une telle cavité, la lumière émise par ce trou sera caractérisée par un spectre comparable à celui prédit par la loi de Planck. Il en est ainsi, car la radiation incidente sur le trou en provenance de l'extérieur est piégée à l'intérieure de la cavité avec une probabilité négligeable de s'échapper ultérieurement et subira donc de multiples réflexions à l'intérieur de la cavité. Ainsi, si le trou est suffisamment petit pour ne pas perturber significativement l'équilibre entre l'absorption et l'émission à l'intérieur de la cavité, un tel trou se comporte comme un corps noir quasi parfait et la mesure du spectre d'émission de ce prototype permet de détecter (et de valider) expérimentalement la loi de Planck. Par contre, de récents travaux remettent en cause la validité de cette expérience.[64–66]

Comme l'indique l'équation 1.18, un corps noir sert de référence pour les matériaux réels sachant que l'énergie émise à partir d'un matériau réel est nécessairement moindre que l'éner-

---

6. Récemment, il a été démontré à l'Université de Rice qu'un matériau composé d'un ensemble de nanotubes de carbone alignés verticalement avait un coefficient d'absorption de 99.955% pour la lumière visible, une propriété qui se rapproche de celle d'un corps noir. Par contre, il n'est pas attendu qu'un nanotube unique émette un spectre similaire à la loi de Planck à cause de l'émissivité des nanotubes de carbone. Il est attendu que l'émissivité d'un nanotube de carbone varie fortement en fonction de la longueur d'onde.

gie émise par un corps noir, et ce, pour n'importe quel intervalle d'énergie à l'équilibre thermodynamique. L'intensité spectrale émise par un matériau donné dépend, de façon générale, de plusieurs facteurs tels : la nature du matériau, sa température, l'angle de détection, la qualité de la surface, la longueur d'onde d'émission (ou, de façon équivalente, l'énergie d'émission), etc. Ce nombre important de paramètres limite la quantité de données expérimentales disponibles dans la littérature sur l'émissivité propre à différents matériaux et complexifie les calculs *ab initio* susceptibles de pouvoir prédire les valeurs d'émissivité spectrale.

Un autre point important à mentionner est que le spectre thermique émis par un matériau anisotrope dépend de la direction d'émission. Par contre, dans le cas particulier où l'intensité émise par une source est indépendante de la direction, on parle alors d'une source Lambertienne ou d'un corps diffus. Un corps noir se comporte comme une source Lambertienne. Certaines sources réelles, telles les surfaces diffuses, peuvent parfois être approximées par des sources Lambertiennes, ce qui permet de simplifier grandement le traitement. Un autre cas spécial est le corps gris, un matériau caractérisé par une émissivité constante en fonction de l'énergie  $\epsilon$ .

Il existe une connexion particulière entre l'absorption et l'émission propre à un matériau. En effet, sous sa forme qualitative, la loi de Kirchhoff pour la radiation thermique stipule qu'un bon émetteur de lumière est aussi un bon absorbeur de lumière. Sous sa forme la plus générale, cette loi établie que, à l'équilibre thermodynamique, l'émissivité spectrale,  $\xi(\theta, \phi, \epsilon, T)$  est égale à l'absorbtivité spectrale  $\alpha(\theta, \phi, \epsilon, T)$  pour une direction, une énergie et une température donnée de sorte que :

$$\xi(\theta, \phi, \epsilon, T) = \alpha(\theta, \phi, \epsilon, T) \quad (1.19)$$

Dans ce contexte, la méthode expérimentale la plus commune pour obtenir l'émissivité d'un matériau est de mesurer le spectre d'absorption et conséquemment d'en déduire le spectre d'émission pour un système à l'équilibre thermodynamique. Il convient ici de spécifier que la Loi de Kirchhoff découle de l'application de la 2<sup>e</sup> loi de la thermodynamique. Or, une expérience d'électroluminescence n'est pas une situation d'équilibre thermodynamique, bien qu'elle implique un régime permanent. La conservation de l'énergie s'applique néanmoins dans ce cas et sera discutée dans la prochaine section.

#### 1.4.4 Bilan d'énergie

La figure 1.13 présente un schéma du point de vue général de l'auteur sur les processus en jeu lors de l'émission lumineuse activée électriquement au sein de dispositifs à base de nanotubes de carbone. L'application d'une puissance électrique  $P_e$  caractérisée par une tension de drain  $V_d$  et un courant de drain  $I_d$  a pour effet d'accélérer les porteurs de charge.



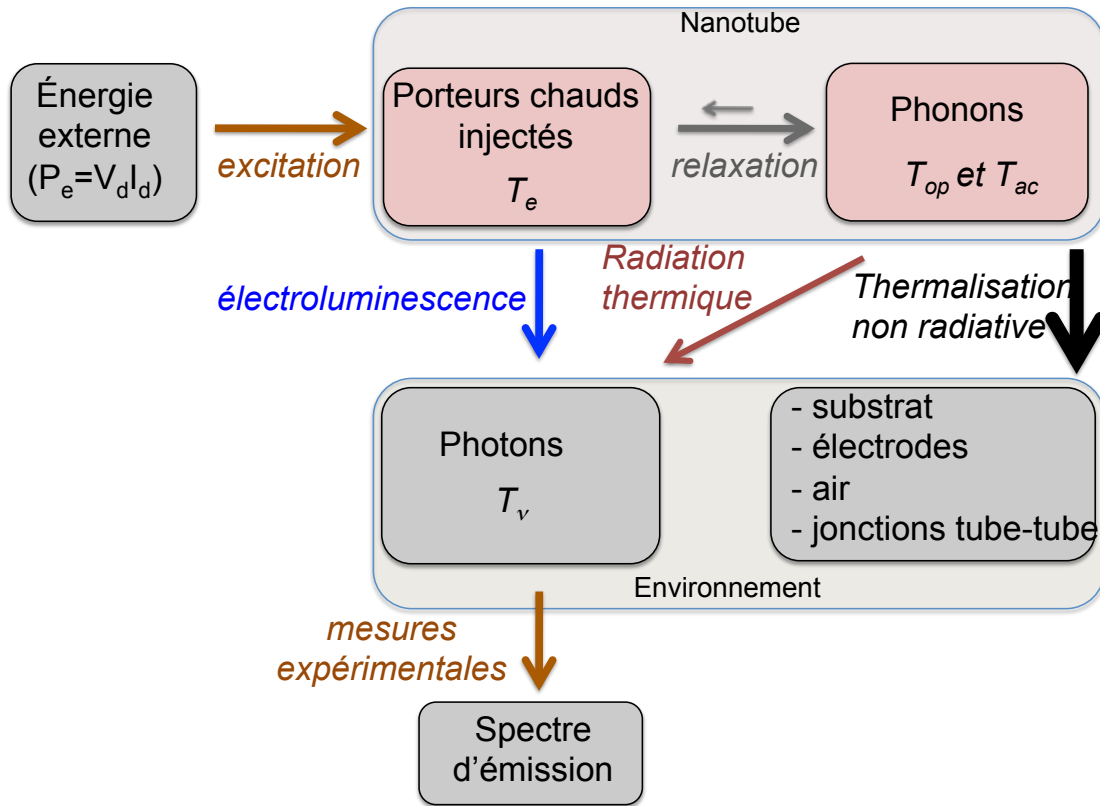


Figure 1.13 Bilan d'énergie microscopique d'un nanotube de carbone chauffé par effet Joule.

Les porteurs chauds auront ainsi la possibilité de relaxer et de transférer une partie de leur énergie cinétique vers d'autres formes d'excitations. Dans un premier temps, les électrons chauds vont principalement émettre des phonons (optiques et acoustiques), ce qui contribue à augmenter la température associée respectivement à la distribution des phonons optiques,  $T_{op}$  et des phonons acoustiques  $T_{ac}$  ainsi qu'à diminuer la température des électrons  $T_e$ . Pour leur part, les phonons vont thermaliser principalement par des processus non radiatifs vers l'environnement externe via le substrat, les électrodes, l'atmosphère ambiante ainsi que les jonctions tube-tube. Ces canaux de dissipation de la chaleur sont importants et dominent la dissipation thermique du dispositif. Un second canal de dissipation possible est la radiation thermique qui tend à diminuer l'énergie interne du corps, un moyen toutefois moins efficace pour dissiper la chaleur que les canaux non radiatifs. Il est important de noter que lorsque les canaux de dissipation seront suffisamment efficaces pour drainer l'énergie injectée dans le système, la température du système est maintenue relativement basse. Par contre, nous croyons que lorsque des canaux de thermalisation non radiatifs sont fortement diminués (un film de nanotubes de carbone suspendu par exemple), les températures des phonons augmentent et la radiation thermique s'en trouve fortement augmentée. Ainsi, le design des

canaux de thermalisation du dispositif est important pour maximiser le flux de photons émis.

En plus de chauffer les populations de phonons, les porteurs chauds injectés (électrons et/ou trous) peuvent aussi générer, dans certaines circonstances, l'émission de photons par électroluminescence via les différents mécanismes présentés aux sections 1.4.1 et 1.4.2, soit l'électroluminescence par injection, l'électroluminescence par impact ou à haut champ. Dans ce contexte, l'émission de photons peut avoir deux origines possibles, la radiation thermique et l'électroluminescence. Le montage expérimental mis au point dans le cadre de cette thèse permet de mesurer les spectres d'émission des photons émis par de tels dispositifs.

Finalement, comme la tension appliquée aux bornes du dispositif est continue, le système tend à atteindre un régime permanent au bout d'un certain temps de sorte que les températures associées aux différentes populations d'excitation sont constantes. Lorsque ce régime est atteint, nous faisons l'hypothèse que la température des électrons ( $T_e$ ), les températures des phonons ( $T_{op}$  et  $T_{ac}$ ) et la température des photons émis ( $T_\nu$ ), s'équilibrent à une température commune  $T$ . Cette condition d'équilibre est nécessaire pour pouvoir appliquer adéquatement la loi de Planck.

## 1.5 Revue de littérature antérieure à la thèse : Émission de lumière des nanotubes de carbone

Au commencement de la thèse, l'émission de lumière excitée électriquement à partir de transistors à base d'un nanotube de carbone venait tout juste d'être observée par *Misewich et al.* pour la première fois.[12] La figure 1.14 présente la première image infrarouge d'un transistor à base de nanotubes de carbone excités électriquement tirée de ces travaux. L'émission fut originellement interprétée dans un contexte d'électroluminescence par injection. Dans ce contexte, l'émission résulte de la recombinaison radiative d'excitons générés suite à l'injection simultanée d'électrons à partir d'une électrode et de trous à partir de l'autre électrode. La présence de barrières Schottky aux interfaces nanotube/électrode permet l'injection de charges par effet tunnel activé thermiquement. Tel que discuté dans la section 1.3, ce type d'émission n'est observable qu'à partir de transistors ambipolaires et l'intensité est théoriquement optimale pour  $V_g = V_d/2$ .<sup>7</sup> Ces travaux ont aussi montré que la lumière émise était polarisée linéairement le long de l'axe défini par le nanotube de carbone.

Par la suite, le même groupe a publié les premiers spectres d'émission de lumière de transistors à base de nanotube de carbone excité électriquement.[60] Ces spectres sont présentés sur la figure 1.15. Ils ont été obtenus en mesurant successivement l'intensité lumineuse de la source de lumière à l'aide de plusieurs filtres monochromatiques. Cette figure présente trois spectres ; deux obtenus sur des nanotubes de carbone relativement courts ( $\sim 500$  nm) et l'autre à partir d'un long nanotube de carbone ( $\sim 50$   $\mu$ m). Dans tous les cas, les spectres mesurés ont la forme d'une résonance bien que la largeur et l'énergie du maximum varient d'un dispositif à l'autre. L'interprétation proposée pour expliquer la forme de ces spectres suggère que la largeur du spectre est directement reliée au degré de relaxation des porteurs de charges. Plus spécifiquement, les spectres larges ( $\sim 150$  meV) mesurés sur les CNFETs courts, sont un indicateur qu'il y a des porteurs chauds qui contribuent à la recombinaison électron-trou. En effet, il est proposé que les porteurs sont complètement thermalisés par les phonons optiques mais seulement partiellement thermalisés par les phonons acoustiques. À l'opposé, le spectre étroit ( $\sim 75$  meV) mesuré sur le CNFET long suggère qu'il y a une bonne thermalisation des porteurs par les phonons optiques et acoustiques. La position du maximum est reliée au diamètre du nanotube sachant qu'un nanotube de petit diamètre a une bande interdite plus importante qu'un nanotube de plus grand diamètre.

---

7. La présence de charges à la surface de l'oxyde générant l'effet d'hystérésis sur la caractéristique  $I_d - V_g$  peut décaler cette combinaison théorique optimale vers d'autres valeurs de  $V_d$  et de  $V_g$ .

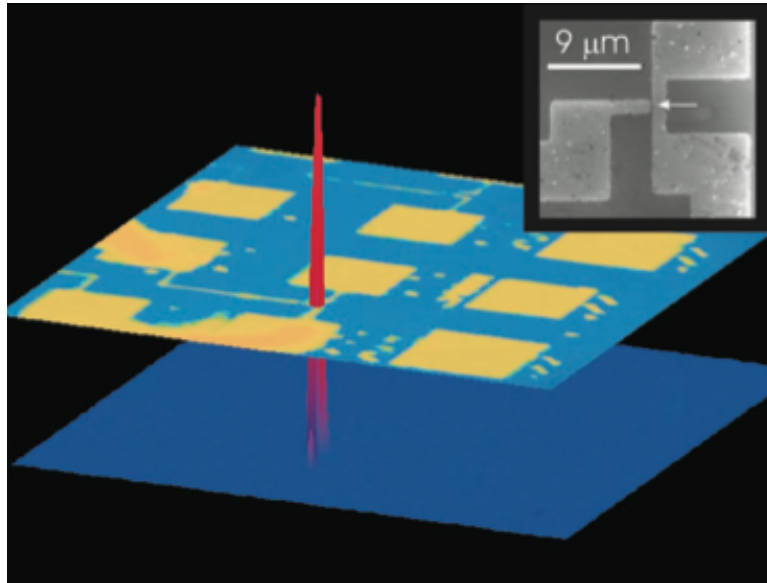


Figure 1.14 Image optique d'un transistor à effet de champ ambipolaire à base de nanotube de carbone sous tension détectée avec une caméra infrarouge. Le plan supérieur est une image infrarouge du transistor sans tension appliquée. Sur ce plan, les plots de contact ainsi que les lignes de contacts qui relient les plots aux nanotubes sont montrés en jaune. Le plan inférieur est une image infrarouge de l'émission mesurée dans des conditions simultanées d'injection d' $e^-$  et de  $h^+$ . L'émission est localisée à la position où se trouve le nanotube de carbone. L'encadré présente une image obtenue par microscopie électronique qui montre la structure du dispositif dans la région où se trouve le nanotube de carbone. Tiré de [12].

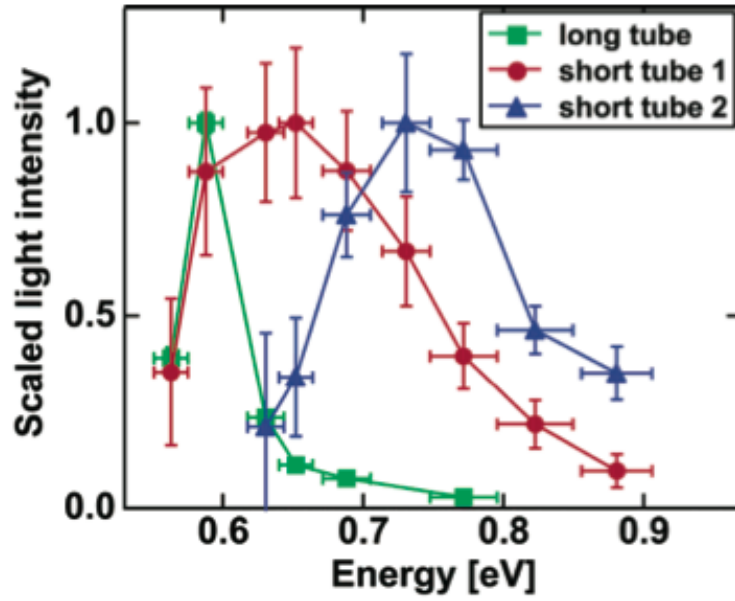


Figure 1.15 Spectres d'émission de trois transistors à base de nanotube de carbone : *Carrés verts* correspond à un nanotube de 50  $\mu\text{m}$  de long, *Cercles rouges* et *Triangles bleus* correspondent à des nanotubes courts de  $\sim 500$  nm de long. *Carrés verts* (CVD),  $V_d = -20\text{V}$ ,  $V_g = -10\text{V}$ ,  $I_d = -3.5\mu\text{A}$ ; *Cercles rouges* (ablation laser),  $V_d = 5\text{V}$ ,  $V_g = 2.5\text{V}$ ,  $I_d = 5\mu\text{A}$ ; *Triangles bleus* (ablation laser),  $V_d = -11\text{V}$ ,  $V_g = -5.5\text{V}$ ,  $I_d = 900\text{nA}$ . Tiré de [60].

## 1.6 Objectifs de recherche

Cette thèse a pour objectif principal d'explorer et de mieux comprendre les différents mécanismes donnant lieu à l'émission de lumière dans les dispositifs à base de nanotubes de carbone excités électriquement. De tels dispositifs pourraient s'avérer utiles pour des applications spécifiques nécessitant une source de lumière nanoscopique. Pour clarifier les mécanismes à l'origine de l'émission de lumière dans les nanotubes de carbone, la démarche préconisée dans le cadre de cette thèse consiste, dans un premier temps, à concevoir, fabriquer et mesurer deux types de dispositifs : un premier avec une faible dissipation de chaleur et un second avec une dissipation de la chaleur importante. Les spectres d'émission obtenus à partir de ces deux types de dispositifs constitueront les spectres de références fiables associés à l'émission thermique d'une part et à l'électroluminescence d'autre part. Il sera alors possible de réaliser une étude comparative entre les spectres de référence et des spectres mesurés sur des dispositifs à base de nanotubes de carbone individuels. Cette comparaison permet de déterminer si l'émission de lumière du dispositif individuel découle de l'émission thermique, de l'électroluminescence ou encore, d'un mélange des deux. Actuellement, on peut constater une certaine confusion dans la littérature pour expliquer l'origine de l'émission de lumière dans les CNFETs.

Le type de dispositif conçu pour déterminer la signature spectrale purement thermique est constitué d'un film de nanotubes de carbone suspendus de dimensions macroscopiques connectés à deux électrodes métalliques. L'absence de contact entre le film et le substrat limite fortement la thermalisation du film, ce qui permet au canal d'atteindre des températures élevées lorsque le film est mis sous tension. Ces températures élevées ainsi que des trajectoires électriques purement métalliques favorisent l'émission thermique au détriment de l'électroluminescence pour ce type de dispositifs. Les objectifs spécifiques propres à l'étude de ce type de dispositifs sont :

1. Identifier la signature spectrale propre à l'émission thermique des nanotubes ;
2. Estimer la température du film lorsqu'une tension est appliquée ;

Le deuxième type de dispositifs fabriqués dans le but de déterminer la signature spectrale associée à l'électroluminescence est un transistor dont le canal est un réseau de nanotubes de carbone. Ce réseau est composé d'une submonocouche de nanotubes de carbone connectés les uns aux autres et ayant une densité de tubes supérieure au seuil de percolation. La forte thermalisation non radiative du réseau, due à la présence du substrat et à la présence des nombreuses jonctions nanotubes-nanotubes, a pour effet de limiter l'augmentation de la température du canal lorsque le transistor est sous tension. Ainsi, l'émission de lumière par électroluminescence sera favorisée au détriment de l'émission thermique dans ce type de dispositifs. Les objectifs spécifiques lors de l'étude de ce type de dispositifs à base de réseaux

de nanotubes sont :

1. Identifier la signature spectrale propre à l'électroluminescence des nanotubes ;
2. Identifier la population des nanotubes de carbone du réseau qui contribue à l'émission thermique ;

Finalement, nous avons fabriqué des transistors à base de nanotubes de carbone individuels similaires à ceux fabriqués par *Misewich et al.* Les spectres d'émission lumineuse en fonction du courant traversant le nanotube de carbone ont été mesurés sur plusieurs transistors constitués de différentes sources de nanotubes de carbone. Les objectifs spécifiques à ce type de dispositifs sont :

1. Comparer les spectres d'émission mesurés sur les nanotubes individuels dans différentes atmosphères (air, vide, argon) avec les spectres de références propres à l'électroluminescence et l'émission thermique pour déterminer quel mécanisme domine l'émission de lumière dans ces dispositifs ;
2. Étudier l'énergie des spectres d'émission en fonction du diamètre des nanotubes de carbone.

## 1.7 Plan de la thèse

Ce chapitre d'introduction regroupe les concepts théoriques de base essentiels pour comprendre l'émission de lumière dans les nanotubes de carbone excités électriquement, la revue de la littérature disponible au commencement du projet ainsi que les objectifs généraux et spécifiques de la thèse. Le second chapitre présente la méthodologie sous deux volets : la fabrication d'échantillons ainsi que la description du montage expérimental et des différentes procédures de calibration. Les trois chapitres suivants aborderont respectivement la caractérisation spectrale de l'émission lumineuse excitée électriquement de trois types de dispositifs distincts : les dispositifs composés de films suspendus, les transistors à base de réseaux de nanotubes et les transistors à base de tubes individuels déposés sur un substrat. Dans le chapitre de conclusion, une synthèse des travaux sera réalisée, suivie d'une discussion basée sur l'ensemble des résultats mesurés sur les différents types de dispositifs. Cette discussion sera axée sur les conclusions générales à tirer des mécanismes d'émission de lumière dans les dispositifs à base de nanotubes de carbone. Finalement, des perspectives sur d'éventuels travaux futurs seront présentées pour clôturer cette thèse.

## CHAPITRE 2

### MÉTHODOLOGIE

La première section de ce chapitre a pour but d'introduire la procédure de fabrication de transistors à base de nanotubes de carbone qui a été développée dans les laboratoires du groupe de Richard Martel, professeur de chimie à l'Université de Montréal. Un survol des principales étapes de fabrication des dispositifs sera présenté.

Le montage expérimental conçu dans le cadre de cette thèse pour mesurer l'émission infrarouge de sources nanoscopiques sous tension sera décrit dans la seconde partie de ce chapitre. Plus particulièrement, le fonctionnement du Spectromètre Infrarouge de MONT-réal (SIMON), les différentes variantes du montage élaborées, la procédure d'extraction des spectres, la calibration spectrale, ainsi qu'une discussion sur les différentes incertitudes inhérentes à la technique de prise de données seront présentés. Finalement, une description de la contribution originale de l'auteur au sein de ce projet de recherche terminera ce chapitre.

#### 2.1 Technique de fabrication des échantillons

##### 2.1.1 Sources de nanotubes de carbone

Quatre sources de nanotubes ont été utilisées pour la fabrication des transistors à base de nanotubes de carbone individuels et/ou de réseaux : des nanotubes synthétisés par un processus de vaporisation à deux lasers (VL) [67], des nanotubes fabriqués par une méthode de déposition en phase vapeur utilisant un processus à haute pression (HiPco) [68], des NTCs synthétisés par une méthode de déposition en phase vapeur utilisant des catalyseurs de cobalt et de molybdène (CoMoCAT) [69] et des nanotubes à doubles parois (DWNT) fabriqués par déposition en phase vapeur avec catalyseurs.<sup>1</sup>[70] Ces quatre sources ont été choisies basées sur le fait qu'elles ont des distributions en diamètre différentes les unes des autres : 1.1-1.5 nm pour les nanotubes VL [67], 0.8-1.2 nm pour les nanotubes HiPco [71] et 0.7-1.4 nm pour les nanotubes CoMoCAT [72]. Pour les DWNT, les distributions en diamètre sont respectivement de 0.5-2.5 nm et 1.2-3.2 nm pour les nanotubes internes et externes.[70] Cette dernière source de nanotubes est enrichie en DWNT (77%), mais contient aussi des SWNT (18%) et des NTCs triple-parois (5%). En plus de permettre d'étudier l'effet de la distribution

---

1. Les NTCs VL proviennent du groupe de Benoit Simard de l'Institut Steacie des sciences moléculaires de CNRC (Conseil National de la recherche du Canada). Les NTCs HiPco ont été achetés de Carbon Nanotechnologies Inc. (Purified Research Grade). Les NTCs CoMoCAT ont été fournis par Daniel Resasco de University of Oklahoma, tandis que les NTCs DWNT proviennent du groupe de Emmanuel Flahaut de l'Université Paul Sabatier, Toulouse.



en diamètre, mesurer des dispositifs conçus à partir de différentes sources permet aussi de démontrer l'universalité des résultats. Les distributions en diamètre des différentes sources utilisées sont présentées sur la figure 2.1.

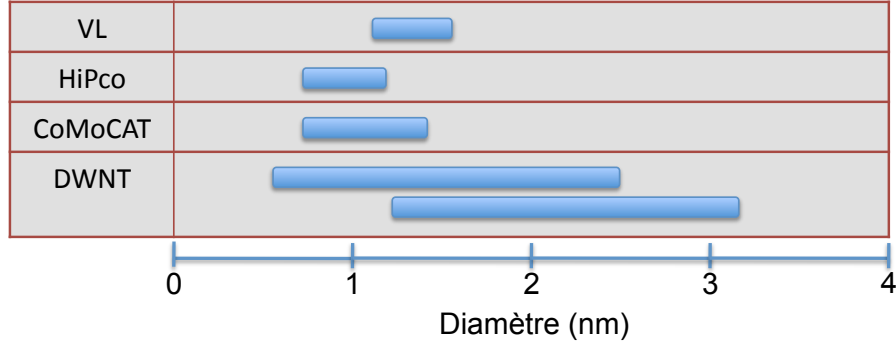


Figure 2.1 Tableau regroupant les distributions en diamètre de différentes sources de nanotubes de carbone utilisées dans le cadre de cette thèse : VL, HiPco, CoMoCAT et DWNT. Pour la source DWNT, la bande supérieure représente la distribution en diamètre des nanotubes internes tandis que la bande du bas correspond à la distribution en diamètre des nanotubes externes.

L'allure du spectre d'absorption pour une source de NTCs donnée est représentative de la distribution en diamètre des NTCs composant cette source. Il en est ainsi, car les niveaux excitoniques qui contribuent à l'absorption ont une énergie qui dépend du diamètre tel que discuté à la section 1.2. Le spectre d'absorption d'un ensemble de nanotubes est donc, en négligeant les interactions entre tubes, la superposition des spectres d'absorption des nanotubes individuels constituant la source.[73–75] La figure 2.2 présente le spectre d'absorption caractéristique de chacune des sources utilisées pour la fabrication des dispositifs : VL, CoMoCAT, HiPco et DWNT. Les zones d'absorption associées aux bandes d'énergie de la première ( $E_{11}^S$ ) et de la deuxième transition excitonique ( $E_{22}^S$ ) de nanotubes semi-conducteurs sont indiquées sur cette figure. Pour chacune des sources, ces spectres ont été mesurés sur des films de nanotubes déposés sur une lame de verre. L'absence de structures fines dans les spectres d'absorption indique que les solutions de NTCs sont constituées de petits fagots plutôt que de nanotubes individuels.[74, 75]

Il est intéressant de constater que les bandes associées aux premières transitions excitoniques pour la source VL,  $E_{11}^S$  et  $E_{22}^S$ , sont relativement étroites à cause que la distribution en diamètre associée à cette source est étroite. À l'opposé, la  $E_{11}^S$  des CoMoCAT est étendue en énergie et absorbe aussi à des énergies plus élevées. Ceci s'explique par le fait que cette source est composée de NTCs de plus faibles diamètres en plus d'être caractérisée par une distribution en diamètre assez large. Un maximum est observé autour de 1.2 eV correspondant à l'absorption des nanotubes (6,5) et (7,5). Il a été démontré que cette source présente

une importante sélectivité pour ces chiralités lors de la croissance. En effet, ces chiralités spécifiques composent plus de 50% des NTCs semi-conducteurs de cette source.[76] Pour sa part, la source HiPco est aussi composée de petits tubes, mais la proportion correspondant à chacune des chiralités est bien différente de celle associée aux CoMoCAT, comme le suggère la différence de forme entre les deux spectres d'absorption. Telle qu'attendue, la source contenant les nanotubes ayant les plus gros diamètres, c'est-à-dire la source composée de DWNTs, est associée au spectre d'absorption caractérisée par la bande  $E_{11}^S$  de plus basse énergie. La largeur à mi-hauteur de la  $E_{11}^S$  est assez faible pour cette source, et ce, même si la distribution en diamètre est grande. Il en est ainsi car la variation du gap est moins forte pour les gros diamètres que pour les plus petits (voir figure 1.4). Il est à noter que bien que le spectre d'absorption soit vraisemblablement dominé par l'absorption des DWNTs, cette source contient aussi 18% de SWNTs et 5% de NTCs triple-parois dont les contributions ne peuvent pas être dissociées de celles des DWNTs dans le spectre d'absorption.

### 2.1.2 Préparation des suspensions

Le dépôt des nanotubes de carbone est réalisé en versant, goutte à goutte, une suspension de NTCs sur un substrat ou encore en recouvrant complètement la surface du substrat avec une suspension à base de NTCs. Pour cette raison, la fabrication de suspensions stables de nanotubes de carbone est une étape cruciale pour la fabrication de transistors à base de nanotubes de carbone. Plusieurs éléments sont à considérer lors de la fabrication de ces suspensions. Par exemple, la quantité d'impuretés dans la source de NTCs (catalyseurs métalliques et carbone amorphe) doit être minimale pour pouvoir étudier les propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone. La stabilité de la suspension est aussi un facteur à considérer afin d'assurer la reproductibilité des caractéristiques des dispositifs d'un échantillon à l'autre. Un effort considérable a été investi au cours de cette thèse pour fabriquer des suspensions stables sachant que les NTCs ont une faible solubilité dans les solvants organiques.[77] Il en est ainsi à cause de la forte affinité des nanotubes les uns avec les autres.[78] Ces interactions entre nanotubes dans la suspension favorisent la formation de fagots au détriment de nanotubes individuels et mènent éventuellement à la précipitation des NTCs. Ceci limite donc fortement la stabilité des suspensions à base de nanotube de carbone.

Préalablement à l'étape de mise en solution des nanotubes de carbone, une étape de purification est réalisée pour diminuer la présence d'impuretés dans la solution.[79, 80] Les nanotubes bruts VL, HiPco et CoMoCAT ont tous subi la même procédure de purification et de mise en suspension. La procédure de purification développée dans nos laboratoires est inspirée de celle de Liu *et al.*[80] La première étape de la purification consiste en un reflux à l'acide nitrique (15% volumique, 4h) pour enlever les résidus de carbone amorphe dans

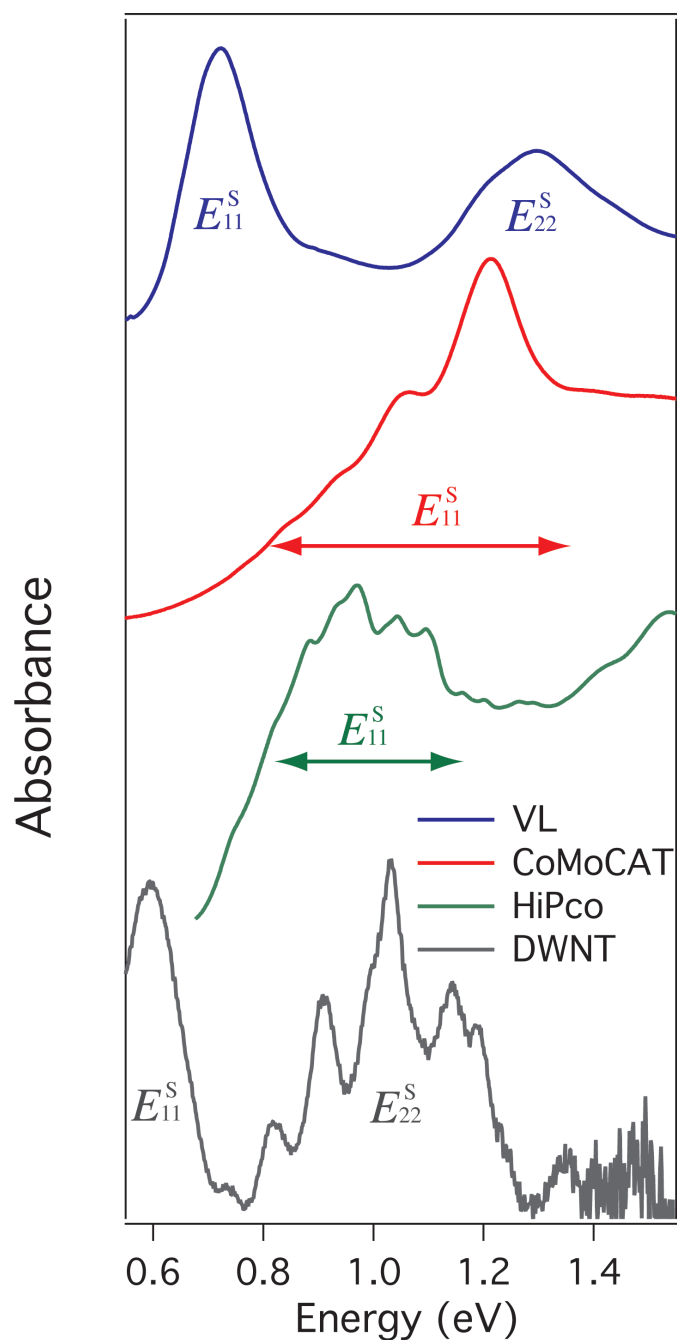


Figure 2.2 Spectres d'absorption dans le proche infrarouge de différentes sources de nanotubes de carbone : VL, CoMoCAT, HiPco et DWNT. Ces spectres ont été obtenus à partir de films de NTCs déposés sur une lame de verre. Un fond résiduel a été soustrait pour la source composée de DWNTs dans le but de mettre en évidence les bandes d'absorption. L'absorbance est en fait tirée de la transmittance du film et assume une faible réflectivité.

la source. La suspension est ensuite filtrée (filtre de polytetrafluoroethylene (PTFE), pores de  $1\mu m$ ) pour récupérer les NTCs purifiés. Finalement, un second reflux à l'eau ultrapure (système Millipore Milli-Q, filtre de PTFE, pores de  $1\mu m$ ) pendant 2h pour des fins de rinçage est réalisé. Une fraction seulement de la poudre de nanotubes brute est récupérée suite au second reflux, car une quantité importante d'impuretés a été détruite par oxydation lors du processus de purification. Pour les sources VL, HiPco et CoMoCAT, les NTCs purifiés sont ensuite dispersés dans la diméthylformamide (DMF), un solvant organique permettant de générer des dispersions de nanotubes de carbone qui demeurent stables pendant plusieurs mois, voire plusieurs années. Ces solutions furent ensuite centrifugées (1h, 5000 g) et soniquées dans un bain ultrason pendant 1h (45W, Crest Tru-Sweep<sup>TM</sup> 275) pour diminuer le nombre et le diamètre des fagots dans la solution. Par contre, l'étape de sonication a aussi pour effet, en plus d'individualiser les fagots, de diminuer leur longueur moyenne dans la solution. Pour sa part, la centrifugation favorise la précipitation des gros fagots de NTCs et des impuretés restantes. Sachant que l'on désire des suspensions composées de nanotubes ayant une longueur supérieure au micron pour la fabrication de nos dispositifs, des paramètres correspondant à une sonication relativement douce furent sélectionnés.

Aucune purification n'a été réalisée sur les NTCs DWNTs et la procédure de mise en suspension diffère également des autres sources. Les NTCs DWNTs ont été dispersés par sonication dans du dichloroethane (DCE). Ensuite, la suspension résultante est laissée pour décantation durant 2 semaines.

### 2.1.3 Fonctionnalisation du substrat

Dans le but de fabriquer des transistors, les nanotubes de carbone sont déposés sur un substrat de silicium fortement dopé n recouvert d'une couche d'oxyde thermique de 100 nm d'épaisseur. L'adhésion des nanotubes sur ce type d'oxyde est fortement augmentée lorsque la surface est fonctionnalisée par une exposition aux vapeurs de 1,2-aminopropyltriéthoxysilane (APTS, 99% pure Aldrich). La procédure de fonctionnalisation utilisée pour la fabrication de nos transistors a été principalement implantée et optimisée dans nos laboratoires par Stéphane Auvray dans le cadre de ses études postdoctorales.[81–83] Préalablement au dépôt d'APTS, le substrat est immergé dans une solution Piranha ( $H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$ , 20 min), un mélange très réactif qui nettoie la surface de l'échantillon. Ce traitement préliminaire a aussi pour effet de rendre la surface hydrophile à cause de la présence des groupements OH- qui s'accrochent à la surface du substrat au cours de l'oxydation par le Piranha. Il a été observé que la présence de ce groupement OH- est essentielle pour que les molécules d'APTS adhèrent sur l'oxyde de silicium.

Suite au traitement Piranha, les échantillons sont immergés successivement dans trois

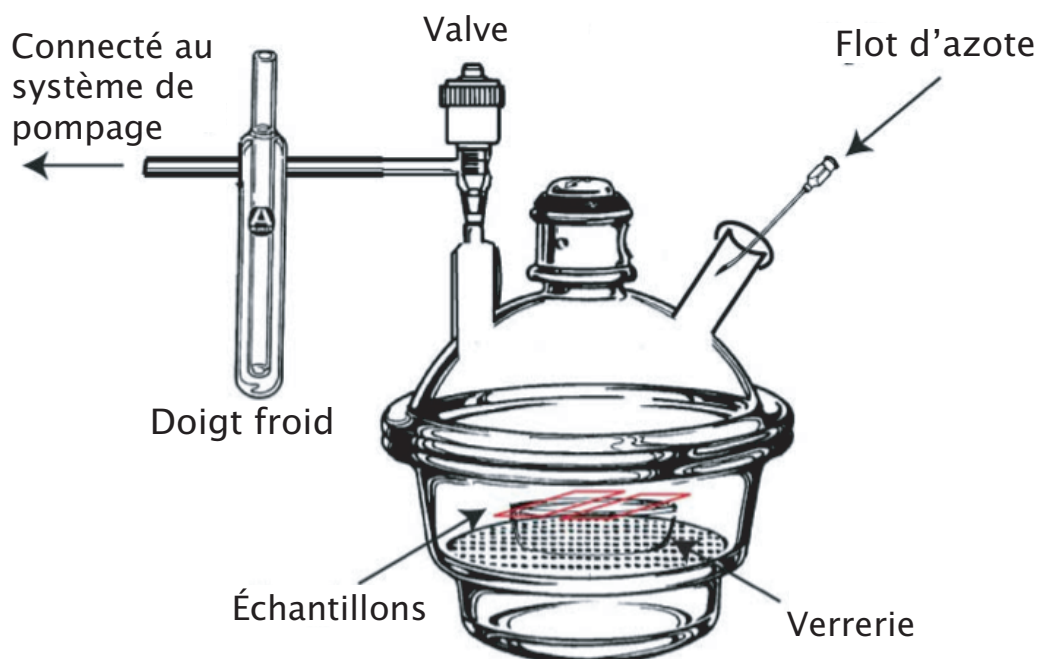


Figure 2.3 Schéma du montage de dépôt d'aminosilane en phase vapeur servant à fonctionnaliser le substrat. Tiré de [17].

bains d'eau distillée aux fins de rinçage. Un à un, les échantillons sont ensuite séchés en utilisant un jet d'azote et sont immédiatement introduits dans l'enceinte où a lieu le dépôt d'APTS en phase vapeur. La figure 2.3 illustre le montage utilisé pour faire ce dépôt. Le traitement induit par le piranha à la surface de l'échantillon n'est pas stable à l'air, il est donc nécessaire de faire le dépôt d'APTS en phase vapeur immédiatement après le séchage des échantillons. Les échantillons sont ensuite déposés sur le pourtour du récipient en verre situé à l'intérieur de l'enceinte comme montré sur la figure 2.3. Avant de refermer l'enceinte, 1 ml d'APTS en phase liquide est introduit dans le récipient. L'enceinte est finalement refermée et un vide primaire y est généré en pompant durant une minute à l'aide d'un système de pompage. La chambre de dépôt est ensuite isolée du système de pompage en fermant la valve située entre l'enceinte et le système de pompage. Le vide est alors maintenu pendant 30 secondes pour permettre à la vapeur d'APTS de se déposer sur le substrat. Finalement, la chambre est remise à l'atmosphère à l'aide d'un jet d'azote ou directement en insérant de l'air dans une des embouchures de l'enceinte. Dans le but de densifier le dépôt, les échantillons sont ensuite immédiatement transportés dans une étuve maintenue à une température de 120 °C pendant 20 minutes. Il est à noter que cette procédure de fonctionnalisation est spécifique au solvant et au substrat, ce qui veut dire que, à priori, elle ne fonctionne que pour les dépôts de nanotubes de carbone sur un oxyde de silicium à partir d'une suspension de NTCs dans

le DMF.

#### 2.1.4 Dépôt des nanotubes de carbone sur substrat

Deux techniques de dépôt de NTCs sur substrat fonctionnalisés ont été développées au sein de nos laboratoires. La première permet le dépôt de nanotubes aléatoires et uniformément distribués sur toute la surface d'un échantillon ( $>10 \text{ cm}^2$ ) et la seconde permet le dépôt de nanotubes alignés dans une direction préférentielle. Ainsi, en fonction de la disposition des nanotubes de carbone désirée sur le substrat (aléatoire ou alignée), la marche à suivre pour faire le dépôt diffère.

Le dépôt de tubes aléatoires se fait en recouvrant complètement toute la surface de l'échantillon fonctionnalisé avec une suspension de nanotubes pendant 10 minutes. L'échantillon est par la suite séché par rotation sur une tournette (3000 rpm). Pour aider au rinçage et au séchage, quelques gouttes ( $15 \mu\text{L/goutte}$ ) de dichloroethane (DCE) sont déposées sur le substrat en rotation à l'aide d'une micropipette. La figure 2.4a présente une image mesurée par microscopie à force atomique (AFM) d'un dépôt de nanotubes aléatoires réalisé par cette méthode. Un tel réseau est composé d'une submonocouche de nanotubes de carbone connectés les uns aux autres sans direction préférentielle.

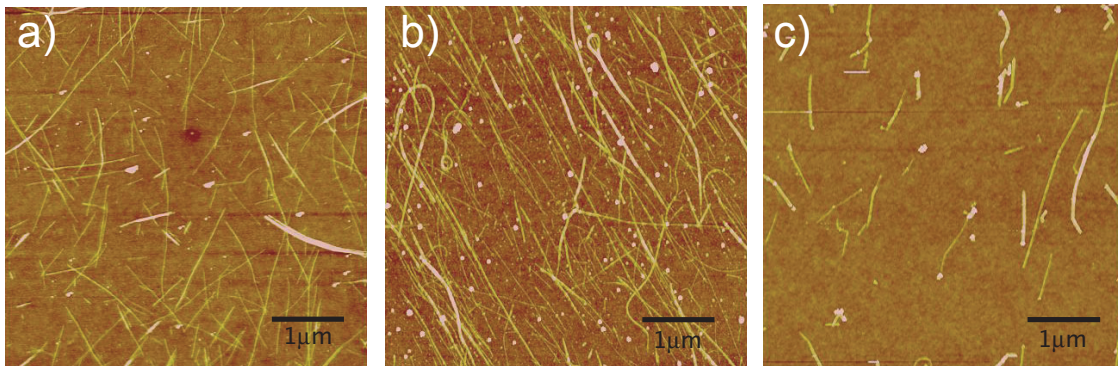


Figure 2.4 Images obtenues par microscopie à force atomique de différents dépôts de nanotubes de carbone : a) un dépôt de nanotubes de carbone aléatoires b) un dépôt dense de nanotubes alignés et c) d'un dépôt dilué de nanotubes alignés.

La fabrication de réseaux alignés requiert une procédure de déposition différente de celle utilisée pour la fabrication de réseaux aléatoires. Au lieu de déposer les nanotubes sur un substrat immobile, la suspension de nanotubes est déposée, goutte à goutte, sur un échantillon fonctionnalisé en rotation. Pour aider à l'alignement des nanotubes dans une direction préférentielle, que nous appelons l'étape de *peignage*, une goutte de dichloroethane (DCE) est déposée quasi immédiatement après chacune des gouttes de suspension de NTCs. La figure 2.5 schématise cette technique de déposition. Les nanotubes déposés par cette méthode sont

préférentiellement distribués radialement par rapport au point de contact entre la goutte et le substrat, ce qui a pour conséquence de générer un dépôt ayant une densité non uniforme sur la surface de l'échantillon. Un mécanisme a été proposé par C. Aguirre pour expliquer le haut degré d'alignement de ces dépôts.[17] Les figures 2.4b et 2.4c présentent deux images AFM de tels réseaux composés de nanotubes de carbone alignés.

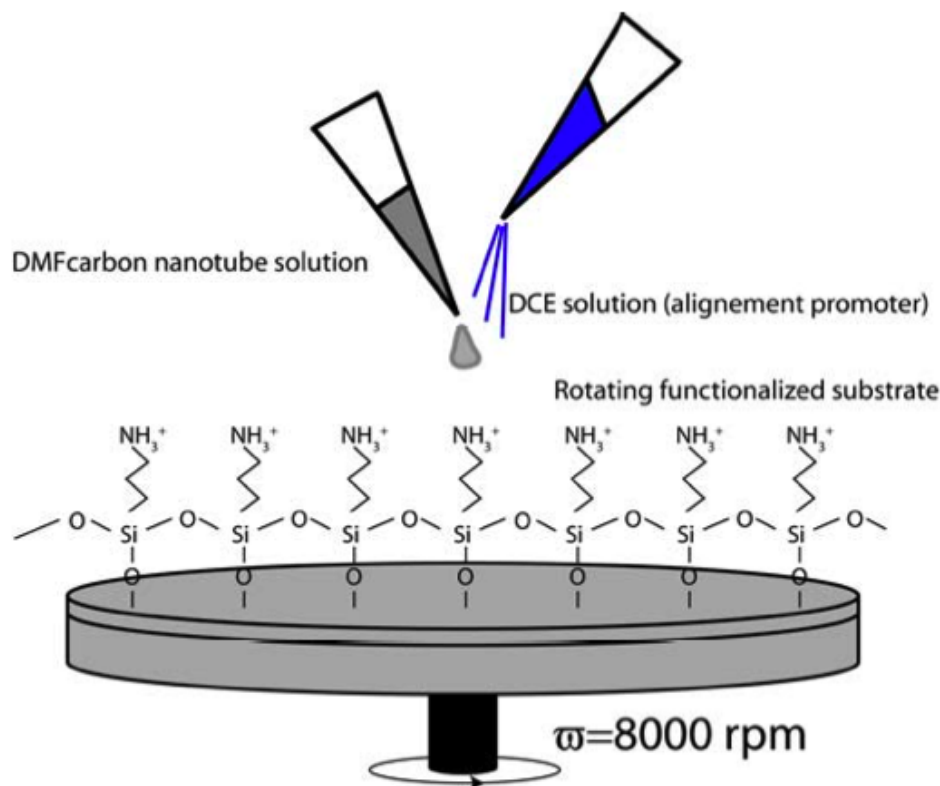


Figure 2.5 Schéma de la technique de déposition de nanotubes alignés : les nanotubes sont déposés goutte par goutte sur un substrat en rotation sur lequel un dépôt d'une monocouche d'APTS a préalablement été réalisé. Tiré de [17].

Pour les DWNTs, le surnageant récolté suite à la décantation de la suspension est déposé, goutte à goutte, par la méthode de la tournette (*spin-coating*) sur un substrat de  $Si/SiO_2$  ayant préalablement subi un nettoyage RCA. Suite au dépôt, le substrat est nettoyé à l'acétone pendant 1 min dans un bain ultrason à faible puissance dans le but d'enlever les résidus de carbone amorphe et les gros fagots de nanotubes de carbone qui se sont déposés sur la surface de l'oxyde. L'échantillon est ensuite séché à l'aide d'un jet d'azote.

### 2.1.5 Caractérisation des dépôts

Comme les suspensions de nanotubes de carbone à base de DMF sont très stables, la densité des dépôts est reproductible d'un dépôt à l'autre lorsque les paramètres de déposition

sont les mêmes. Pour le dépôt de réseaux aléatoires, des résultats préliminaires indiquent que la densité de nanotubes déposés dépend faiblement de la concentration de nanotubes dans la suspension. Ainsi, il existe une densité de NTCs maximale qui correspond à la densité de saturation de la surface. Il a aussi été observé que la saturation de la surface est atteinte assez rapidement. Ainsi, augmenter le temps de déposition au-delà de 10 minutes n'augmente plus la densité du dépôt, car la saturation est généralement atteinte. À l'inverse, en variant le nombre de gouttes déposées et/ou la concentration de la suspension lors du dépôt de nanotubes alignés, il est possible d'avoir un certain contrôle sur la densité des dépôts en deça de la saturation.[17]

Les étapes de fabrication de transistors à base de nanotubes individuels et de réseaux de nanotubes alignés sont sensiblement les mêmes. Les différences majeures entre les deux types de dispositifs sont la densité du dépôt sur la surface de l'échantillon et les motifs de lithographie. Si la densité du dépôt est suffisante pour former un réseau dans lequel les nanotubes sont connectés les uns aux autres sur une distance supérieure à la distance entre les électrodes, le seuil de percolation est atteint et le transport dans ce type de dispositif sera en régime percolatif. Dépendamment de la densité du dépôt, le réseau aura un comportement semi-conducteur (faible densité) ou métallique (forte densité). Par contre, la fabrication de transistors dont le canal est constitué d'un nanotube individuel nécessite des dépôts caractérisés par une très faible densité, c'est-à-dire un dépôt composé de nanotubes isolés les uns des autres, comme montré sur la figure 2.4c. Ainsi, le contrôle de la densité du dépôt est donc un paramètre important. Par exemple, un dépôt réalisé dans le but de fabriquer des transistors individuels qui ne serait pas suffisamment dilué augmenterait la proportion de transistors dont le canal serait constitué de plus d'un nanotube. À l'inverse, un dépôt trop dilué résulterait en un nombre très faible de transistors fonctionnels. La direction et le degré d'alignement sont aussi des paramètres qui peuvent grandement aider à augmenter la proportion de dispositifs fonctionnels.

Pour pouvoir réaliser un dépôt ayant la densité désirée, il faut préalablement faire une calibration de la solution. La méthode de calibration utilisée dans le cadre de cette thèse est simple. Elle consiste préalablement à faire de premiers dépôts d'un nombre de gouttes quelconque de la suspension non calibrée. Ces dépôts de références sont ensuite imagés par AFM ou par microscopie électronique à balayage (SEM) dans le but de déterminer la densité de nanotubes. Par exemple, la figure 2.6 montre les images AFM pour des dépôts correspondant à différents nombres de gouttes (1,2,3 et 4 gouttes). Cette figure démontre que la densité de nanotubes sur le substrat lors des dépôts de réseaux alignés varie linéairement en fonction de la quantité de nanotubes déposés en deça de la saturation.[17] Ainsi, un dépôt caractérisé par une densité voulue quelconque peut aisément être fabriqué à partir d'une solution calibrée. Par contre, de façon similaire aux dépôts de nanotubes aléatoires, la densité de nanotubes



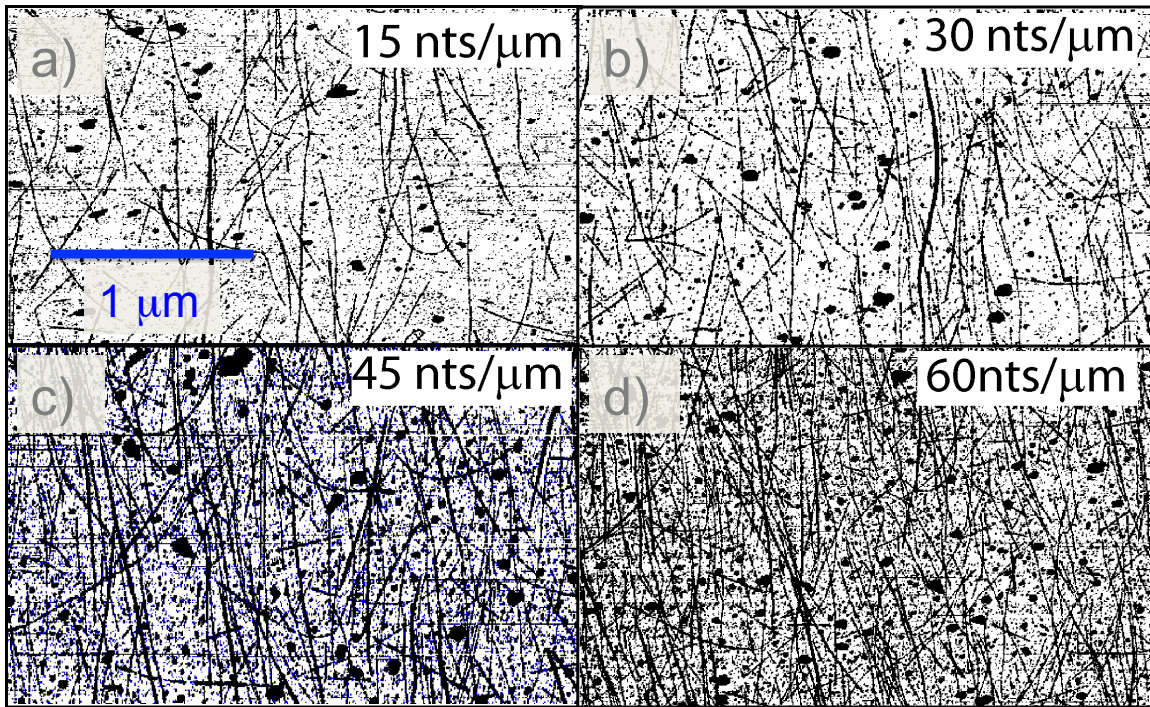


Figure 2.6 Images AFM et la densité associée du dépôt de NTCs correspondant à : (a) 1 goutte (b) 2 gouttes (c) 3 gouttes et (d) 4 gouttes de suspension composée de NTCs VL. Tiré de [17].

tend à saturer lorsque la surface fonctionnalisée n'est plus suffisante pour accrocher plus de nanotubes à la surface.

### 2.1.6 Étapes de lithographie optique

La lithographie optique permet de définir les contacts métalliques nécessaires à connecter électriquement les réseaux et les nanotubes individuels. Les différentes étapes de lithographie ont été réalisées dans les salles propres du laboratoire de microfabrication (LMF) à la Polytechnique de Montréal.

La procédure de photolithographie élaborée pour fabriquer nos transistors requiert le dépôt d'une double couche de résine : la LOR A (MicroChem, couche de 100 nm, 4000 rmp, 30s) et la S1805 (Rohm & Haas Electronic Materials, couche de 500 nm, 4000 rmp, 30s). Le dépôt de la première résine est suivi par un recuit à  $170^{\circ}\text{C}$  pendant 3 minutes tandis que le dépôt de la seconde résine est suivi d'un recuit à  $115^{\circ}\text{C}$  durant 1 min. Cette double couche fut intégrée au processus de lithographie suite à l'observation de hauts flans métalliques en bordure des électrodes lorsqu'une couche unique de résine était déposée. Ce problème récurant s'est résorbé suite à l'utilisation de ces deux résines. Suite au dépôt de résines, les échantillons sont exposés aux rayons UV durant 3.5 s (aligneur de masque Karl Suus MA-4,

5-10  $mW/cm^2$ , longueur d'onde : 365 nm) selon le patron dicté par l'un de nos masques optiques. Différents masques ont été conçus par le groupe de Richard Martel spécialement pour la fabrication de transistors à base de nanotubes de carbone individuel et en réseau. Par la suite, la couche de résine exposée aux rayons UV (résine positive) est développée dans le MF-319 (Rohm & Haas Electronic Materials, 1.5 min) et les échantillons sont finalement rincés à l'eau distillée. Pour la plupart des transistors fabriqués, les électrodes sont constituées d'un dépôt métallique de 1 nm de titane suivi de 20 nm palladium déposé par évaporation e-beam (Edward Auto 306). La couche de titane sert de couche d'accrochage pour le palladium. Ensuite, un lift-off dans le *PG-Remover* (MicroChem, 30min,  $70^\circ C$ ) est réalisé pour enlever la résine suivi d'un rinçage final au PG-Remover, à l'isopropanol et à l'eau. Finalement, dans le but de diminuer la résistance de contact des transistors, les échantillons sont recuits sous vide ( $1 \times 10^{-6}$  mbar) à  $550^\circ C$  durant 1 h.

Pour les dispositifs à base de réseaux de nanotubes de carbone (aléatoires ou alignés), il est souvent préférable de définir un canal de conduction qui correspond à une zone finie du réseau entre les électrodes plutôt que d'avoir un dépôt qui s'étend sur toute la surface de l'échantillon. Il a été observé que lorsque le film couvrait l'ensemble de la surface de l'échantillon, les mesures électriques comportent des effets capacitifs importants possiblement à cause d'effets de charge transitoires des nanotubes métalliques en contact avec les électrodes métalliques. Lorsque ces effets sont importants, ils peuvent être détectés, car ils génèrent un courant de grille apparent. Ainsi, pour éviter ces effets indésirables, une seconde étape de lithographie est effectuée pour déposer de la résine sur une zone définie du réseau correspondant au canal de conduction. Par la suite, l'échantillon est soumis à un plasma d'oxygène pour brûler localement les nanotubes dans les régions non protégées par la résine (Shipley 1813, couche de  $1,500 \mu m$ ). Par contre, cette étape supplémentaire nécessite une seconde étape de lithographie, ce qui complexifie considérablement le processus de fabrication de ce type de dispositifs à base de réseaux. La figure 2.7 présente deux images SEM de dispositifs dont le canal est constitué d'un réseau de nanotubes de carbone. Dans un cas, le réseau s'étend sur toute la surface de l'échantillon et dans l'autre cas, le canal est localisé sur une zone ( $\sim 9 \mu m \times 6 \mu m$ ) par un traitement au plasma d'oxygène.

### 2.1.7 Caractérisation électrique simple des dispositifs

Étant donné que la densité de nanotubes déposés est intentionnellement très diluée pour les transistors à base de nanotubes individuels, seulement une faible proportion des paires d'électrodes comporte réellement un nanotube connecté de l'une à l'autre. Pour déterminer quelles combinaisons d'électrodes sont connectées, la mesure électrique est le moyen le plus rapide pour faire cette identification. Si un nanotube est connecté entre les électrodes,

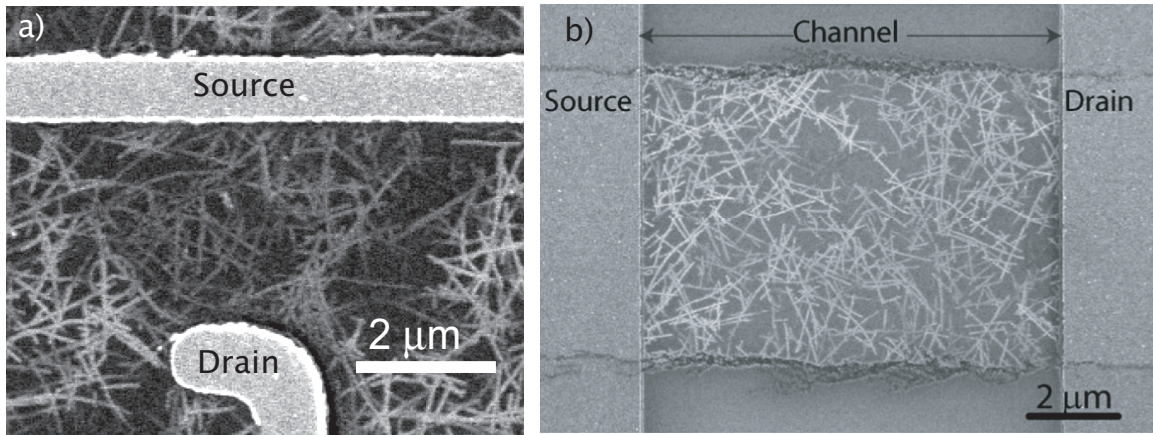


Figure 2.7 Images SEM de transistors à base de réseaux de nanotubes de carbone a) qui s'étend sur toute la surface de l'échantillon b) qui est localisé sur une zone de  $9\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ . [17]

il y aura un courant généré suite à l'application d'une tension entre la source et le drain lorsque le transistor est dans son état *ON*. À l'inverse, l'absence de courant indique qu'aucun nanotube n'est connecté d'une électrode à l'autre. Une station sous pointe standard munie de micromanipulateurs connectés à un analyseur de paramètres à semi-conducteurs (Keithley 4200) permet de mesurer plusieurs centaines de transistors à l'heure par cette méthode. L'intensité du courant peut aussi donner une idée préliminaire de la qualité des contacts électrode/nanotube.

L'étape suivante de caractérisation est l'imagerie par microscopie à force atomique (AFM) ou par microscopie électronique à balayage (SEM) des dispositifs sur lesquels les mesures électriques ont permis de détecter un courant entre la source et le drain. L'obtention d'une image par ces méthodes est relativement longue à obtenir, mais indispensable pour s'assurer de la quantité de nanotubes entre les électrodes. Par contre, l'AFM n'est pas suffisamment précise pour faire la distinction entre un petit fagot comportant quelques nanotubes et un nanotube unique. La figure 2.8 présente des images obtenues par microscopie à force atomique (AFM) de dispositifs dont le canal est composé d'un nanotube individuel (ou petit bundle) fabriqué à partir de différentes sources : VL, DWNT et HiPco.

En plus de permettre d'identifier les paires d'électrodes connectées par un nanotube de carbone, les mesures électriques permettent aussi d'extraire la caractéristique électrique de transfert ( $I_d - V_g$ ) des dispositifs individuels et à base de réseaux. Pour les transistors à base de nanotubes individuels, la caractéristique de transfert permet de déterminer si le canal est

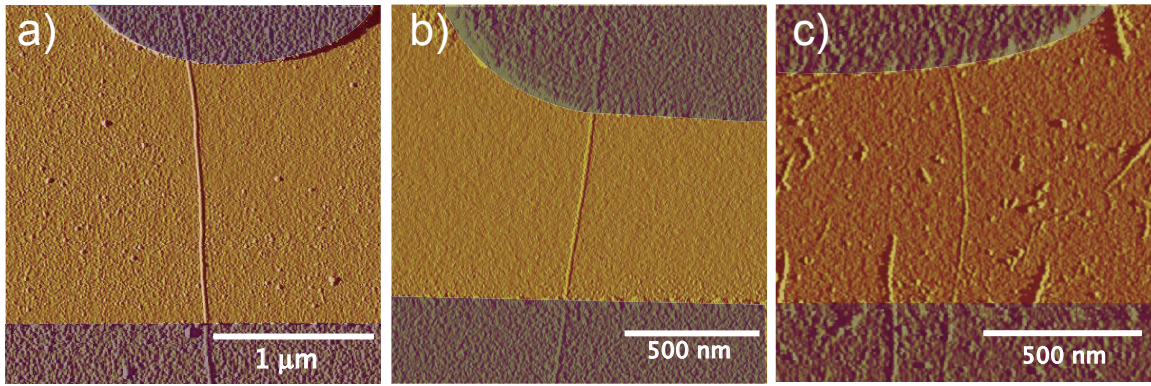


Figure 2.8 Images AFM de transistors à base d'un nanotube de carbone individuel (ou petit fagot) fabriqué à partir de différentes sources de nanotubes : a) ablation laser, b) DWNT et c) HiPco.

constitué d'un nanotube métallique ou semi-conducteur ou encore d'une superposition des deux dans le cas des petits fagots. Pour les réseaux, ces mesures permettent de savoir si la densité est en dessous ou en dessus du seuil de percolation des nanotubes métalliques. De telles mesures électriques sur des dispositifs à base de nanotubes individuels et de réseaux seront respectivement présentées et analysées dans les chapitres 4 et 5.

### 2.1.8 Technique de Pontage (*Wire bonding*)

Les contraintes d'espace et de stabilité font qu'il n'est pas toujours possible de connecter les dispositifs à l'aide de pointes activées par des micromanipulateurs. Dans certains cas, il peut être nécessaire de souder des fils métalliques sur les plots de contact des transistors pour permettre de réaliser des mesures électriques dans un espace compact. Cette technique de connexion est appelée pontage (*wire bonding* en anglais) et permet de faire un câblage entre le transistor et le boîtier sur lequel est déposé l'échantillon. La figure 2.9 présente deux images infrarouges d'un même échantillon connecté par cette technique.

Les mesures d'émission infrarouge de transistors individuels mesurés sous vide qui seront présentées au chapitre 5 ont été réalisées dans un cryostat optique ultra compact (Janis ST-500-UC) avec lequel les connexions par pontage sont nécessaires. Ces connexions ont été réalisées dans nos laboratoires à l'aide d'une câbleuse à fil. Les plots de contacts de nos échantillons ont des dimensions de  $100 \times 100 \mu m$ .

## 2.2 Description du montage optique et des procédures de calibration

Le deuxième volet de ce chapitre porte sur la présentation et la calibration du montage expérimental mis au point dans le cadre de cette thèse pour étudier l'émission dans l'infrarouge



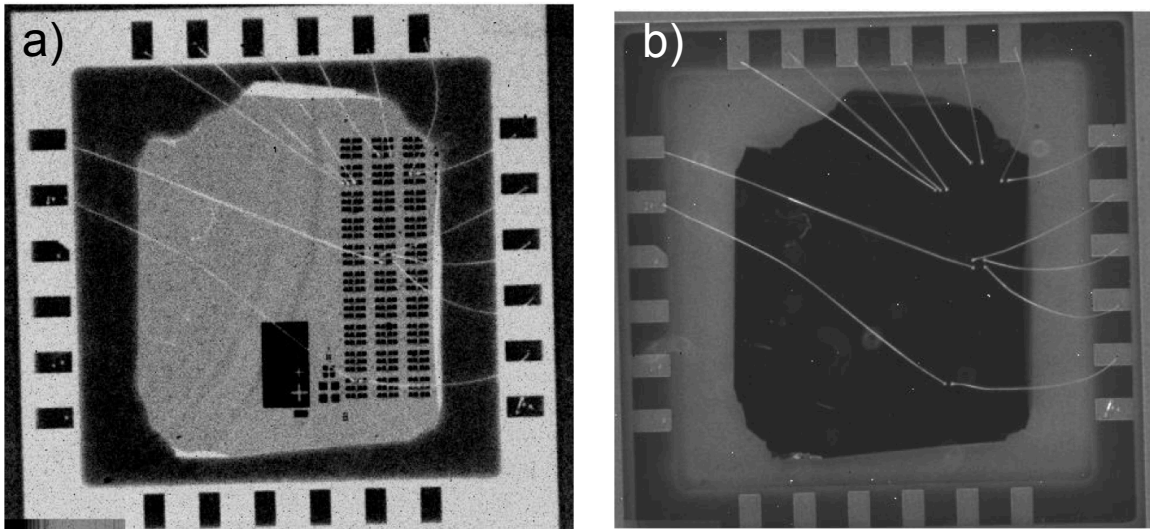


Figure 2.9 Images infrarouges d'un échantillon de transistors à base de nanotubes connecté sur le boîtier compatible avec le cryostat mesuré dans différentes gammes de longueurs d'onde : a) filtre Amici b) filtre H. Les connexions ont été réalisées par pontage.

proche (IR) de différents types de dispositifs à base de nanotubes de carbone. Le montage est essentiellement un assemblage du Spectromètre Infrarouge de MONtréal (SIMON) avec une station sous pointes artisanale permettant de mettre les dispositifs sous tension. Les principales caractéristiques du spectrographe SIMON seront présentées dans la section 2.2.1. Trois différentes variantes du montage ont été conçues dans le cadre de cette thèse. Ces variantes seront décrites en détail dans la section 2.2.2. Ensuite, la procédure développée pour la prise des mesures électriques (sec : 2.2.3), la procédure d'extraction des spectres à partir des images infrarouges (sec : 2.2.4), la procédure de calibration spectrale du montage (sec : 2.2.5), ainsi qu'une discussion sur les incertitudes de mesures (sec : 2.2.6) seront aussi présentées dans cette section.

### 2.2.1 Description du Spectromètre Infrarouge de Montréal (SIMON)

Au tout début de cette thèse, nous étions à la recherche d'un spectromètre infrarouge large bande pour réaliser nos expériences d'émission lumineuse à partir de dispositifs à base de nanotubes de carbone. Le meilleur détecteur que nous avons trouvé à l'époque avait été conçu par des astronomes dans le but de détecter l'émission infrarouge de naines brunes dans le ciel à l'aide du télescope du Mont-Mégantic (Québec, Canada). Une collaboration avec le groupe d'astrophysique de l'Université de Montréal a donc vu le jour et celle-ci nous a permis d'avoir accès à SIMON quelques mois par année pour réaliser nos expériences. Ce spectromètre est unique sous plusieurs points de vues qui seront discutés dans cette section.

Conséquemment, en plus d'être capable de mesurer le spectre de sources lumineuses à l'échelle astronomique, SIMON est aussi devenu un spectromètre capable de résoudre spectralement l'émission IR de sources nanométriques.

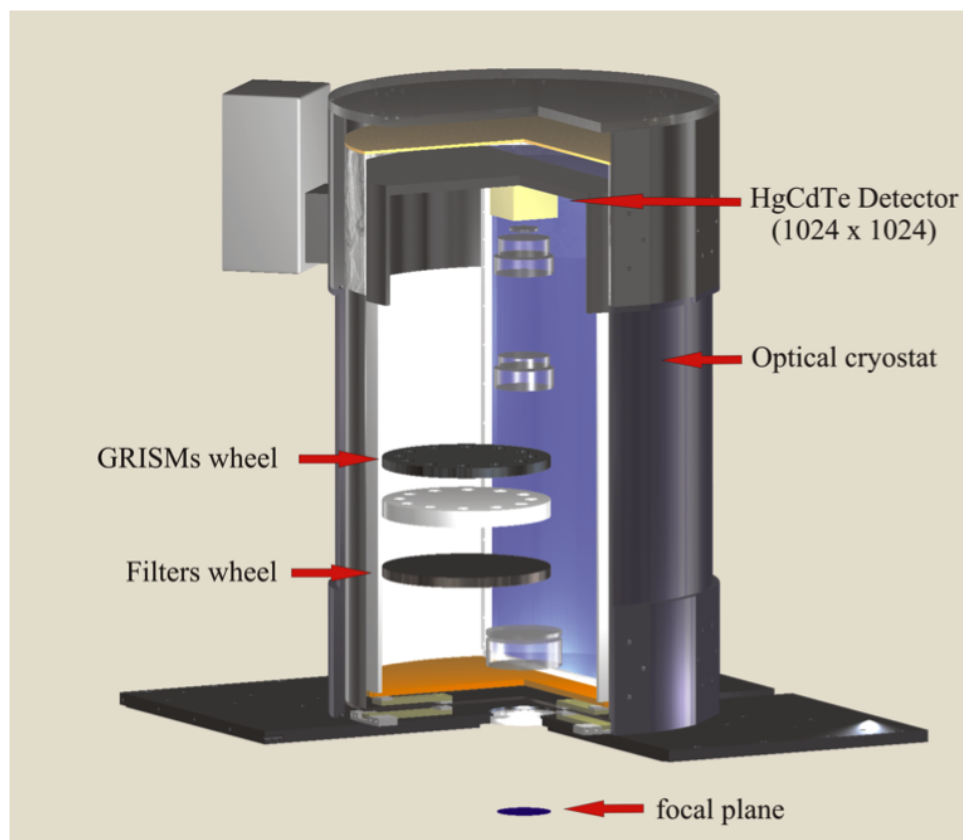


Figure 2.10 Schéma du Spectromètre Infrarouge de MONtréal (SIMON). Les principaux éléments à l'intérieur de l'instrument sont identifiés.[84]

SIMON est un spectromètre conçu pour fonctionner selon deux modes : un mode imagerie permettant de faire des mesures d'intensité lumineuse résolues spatialement et un mode spectroscopique permettant d'extraire les spectres d'émission de sources ponctuelles dans le proche infrarouge. Sachant que le grossissement de SIMON est tel que chaque pixel du détecteur correspond à une région de  $27 \times 27 \mu m$ , une source ponctuelle dans le contexte de cette caméra est une source dont toutes les dimensions sont inférieures à  $27 \mu m$ . SIMON peut donc être considéré, en mode imagerie, comme un microscope de faible résolution. Par conséquent, seule l'émission lumineuse de dispositifs macroscopiques dont au moins une des dimensions du canal est largement supérieure à  $27 \mu m$  peut être résolue spatialement. Une source est résolue spatialement lorsque la zone d'émission peut être localisée le long du canal du dispositif. Des mesures d'intensité résolues spatialement sur des réseaux de nanotubes de carbone et sur des films suspendus macroscopiques sont présentées respectivement aux sections 4.3.1 et

3.3.1. La zone d'émission lumineuse de dispositifs dont la longueur du canal est inférieure à la résolution spatiale de la caméra est localisée sur un seul pixel. Des exemples de telles sources ponctuelles sont les dispositifs à base de nanotubes de carbone unique ou encore sur des dispositifs à base de réseaux à faible longueur de canal tels que montrés respectivement sur les figures 2.8 et 2.7. Pour de telles situations où le dispositif se comporte comme une source ponctuelle, le spectre d'émission peut être obtenu simplement en introduisant un élément dispersif dans l'axe optique, ce qui revient à utiliser l'instrument en mode spectroscopique. Pour les sources étendues, une fente mince ou un trou (*pin hole* en anglais) doit être introduit dans l'axe optique pour permettre d'extraire le spectre d'émission de la source. L'insertion d'une fente mince a été nécessaire pour extraire les spectres d'émission d'une source corps noir commerciale lors de la calibration spectrale du montage (voir section 2.2.5) et sur les dispositifs à base de films macroscopiques suspendus (chapitre 3).

Plusieurs options de combinaisons filtres/éléments dispersifs sont possibles. En mode imagerie, les images présentées dans cette thèse sont principalement obtenues à partir du filtre passe-bande appelé H<sup>2</sup> (1.49 - 1.77  $\mu\text{m}$ , transmissivité=95%). Ce filtre coupe la plupart de l'émission thermique à basse énergie qui se situe généralement au-delà de 2  $\mu\text{m}$  à la température de la pièce, ce qui diminue grandement le bruit thermique au cours de la mesure. En mode spectroscopique, la combinaison la plus utilisée dans le cadre de cette thèse est celle du filtre SPAmici (0.76 - 2.49  $\mu\text{m}$ , transmissivité~90%) combiné avec le prism Amici (0.8-2.5  $\mu\text{m}$ , dispersion sur 120 pixels,  $R(\lambda/\Delta\lambda) \approx 40$ ). Lorsque l'intensité d'émission est suffisamment élevée, la combinaison filtre SP1 (1.16 - 2.5  $\mu\text{m}$ , transmissivité~90%) avec le Grism de silice (120 lignes/mm, 1.17 - 2.34  $\mu\text{m}$ , ordre 1, dispersion sur les 1024 pixels du détecteur,  $R \approx 800$ ) est aussi utilisée.

## 2.2.2 Design des différentes versions du montage

La première version du montage a été conçue pour mesurer la lumière émise à partir de dispositifs à base de nanotubes de carbone excités électriquement dans l'air. Ce montage est composé de deux modules, un module électrique et un module optique tel que présenté sur la figure 2.11. Le module optique est constitué du spectromètre SIMON et de la structure métallique qui le soutient. Pour sa part, le module électrique est composé d'une station sous pointe artisanale que nous avons conçue pour permettre de connecter les plots de contact d'un dispositif à l'aide d'une binoculaire et ensuite de positionner ce dispositif connecté au plan focal du spectromètre. L'espace particulièrement restreint disponible pour réaliser ce mandat a impliqué le design d'une station sous pointe non conventionnelle. Plus particulièrement, ce module électrique est composé d'une plaque inférieure et d'une plaque supérieure. Les

---

2. Le nom des filtres (H, K, etc...) fait référence à la terminologie utilisée en astronomie.

micromanipulateurs et le porte-échantillon sur lequel est fixé l'échantillon sont déposés sur la plaque inférieure de ce module. Pour éviter les déplacements relatifs possibles entre les deux modules au cours d'une mesure, la plaque supérieure du module électrique est boulonnée directement à la plaque inférieure du module optique.

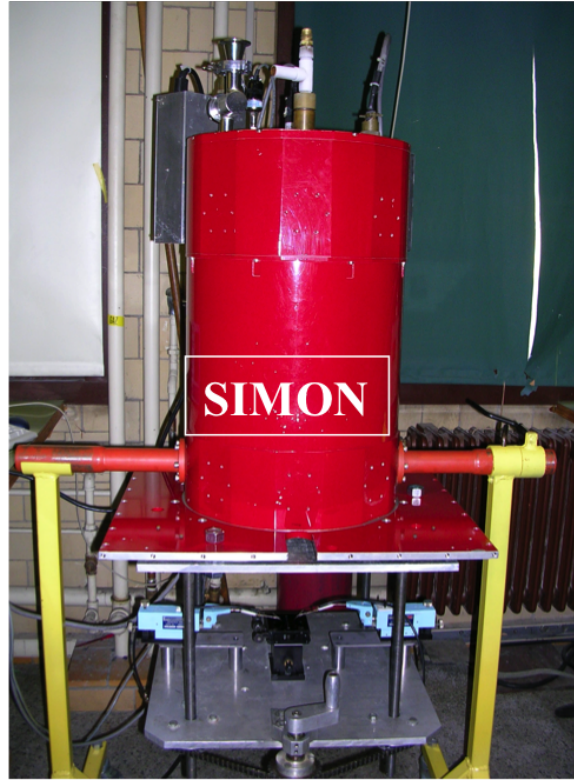


Figure 2.11 Photo du premier prototype du montage expérimental comportant un module optique et un module électrique en position *basse*.

Nous avons choisi de positionner l'échantillon directement au plan focal de la caméra pour minimiser l'insertion de lentilles non refroidies qui augmenteraient assurément le bruit thermique. Pour générer l'émission de lumière, le dispositif doit être excité électriquement, ce qui nécessite le positionnement des pointes sur les plots de contact du dispositif. Les dimensions réduites des plots de contact de nos transistors ( $100\text{ }\mu\text{m}$  par  $100\text{ }\mu\text{m}$ ) nécessitent l'utilisation d'une loupe binoculaire pour le placement des pointes. Cependant, lorsque l'échantillon est placé au plan focal de la caméra, l'espace restreint dans cette configuration ne permet pas l'insertion d'une loupe binoculaire pour positionner les pointes. Pour cette raison, le montage a été conçu de sorte que la plaque inférieure du module électrique puisse être descendue à l'aide d'un système composé de quatre tiges activées par une poignée. En position *basse*, c'est-à-dire lorsque la plaque inférieure du module électrique est descendue au maximum, l'espace est suffisant pour insérer la loupe binoculaire amovible au dessus du porte-échantillon, ce qui permet de placer les pointes sur les plots de contact du transistor.



Une fois le contact électrique établi, la loupe binoculaire est retirée et la plaque inférieure est délicatement remontée au plan focal en tournant la manivelle très lentement. Cette étape est particulièrement délicate puisque les pointes doivent rester connectées sur les plots de contact durant la remontée. Le pourcentage de dispositifs qui maintiennent le contact au cours de l'ascension est faible. De plus, le temps de monter de la position *basse* jusqu'au plan focal en actionnant la manivelle peut être très long ( $\sim 10$ -20 minutes) car les secousses doivent être minimisées. En effet, une remontée trop rapide génère des secousses qui sont fréquemment à l'origine de la déconnexion du dispositif. Pour suivre en temps réel l'état de la connexion, une faible tension est appliquée sur les plots de contact et le courant résultant est mesuré tout au long de l'ascension. Si le contact est perdu durant l'ascension, la plaque doit être ramenée en position *basse* et la binoculaire doit être réintroduite pour repositionner les pointes sur les plots de contact.

Le positionnement de l'échantillon au plan focal de la caméra doit donc se faire en deux étapes : placement des pointes à l'aide de micromanipulateurs et d'une binoculaire en position *basse* suivi de la remontée de l'échantillon connecté jusqu'au plan focal. Le nombre élevé de déconnexions et le temps nécessaire à placer un échantillon connecté au plan focal a justifié la fabrication d'un deuxième prototype plus efficace. Le même module électrique a été utilisé pour cette deuxième version du montage. Cependant, contrairement à la première version, la distance inter plaques reste fixe sur cette nouvelle version du montage. Par contre, le porte-échantillon ainsi que les manipulateurs sont maintenant fixés sur un chariot pouvant se déplacer horizontalement à l'aide d'un système de rails. Le déplacement maximal du chariot sur le rail est suffisant pour permettre d'observer l'échantillon avec la loupe binoculaire. Une fois connecté, le chariot n'a qu'à être glissé à sa position d'origine correspondant au plan focal de la caméra à l'aide du système de rails. Ce déplacement reste délicat et génère encore, dans certains cas, la déconnexion des transistors, mais le temps nécessaire pour déplacer la plaque jusqu'au plan focal et le taux de déconnexions sont considérablement réduits comparativement au premier prototype.

Finalement, une troisième version du montage fut fabriquée dans le cadre de cette thèse dans le but de mesurer l'émission infrarouge de dispositifs dans une atmosphère contrôlée (vide et argon). Pour ce faire, le porte-échantillon et les manipulateurs ont été remplacés par un cryostat compact (Janis ST-500) conçu pour mesurer des dispositifs sous vide ( $\sim 10^5$  mbar) ou sous atmosphère contrôlée et à différentes températures. Ce cryostat ne permet pas de connecter l'échantillon avec des pointes à l'aide de micromanipulateurs. L'échantillon doit plutôt être connecté à l'aide de fils soudés sur les plots de contacts. La méthode du pontage présentée à la section 2.1.8 a donc été utilisée pour faire les connexions électriques nécessaires pour ce nouveau prototype.

Les avantages de faire les mesures avec cette troisième version du montage sont qu'il n'y a

pas de déconnexions possibles sachant que l'échantillon connecté est directement positionné au plan focal et qu'aucun déplacement ultérieur n'est nécessaire. Ainsi, le temps de positionnement d'un échantillon connecté au plan focal est minimal dans ce cas. De plus, un même transistor peut-être mesuré dans différentes conditions de température et d'atmosphère. Par contre, une des limitations de ce montage est que ce type de connexions nécessite une étape supplémentaire de fabrication, soit l'étape de pontage. De plus, le nombre de transistors connectés sur un échantillon est limité par la quantité de ports de sortie du cryostat.

### 2.2.3 Mesures électriques

Généralement, une acquisition d'une durée de plusieurs minutes est nécessaire pour résoudre un spectre d'émission d'un nanotube de carbone caractérisé par un rapport signal sur bruit acceptable. Ce temps relativement long est inévitable, car l'intensité du signal émis par un nanotube unique est faible.

Pour extraire les caractéristiques spectrales propres à une tension ou à un courant donné, le dispositif ne doit pas évoluer d'un point de vue électrique au cours de l'acquisition du spectre. En d'autres mots, si la tension (ou courant) appliquée aux bornes du dispositif est constante, le courant (ou tension) généré traversant le nanotube doit aussi rester constant tout au long de la mesure.

Souvent, il est intéressant de mesurer le spectre d'émission en fonction du courant traversant le canal du dispositif. Par exemple, l'évolution de l'intensité d'émission (aire sous la courbe), de la largeur à mi-hauteur et de la position du maximum du spectre peuvent être extraite d'une telle mesure.

La stratégie préconisée dans le cadre de cette thèse pour exciter électriquement les dispositifs lors de l'acquisition des spectres ou de mesures d'intensité lumineuse implique le suivi du courant,  $I_d$ , en fonction du temps, tout au long de la durée de l'acquisition du spectre lorsqu'une tension constante,  $V_d$ , est appliquée aux bornes du dispositif. Dans le cadre de cette thèse, certaines mesures sont prises en imposant un courant constant au lieu d'une tension constante. Cette procédure a pour but de s'assurer que le comportement électrique reste stable tout au long de l'acquisition. Un exemple d'une série de courbes électriques mesurées sur un dispositif très stable est présenté sur la figure 2.12. Chacune des courbes sur ce graphique représente le courant mesuré,  $I_d$ , à intervalle de temps rapproché ( $\Delta t = 1s$ ) lorsqu'une tension fixe  $V_d$  est imposée au borne du transistor. Chaque courbe de la série est appelée un *plateau* en référence à sa forme. Comme la tension appliquée est constante, la mesure d'un courant constant au court du temps indique que la résistance du dispositif ne change pas tout au long de la mesure. Le dispositif présenté sur la figure 2.12 a donc un comportement idéal pour réaliser des mesures optiques à cause de sa grande stabilité. Une augmentation

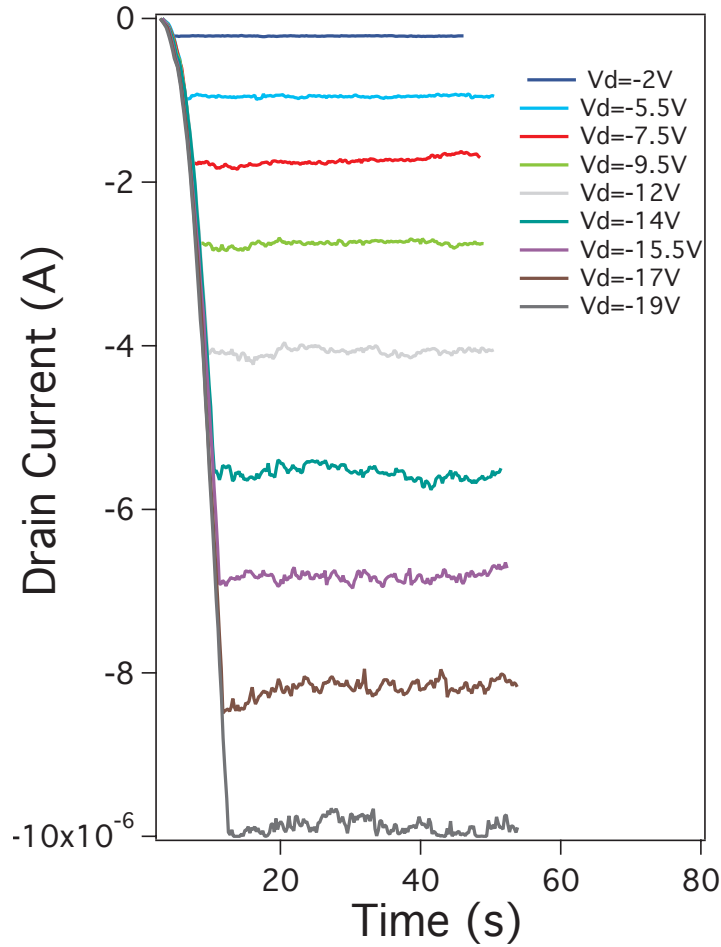


Figure 2.12 Série de plateaux mesurée sur un transistor à base de nanotube de carbone VL sous vide ( $V_g = V_d/2$ ,  $\text{gap} = 1 \mu\text{m}$ ).

graduelle de la tension est habituellement programmée pour atteindre la tension du plateau. Cette rampe permet de ne pas imposer une tension trop brusque au dispositif et ainsi risquer de générer un claquage prématuré du dispositif.

Il est aussi fréquent d'observer des dispositifs dont le courant mesuré lors d'un *plateau* présente des changements abrupts et irréversibles, tels que montrés sur la figure 2.13. Une variation du courant mesuré au cours d'un plateau signifie que la résistance du dispositif change dans le temps, ce qui se produit souvent lors d'une dégradation irréversible du nanotube ou par la modification de la résistance de contact. Ces instabilités sont à éviter pour assurer la reproductibilité des mesures de même que pour suivre l'évolution du spectre en fonction de la tension (ou du courant) appliquée. Plusieurs facteurs peuvent expliquer ce type de comportement tels : la reconstruction ou la création de défauts à la surface du nanotube, la désorption de gaz à la surface du nanotube, le changement de résistance de contacts, l'oxydation du nanotube, etc. Ces instabilités rendent impossibles l'automatisation de ce type de

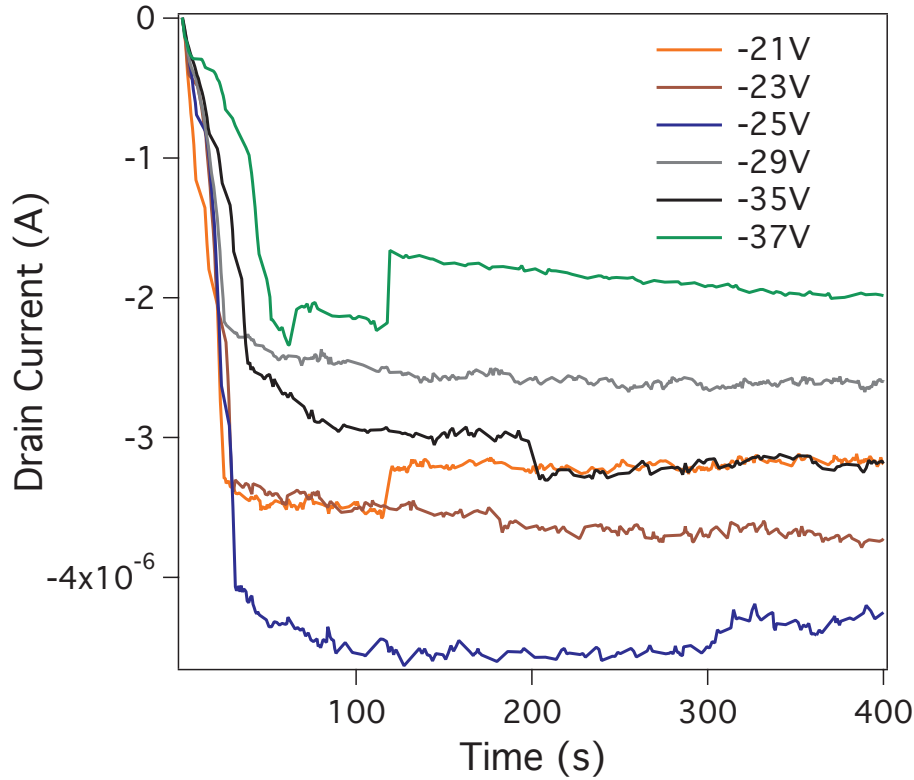


Figure 2.13 Série de plateaux obtenue sur un réseau aléatoire de CoMoCAT mesuré à l'air. ( $V_g = -20V$ ,  $\text{gap} = 1 \mu\text{m}$ ) Les sauts abrupts indiquent un changement de résistance irréversible du dispositif.

mesures, car chaque dispositif se comporte de façon unique.

Une première approche envisagée pour éviter ces changements irréversibles de résistance est de faire un recuit par courant préalablement à l'acquisition des mesures spectrales. Comme les sauts de courant sont d'origine thermique, un recuit à haut courant devrait permettre d'induire tous les changements thermiquement susceptibles de se produire à des courants inférieurs au courant de ce recuit. Ainsi, suite à ce type de recuit, le comportement électrique du dispositif devrait être stabilisé pour les mesures associées à un courant inférieur au courant de ce recuit. Cependant, il est important de mentionner que les dispositifs n'ont pas tous le même comportement électrique, et ce, même s'ils ont été fabriqués dans les mêmes conditions. Par exemple, si une tension  $V_d = -2V$  est appliquée sur plusieurs dispositifs d'un même échantillon, les courants résultants pour chacun des dispositifs seront différents. Ainsi, la tension appliquée qui produira le claquage d'un dispositif diffère considérablement d'un dispositif à l'autre. Un exemple de claquage sur un nanotube individuel fait à partir de la source HiPco est présenté sur la figure 2.14. À moins de faire des recuits par effet Joule à un très faible courant, il devient donc très difficile de prédire si le courant de recuit choisi ne

produira pas le claquage du transistor. Sachant que la procédure décrite dans la section 2.2.2 pour connecter un dispositif au plan focal de la caméra est très longue, nous avons décidé de prendre le plus de précautions possible pour éviter d'atteindre prématurément le claquage des dispositifs. Pour cette raison, de tels recuits par courant n'ont pas été réalisés.

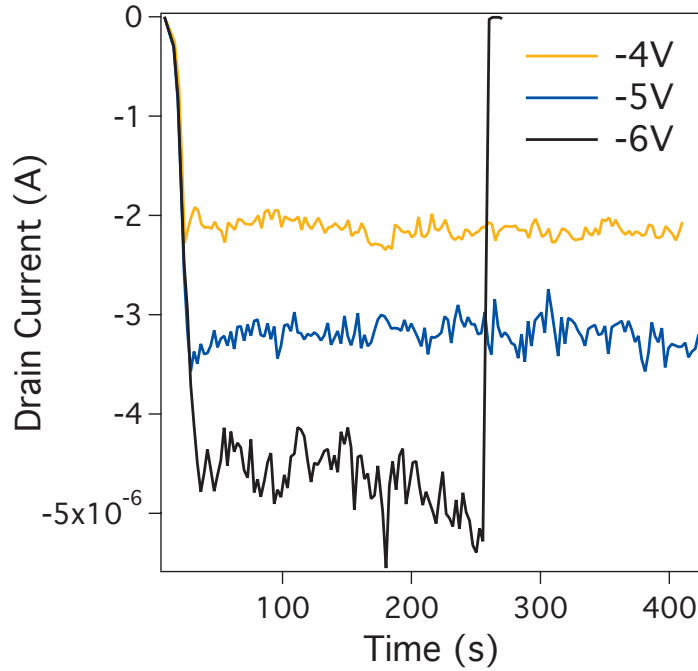


Figure 2.14 Série de plateaux menant au claquage d'un transistor à base de nanotubes de carbone HiPco mesuré à l'air. ( $V_g = -20\text{V}$ ,  $\text{gap} = 1\text{ }\mu\text{m}$ ) La chute de courant abrupte correspond au claquage du dispositif.

Avant chaque *plateau*, une rampe de tension ou de courant,  $I_d(V_d)$  ou  $V_d(I_d)$ , allant jusqu'à la tension (courant) désirée pour le plateau est enregistrée. Le but de ces rampes est de suivre l'évolution du dispositif au fur et à mesure que le courant augmente dans le but de sonder les modifications irréversibles que pourrait avoir subir le transistor. La figure 2.15 montre une superposition de rampes successives réalisées sur un même dispositif. On peut voir que lorsque la tension atteint  $-15\text{ V}$ , un changement de comportement électrique est observé. En effet, on peut voir qu'avant l'atteinte de cette tension, toutes les rampes se superposent tandis qu'après, le courant est considérablement plus faible pour une même tension.

Pour cette thèse, lorsqu'un tel changement abrupt était observé au court d'une rampe de tension ou d'un plateau, les mesures des spectres ont été recommencées à bas courant dans la majorité des cas. Ceci nous assure donc que l'évolution du spectre d'émission en fonction du courant est obtenue sur un dispositif dont la résistance n'a pas varié au cours de la prise de mesures. Généralement, cette démarche est répétée jusqu'au claquage complet du dispositif. Une telle procédure peut s'avérer longue à réaliser, mais c'est une façon fiable de s'assurer

de suivre l'évolution d'un dispositif.

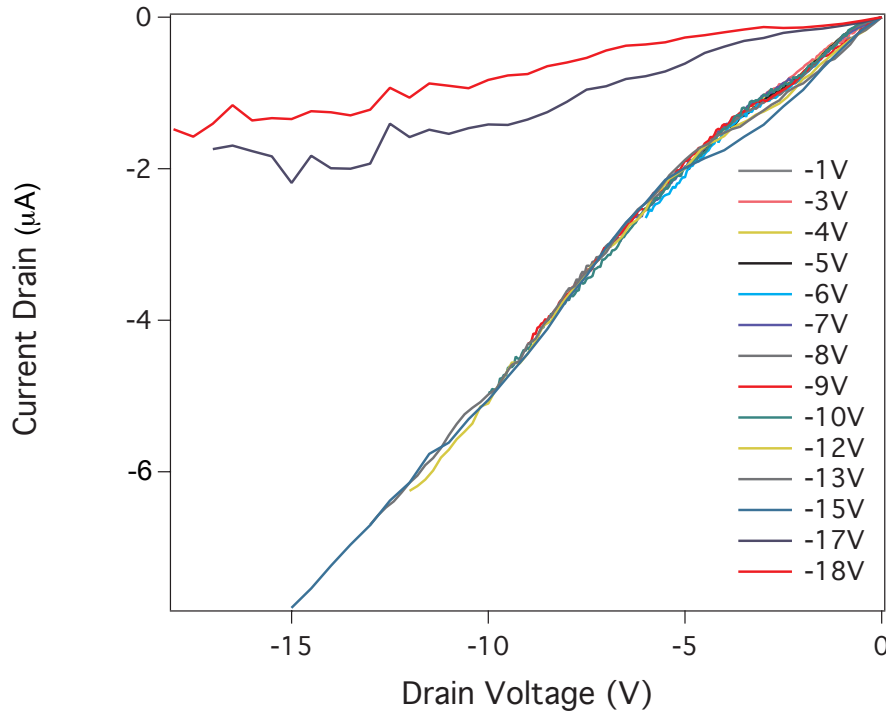


Figure 2.15 Série de rampes effectuées sur un transistor individuel à base de nanotubes VL mesuré à l'air. ( $V_g = -20V$ ,  $\text{gap} = 2 \mu\text{m}$ ).

#### 2.2.4 Procédure d'extraction de l'intensité et des spectres

La procédure d'extraction de l'intensité lumineuse et des spectres d'émission de dispositifs à base de nanotubes est fortement inspirée de celle développée par le groupe d'astrophysique de l'Université de Montréal pour l'étude spectrale de corps célestes.

Premièrement, l'extraction de l'intensité lumineuse d'une source implique l'acquisition de deux séries de mesures ayant des paramètres identiques : temps d'acquisition, nombres de fichiers, filtres, éléments dispersifs, etc. L'unique différence entre ces deux séries de mesures est que, pour l'une des séries, le dispositif est sous tension tandis que pour l'autre, aucune tension n'est appliquée sur le dispositif. Les figures 2.16a et 2.16b présentent des images correspondant respectivement aux deux séries de mesures en mode imagerie. On observe un point lumineux précisément à l'endroit où se trouve le NTC sur l'image du dispositif sous tension (figure 2.16b) tandis que ce même point lumineux est absent sur l'image sans tension appliquée (figure 2.16a). L'intensité émise par la source correspond à la soustraction de ces deux images telle que présentée sur la figure 2.16c.

L'extraction des spectres résulte d'une procédure similaire à celle permettant l'extraction

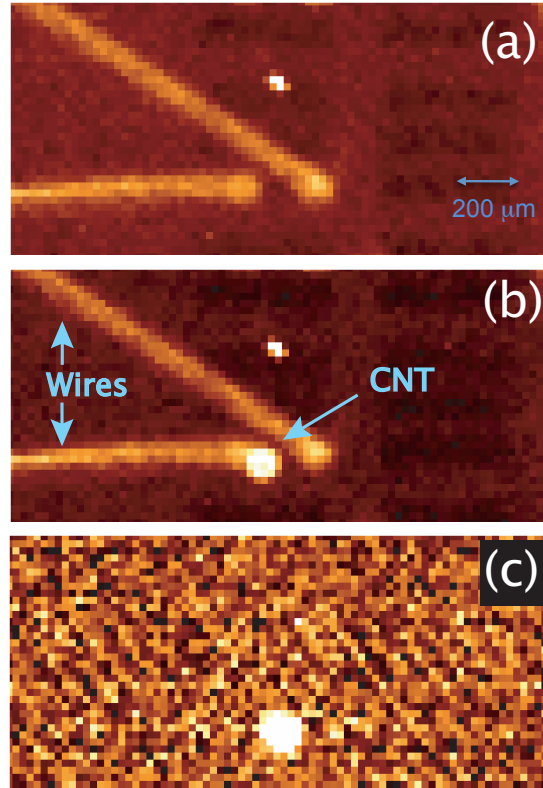


Figure 2.16 Images infrarouges d'un transistor à base de nanotube de carbone VL obtenues avec le filtre H : (a) sans tension appliquée (b) sous tension ( $V_d = -13V$  et  $V_g = -6.5V$ ) (c) soustraction : image (b) - image (a).

de l'intensité, à la différence qu'un élément dispersif est introduit dans l'axe optique et des étapes supplémentaires sont nécessaires pour bien calibrer le spectre en fonction de l'énergie. Tout comme pour les mesures d'intensité, la procédure commence donc par la mesure de deux séries d'images, l'une sans tension appliquée et l'autre avec une tension appliquée. Une image spectrale obtenue suite à la soustraction des images *allumées* et des images *éteintes* est présentée dans l'encadré de la figure 2.17a. De cette image, il est possible d'extraire le signal de la source détecté par chacun des pixels, telle que présentée sur cette même figure. Pour obtenir le signal en fonction de l'énergie (ou longueur d'onde), une première calibration à l'aide d'un filtre monochromatique est nécessaire. Les images spectrales de la source sous tension obtenues avec ce filtre étroit permettent d'attribuer la valeur de la longueur d'onde transmise par le filtre à un des pixels du détecteur. Ensuite, connaissant la relation de dispersion de l'élément dispersif utilisé, ainsi que le pixel correspondant à l'énergie du filtre monochromatique, il est possible d'obtenir le signal mesuré en fonction de l'énergie. Lorsque l'élément dispersif utilisé est non linéaire, la conservation du flux est une autre correction qui doit être appliquée pour recréer la véritable forme spectrale. La

conservation du flux découle de la non-linéarité de l'élément dispersif qui fait en sorte que chaque pixel ne correspond pas au même intervalle d'énergie. Ceci implique que la forme du signal sans la conservation du flux n'est pas la forme réelle du spectre d'émission. Ainsi, le signal mesuré sur chacun des pixels doit être divisé par l'intervalle d'énergie correspondant à ce pixel pour recréer une forme spectrale plus exacte. Les spectres sont aussi divisés par le temps d'acquisition. En appliquant ces corrections, le signal spectral de la figure 2.17a devient le spectre de la figure 2.17b. Une autre correction qui doit être appliquée pour augmenter la précision du spectre est la correction due à la réponse spectrale du montage. La figure 2.17c présente le spectre de la figure 2.17b corrigé par la réponse spectrale du montage. La procédure développée dans le cadre de cette thèse pour extraire la réponse spectrale du montage sera l'objet de la prochaine section.

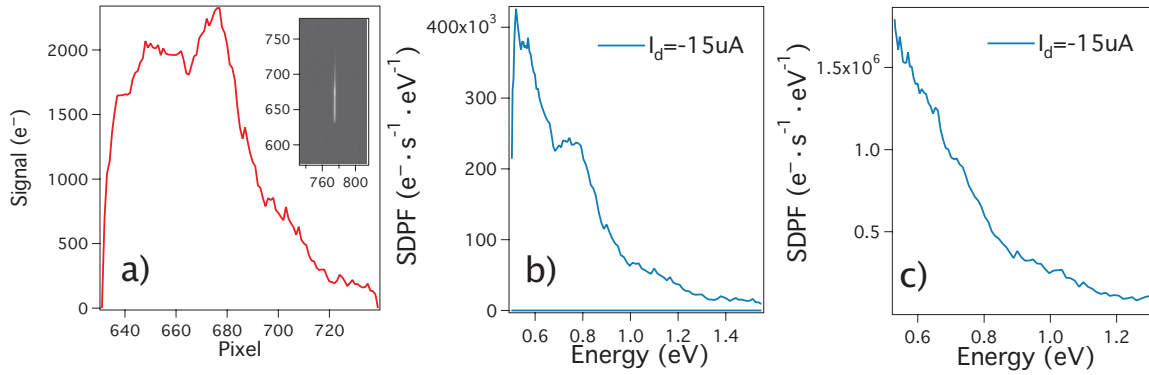


Figure 2.17 Spectres correspondants à différents degrés de correction mesurés sur un CNFET VL sous vide. a) Signal mesuré en fonction des pixels sur le détecteur lors de l'émission d'un transistor de NTCs. L'encadré représente l'image spectrale soustraite. b) Spectre d'émission sans la correction due à la réponse spectrale du montage. c) Spectre d'émission avec la correction de la réponse spectrale du montage.

Pour obtenir l'intensité totale détectée à partir du spectre, il suffit d'intégrer tout le spectre en fonction de l'énergie.

### 2.2.5 Procédure de calibration spectrale du montage

La réponse spectrale du montage est une correction primordiale à connaître pour assurer l'exactitude d'un spectre mesuré. La méthode pour extraire la réponse spectrale de l'ensemble du montage optique présentée dans cette section a été développée et mesurée au cours de cette thèse à l'aide d'une source corps noir commerciale (Omega BB-4A). L'idée de la méthode est de mesurer le spectre d'une source corps noir commercial et de comparer ce spectre mesuré avec le spectre attendu par la loi de Planck à la même température (voir équation 1.16). La différence entre le spectre théorique et le spectre expérimental correspond à la composante



du signal qui a été absorbée par les composantes du montage.

Pour réaliser la mesure du spectre d'une source commerciale corps noir étendue, l'insertion d'une fente mince ou d'un trou est nécessaire pour rendre la source ponctuelle dans la direction de dispersion de l'élément dispersif. La fente contribue aussi à atténuer l'intensité du signal pour ainsi éviter la saturation du détecteur. Nous avons utilisé une fente d'une largeur de  $15\ \mu\text{m}$  pour extraire la réponse spectrale de notre montage. Des effets de diffraction ne sont pas attendus sachant que la largeur de la fente est plusieurs fois supérieure à la longueur d'onde d'émission ( $\sim 2\ \mu\text{m}$ ). Comme un corps noir est une source Lambertienne, la contrainte pour que le spectre puisse être analysé de façon quantitative est que la surface du corps noir occupe l'ensemble du cône d'acceptance de la caméra. Autrement dit, il faut que la lumière qui puisse pénétrer dans le cône d'acceptance provienne uniquement de la source corps noir. Un spectre mesuré dans ces conditions lorsque la température du corps noir commercial est maintenue à  $300^\circ\text{C}$  est présenté à la figure 2.18a.

Malheureusement, à cause de la forme spectrale spécifique au corps noir comportant une montée abrupte, la portion du spectre à haute énergie correspond à un signal inférieur au bruit, tandis que la partie du spectre à basse énergie correspond à un signal intense au point de complètement saturer le détecteur. Ces deux zones du spectre, représentées en gris sur la figure 2.18a, ne peuvent donc pas être utilisées pour extraire la réponse en fréquence propre au montage optique puisque ce signal n'est pas intrinsèque à la source. La loi de Planck attendue sur la plage d'énergie restante est représentée par la courbe en bleu sur la figure 2.18b. La figure 2.18c illustre la réponse spectrale qui a été obtenue en divisant le spectre expérimental par le spectre théorique.

Maintenant, pour extraire la réponse spectrale sur toute la plage de détection du détecteur, cette procédure doit être répétée à plusieurs températures. La figure 2.18d présente les morceaux de réponse spectrale obtenues par cette technique à différentes températures. La réponse spectrale qui a servi à corriger les spectres mesurés dans le cadre de ce travail est la moyenne de ces morceaux de réponses spectrales. Par contre, la réponse spectrale extraite par cette technique ne recouvre pas complètement la plage de détection du détecteur (800 à 2500 nm). Il en est ainsi, car de très hautes températures ( $450^\circ\text{C}$ ) sont nécessaires pour générer un signal suffisant à des énergies supérieures à 1.3 eV (950 nm). À ces températures élevées, la source corps noir chauffe significativement la fente, ce qui implique que la soustraction entre les images *allumées* et *éteintes* ne permet plus de soustraire efficacement le fond résiduel. Ainsi, la réponse spectrale au-delà de 1.3 eV n'a pu être obtenue. À très basse énergie, la réponse spectrale n'a pu être extraite, car le signal mesuré à la plus basse température d'opération du corps noir ( $100^\circ\text{C}$ ) génère un signal suffisamment intense pour saturer le détecteur sur la plage de longueur d'onde au delà de 2300 nm. Il n'a donc pas été possible de mesurer la réponse spectrale en deçà de 0.54 eV.

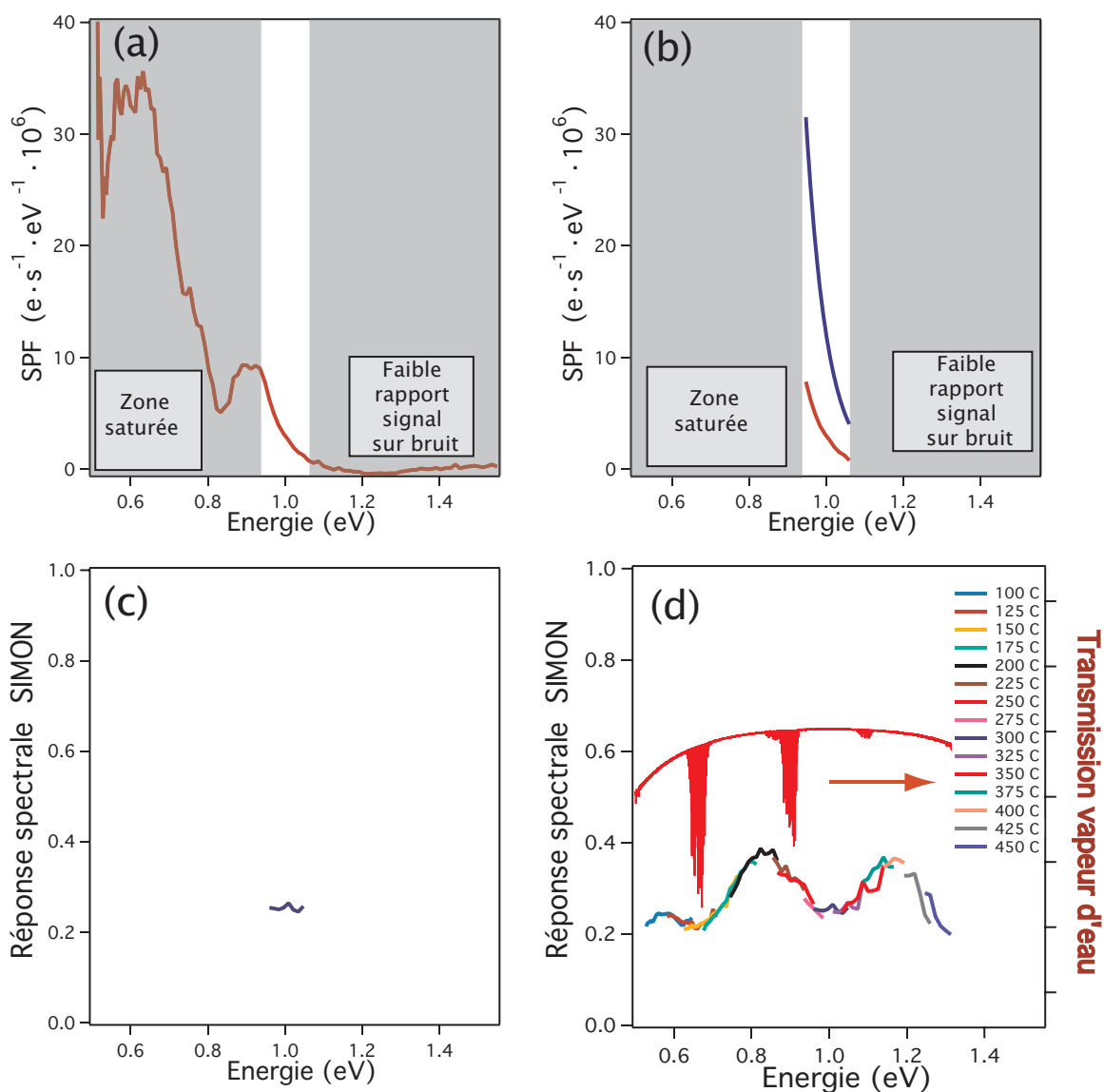


Figure 2.18 Étapes pour extraire la réponse spectrale du montage. a) Spectre mesuré d'une source corps noir commerciale maintenue à une température de 300°C. b) Spectre mesuré (courbe rouge) et loi de Planck (courbe bleue) à 300°C. c) Réponse spectrale (courbe rouge divisée par courbe bleue) extraite à 300°C. d) Réponse spectrale extraite à différentes températures superposée au spectre de transmission de la vapeur d'eau.

On peut constater que la réponse spectrale moyenne présente des maxima et des minima. La comparaison de l'énergie de ces extrema avec un spectre d'absorption de vapeur d'eau laisse présager que les oscillations observées sont attribuables, du moins en partie, à l'absorption d'une fine couche de glace à la surface des composantes optiques du montage. Sur la figure 2.18d, on peut voir que le minimum principal du spectre de l'eau à  $\sim 0.7$  eV correspond exactement à un des minimums de la réponse spectrale. Par contre, le minimum autour de  $\sim 0.9$  eV sur le spectre de l'eau est décalé d'environ  $\sim 100$  meV par rapport au minimum de la réponse spectrale situé à  $\sim 1$  eV. Les couches antireflets présentes sur chacune des interfaces des lentilles à l'intérieur de SIMON sont conçues pour maximiser la transmission dans les plages d'énergie utile en astronomie. Cette optimisation dans certaines plages de longueurs d'onde pourrait aussi potentiellement générer des oscillations dans la réponse spectrale. Il est aussi à noter que la valeur absolue de la transmission de la caméra varie entre  $\sim 20$ - $40\%$ , ce qui est attendu pour ce genre d'instrument.

Tous les spectres présentés dans cette thèse ont été corrigés par cette réponse spectrale du montage.

### 2.2.6 Discussion sur l'incertitude des mesures

L'incertitude sur les spectres mesurés et sur l'intensité découle de plusieurs contributions soient : l'incertitude sur la réponse spectrale du montage, la variation du comportement électrique du dispositif au cours de l'acquisition d'un spectre, la variation d'efficacité d'un pixel à l'autre, la variation du fond résiduel entre l'image allumée et éteinte, etc. Dans le cadre de cette thèse, les différentes sources d'incertitude n'ont pas fait l'objet d'une étude approfondie dans le but de les quantifier. Par contre, un certain nombre de précautions ont été prises pour minimiser ces incertitudes. Par exemple, une image d'une source blanche (feuille blanche hors focus) a permis d'extraire la correction à appliquer pour uniformiser la réponse des pixels. De plus, une mesure d'intensité associée au courant d'obscurité (courant électrique résiduel du détecteur en l'absence d'éclairement lumineux) a été réalisée. Par contre, cette dernière contribution s'est avérée négligeable sur l'incertitude globale du spectre. Un temps d'acquisition relativement long a aussi permis d'obtenir des spectres caractérisés par un bon rapport signal sur bruit, et ce, même si le signal d'une source à base de NTCs est relativement faible.

Nous croyons que la source d'incertitude ayant la contribution la plus importante parmi toutes les sources d'incertitude dans la mesure du spectre est la contribution liée à l'incertitude sur la réponse spectrale. Les difficultés expérimentales reliées à cette procédure décrite à la section 2.2.5 génèrent possiblement une incertitude relativement importante sur le spectre final. La plage de détection sur laquelle est mesuré le spectre est aussi passablement réduite

suite à la calibration spectrale du montage. Par contre, nous croyons que l'absence de cette correction engendrerait une incertitude encore plus importante sur le spectre. Dans la littérature, cette correction semble absente dans certains travaux portant sur la mesure de spectres à partir de NTCs, tandis que d'autres travaux mentionnent l'existence d'une calibration spectrale du montage sans toutefois décrire la procédure utilisée.

### 2.3 Contribution propre à l'auteure de cette thèse

Trois volets principaux devaient être réalisés avant l'obtention des premiers résultats de cette thèse. Premièrement, il fallait mettre au point un montage optique calibré et capable de mesurer le spectre d'émission de faibles sources ponctuelles dans le proche infrarouge sur une large gamme spectrale (800-2500 nm). Parallèlement, il fallait aussi fabriquer des dispositifs à base de nanotubes de carbone individuels et des dispositifs à base de réseaux de NTCs constitués de différentes sources (VL, HiPco, DWNT et CoMoCAT). Finalement, nous devons élaborer une procédure de mesure capable d'extraire les spectres de la lumière émise à l'aide du montage optique pour différents types de sources (ponctuelles et étendues).

Au niveau du montage optique, j'ai réalisé le design de toutes les versions des montages discutés à la section 2.2.2 et supervisé les étapes de fabrication de chacun des prototypes. Le design de la première version du montage optique a été élaboré suite à des discussions tenues avec Loïc Albert, étudiant au doctorat et affilié au laboratoire d'astrophysique de l'Université de Montréal. Dans le cadre de ses études doctorales, M. Albert a supervisé la fabrication du spectromètre infrarouge de Montréal (SIMON).[84] Comme SIMON était en opération au Mont-Mégantic lors de la conception de la première version du module électrique, la version initiale du montage a été conçue à partir des plans AutoCAD de SIMON et des discussions avec M. Albert. Cette collaboration avec le groupe d'astrophysique de l'Université de Montréal fut fructueuse, car l'assemblage du module électrique avec le module SIMON a fonctionné dès le premier essai. Comme discuté dans la section 2.2.2, bien que ce premier prototype était fonctionnel, d'autres versions du module électrique ont par la suite été mises au point pour optimiser la prise des mesures.

Comme discuté dans la première section de ce chapitre (voir section 2.1), la procédure de fabrication de CNFETs et de NNFETs nécessite plusieurs étapes soient : la préparation des suspensions, le dépôt des NTCs sur des substrats préalablement fonctionnalisés, la caractérisation des suspensions, la lithographie optique, la caractérisation électrique et finalement, le câblage par pontage (*wire bonding*), lorsque nécessaire. J'ai réalisé toutes les étapes de fabrication de la majeure partie des CNFETs et des NNFETs mesurés dans ce travail.<sup>3</sup> Un point important à mentionner est que lors du commencement de cette thèse, la procédure de

---

3. Les dépôts de nanotubes de carbone DWNT ont été réalisés par Matthieu Paillet.

fabrication des échantillons présentée à la section 2.1 n'était pas encore développée dans nos laboratoires. Le développement de cette procédure est donc le fruit d'un effort collectif réalisé par plusieurs personnes au sein du groupe de Richard Martel durant les premières années de cette thèse. Les principaux acteurs au développement de cette procédure ont été Stéphane Auvray dans le cadre de ces études postdoctorales et Carla C. Aguirre dans le cadre de son projet de doctorat. Au sein de cet effort collectif, mon rôle principal a été de fabriquer des suspensions de NTCs faites à partir de différentes sources de NTCs (HiPco, VL, CoMoCAT) et de les caractériser en réalisant des dépôts sur des substrats fonctionnalisés selon différents paramètres de déposition. Par exemple, j'ai réalisé les dépôts de nanotubes VL alignés correspondant à quatre densités différentes, telles que présentées sur la figure 2.6. Cette série de mesures avait pour but de démontrer que la densité du dépôt varie en fonction du nombre de gouttes déposées. Cette étape est importante pour optimiser les suspensions et contrôler la densité des dépôts pour la fabrication de dispositifs. Cette contribution a donné lieu à une publication :

**C. Aguirre, E. Adam, et al. *Self-assembled carbon nanotube networks for electronic thin-film applications*, en préparation» (2011)**

J'ai également contribué à la conception de plusieurs masques mis au point pour la lithographie optique et pour la lithographie par faisceau d'électrons (*e-beam*) pour la fabrication de dispositifs non magnétiques et magnétiques. En effet, en plus de la fabrication de CNFETs non magnétiques selon la procédure décrite dans la section 2.1, nous avons aussi fabriqué des CNFETs magnétiques. La particularité de ces CNFETs est qu'ils comportent des électrodes de cobalt monodomaines dans le but d'injecter un courant polarisé de spins et de conserver sa polarisation dans le nanotube de carbone, tel que discuté dans la section 6.3.2. Des mesures MFM ont confirmé le caractère monodomaine des électrodes réalisées par lithographie optique et par faisceau d'électrons. Finalement, pour la fabrication des CNFETs standards, j'ai développé la procédure pour connecter les CNFETs ayant des plots de contact de  $100 \times 100 \mu m^2$  par pontage à l'aide de fil d'or sur le porte-échantillon. Ces travaux sur le pontage ont été faits en collaboration avec Pierre Lévesque.

Utiliser un spectromètre infrarouge entièrement conçu pour mesurer des étoiles dans le but de détecter l'émission de dispositifs à base de nanomatériaux est un des aspects novateurs de ce projet. Cette nouvelle façon de faire s'est accompagnée d'un manque d'expertise spécifique pour réaliser ce genre de mesures. Ainsi, un effort considérable a été investi pour développer des procédures expérimentales nouvelles rendant possible la détection spectrale, à l'aide de SIMON (voir sections 2.2.3 et 2.2.4), de sources à base de nanotubes de carbone. Ces procédures sont inspirées de l'expertise des astronomes et des spécialistes en mesures

électriques sur des CNFETs. Une procédure pour calibrer spectralement SIMON à l'aide d'un corps noir commercial a aussi été développée spécifiquement pour ce projet (voir section 2.2.5). L'assemblage de SIMON à une station sous pointes et la procédure expérimentale développée pour mesurer les spectres d'émission de sources à base de nanotubes de carbone va donner lieu à une publication :

**E. Adam, L. Marty, L. Albert, R. Doyon, D. Ménard, R. Martel, *Optical setup for detecting near infrared light emission from electrically excited carbon nanotubes devices*, en préparation (2011)**

Toutes les étapes liées aux mesures optiques et électriques avec le montage SIMON ont été réalisées par l'auteure de cette thèse. Laëtitia Marty, François Meunier et Benoit Cardon St-Antoine ont, tour à tour, participé à la prise des mesures optiques de différentes parties de cette thèse. Les mesures obtenues sur différents types de dispositifs à l'aide de ce montage sont répertoriées dans les articles suivants :

**L. Marty, E. Adam, L. Albert, R. Doyon, D. Ménard, R. Martel, *Exciton Formation and Annihilation during 1D Impact Excitation of Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters, 96, 136803 (2006)**

**E. Adam, C. Aguirre, L. Marty, B. Cardin St-Antoine, F. Meunier, P. Desjardins, D. Ménard, R. Martel, *Electroluminescence in Single-Wall Carbon Nanotube Network Field-Effect transistors*, Nano Letters, 8, 2351 (2008)**

**E. Adam, P. Lévesque, D. Ménard, R. Martel, *Thermal Light Emission Spectra from Carbon Nanotube Transistors*, en préparation (2011)**

**E. Adam, B. Cardin St-Antoine, D. Ménard, R. Martel, *Thermal light emission from macroscopic carbon nanotube suspended films*, en préparation (2011)**

Récemment, une étude comparative sur le transport dans des CNFETs fait à partir de DWNT et de SWNT a démontré que les deux parois dans les DWNTs contribuent au courant et qu'il est possible par fonctionnalisation covalente, d'identifier le caractère métallique ou semi-conducteur de chacune des parois du NTC. Ma contribution dans travail a été principalement liée à la fabrication des CNFETs.

**D. Bouilly, J. Cabana, F. Meunier, M. Desjardins-Carrère, F. Lapointe, P. Ga-**

gnon, F. L. Larouche, E. Adam, M. Paillet et R. Martel, *Wall-Selective Probing of Double-Walled Carbon Nanotubes Using Covalent Functionalization*, ACS Nano, 5(6), 4927 (2011)

Au début de cette thèse, les laboratoires n'étaient pas encore montés au Pavillon Joseph-Armand Bombardier, car la construction du pavillon venait de se terminer et parce que mon directeur de recherche, David Ménard, et mon codirecteur, Richard Martel, venaient tout juste d'être engagés respectivement comme professeurs à la Polytechnique et à l'Université de Montréal. Ce contexte particulier m'a permis de participer activement à la mise sur pied de deux laboratoires de recherche. J'ai donc eu le privilège de participer à la remise sur pied d'une station sous pointes à la température de la pièce (Macromanipulator 6000), à l'installation et aux premiers tests d'une station cryogénique sous pointes munie d'un champ magnétique (Lakeshore desert cryogenics HFTTP4) et d'une station cryogénique sous pointes permettant de faire des mesures sous vide et à basse température (Lakeshore desert cryogenics FWP6).

## CHAPITRE 3

### Émission de lumière à partir de films suspendus de nanotubes de carbone

Selon la loi de Planck, plus un corps est chaud, plus il va émettre de la radiation thermique. Pour étudier les caractéristiques de l'émission thermique des NTCs, nous avons conçu des dispositifs favorisant une température des NTCs élevées au sein du dispositif. La stratégie préconisée ici a été de fabriquer un dispositif à deux terminaux constitué d'un film épais de NTCs VL suspendu au-dessus d'une tranchée. Les canaux de désexcitation propres à ce type de dispositifs macroscopiques sont réduits par rapport à ceux énumérés dans le bilan énergétique général présenté dans la section 1.4.4. La figure 3.1 illustre les canaux de dissipation supprimés (par rapport au cas général de la figure 1.13) pour un film macroscopique suspendu et mesuré sous vide. Plus spécifiquement, nous avons choisi de suspendre le film précisément pour empêcher la thermalisation des phonons par dissipation au travers du substrat, ce qui devrait avoir pour effet de maximiser l'élévation de température du film lors du passage du courant et ainsi augmenter la radiation thermique. De plus, l'émission par électroluminescence n'est pas prévue dans ce type de dispositif étant donné que le film a une épaisseur qui lui confère un comportement électrique purement métallique. Dans ces conditions, le film est au-dessus du seuil de percolation des NTCs métalliques, ce qui signifie que les trajectoires qui conduisent le courant sont constituées exclusivement de NTCs métalliques.

L'objectif principal de ce chapitre est l'étude de l'émission thermique de films suspendus de NTCs, une source lumineuse qui se comporte comme une source purement thermique. En premier lieu, une revue de la littérature sur l'émission de lumière à partir de filaments macroscopiques constitués de NTCs sera présentée. Les publications rapportant l'émission thermique du graphène sous tension seront aussi introduites et discutées dans cette section. Ensuite, les principales étapes de fabrication des dispositifs à base de films de NTCs seront présentées. Dans la section des résultats, une étude de la localisation spatiale de la zone d'émission sur des films suspendus et partiellement suspendus sera discutée. Les mesures de l'évolution du spectre d'émission en fonction du courant seront aussi présentées et discutées dans ce chapitre. À partir de ces spectres, une estimation de la limite inférieure de la température du film a été extraite en fonction du voltage appliqué. Finalement, ce chapitre se conclut sur une discussion autour des principales caractéristiques du mécanisme d'émission dominant dans les films de nanotubes de carbone, soit l'émission thermique.



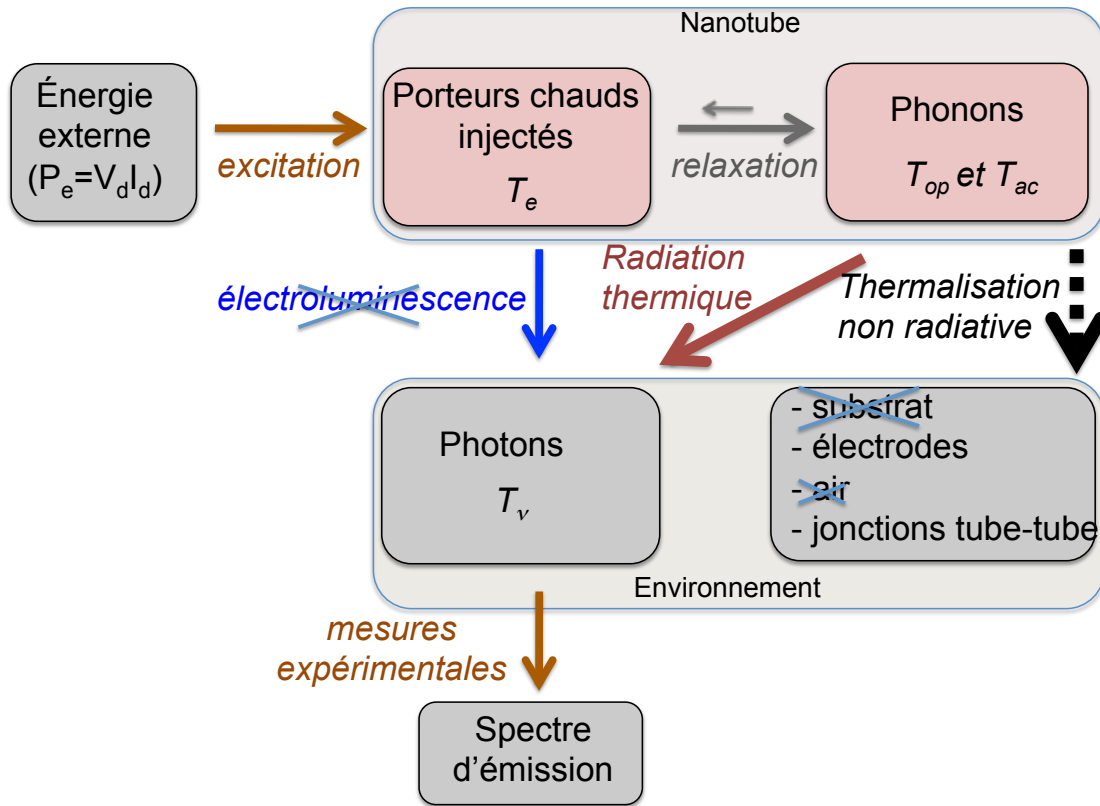


Figure 3.1 Bilan d'énergie des processus microscopiques d'un film macroscopique suspendu chauffé par effet Joule.

### 3.1 Revue de littérature sur les dispositifs macroscopiques

L'émission lumineuse à partir de structures macroscopiques de NTCs, souvent mesurées sous forme de filament, a donné lieu à un certain nombre de publications au cours des dernières années.[85–89]

La figure 3.2 a et b montre la zone d'émission d'un filament partiellement suspendu entre deux électrodes et constitué de NTCs MWNT alignés le long de l'axe du filament.[85] La zone d'émission est localisée sur la longueur du filament de sorte que l'intensité est maximale au centre du filament et minimale à proximité des contacts. Pour sa part, la figure 3.2 c présente les spectres d'émission mesurés à différents courants dans la gamme du visible entre 500-900 nm. La superposition des meilleurs fits du spectre corps noir sur les spectres expérimentaux indique que tous les spectres ont globalement la forme prédite par la loi de Planck dans cette gamme d'énergie. Cette forme spectrale suggère fortement que la lumière émise par le filament découle du chauffage induit par effet Joule lors du passage d'un courant dans le filament. De plus, l'excellent accord entre le fit et l'expérience suggère que l'émissivité spectrale pour ce type de dispositif ne dépend pas fortement de la longueur d'onde. Les températures du

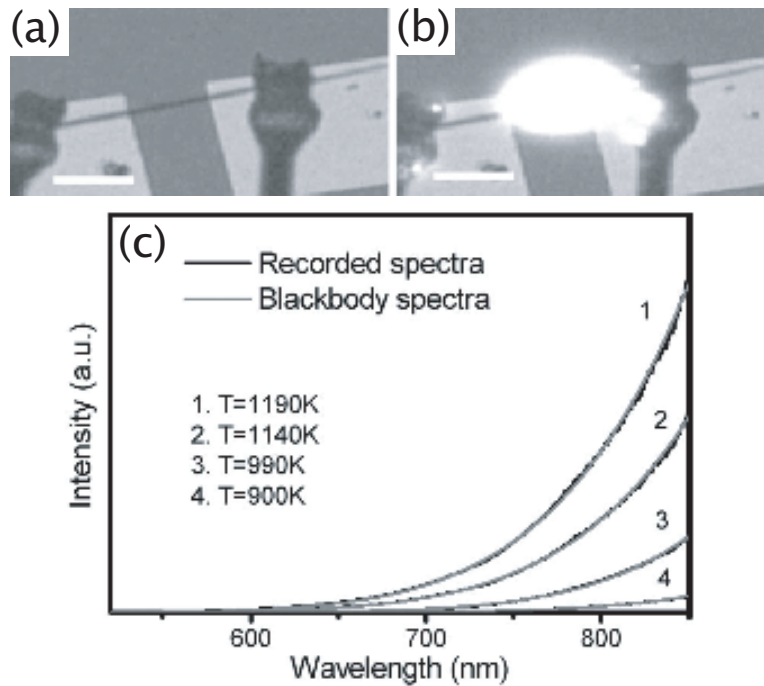


Figure 3.2 a) Image optique d'un filament de MWNTs partiellement déposé sur un substrat de silicium et connecté à deux électrodes. (échelle  $40\ \mu\text{m}$ ) b) Image optique du filament de MWNTs présenté en (a) lorsqu'un courant de  $0.21\ \text{mA}$  est appliqué. c) Spectres d'émission lumineuse du filament de MWNTs obtenus à différents courants. Les températures extraites à partir de fits de la loi de Planck sont indiquées sur cette figure. Tiré de [85].

filament correspondant à différents courants sont obtenues à partir du meilleur fit entre le spectre expérimental et la loi de Planck. D'après la figure 3.2 c, on voit que la température change en fonction du courant traversant le filament ( $\sim 900\text{-}1200\text{K}$ ). L'usage d'un polariseur a aussi permis d'observer que la lumière émise par ce dispositif était polarisée linéairement selon l'axe des nanotubes.

D'autres travaux réalisés sur des filaments composés de NTCs DWNT encapsulé dans une enceinte sous vide ont permis de comparer la performance d'ampoules à base de NTCs avec des ampoules plus standards composées d'un filament de tungstène.[86] La figure 3.3 présente une image optique des deux prototypes analysés lorsqu'ils sont opérés au même voltage ( $20\text{V}$ ). Ces images permettent de déterminer que la lumière est émise à partir de toute la surface du filament. Pour sa part, la figure 3.3b présente des spectres d'émission correspondant à différentes températures. Pour expliquer la forme de ces spectres, les auteurs proposent qu'à basse température ( $T < 1250\text{K}$ ), l'émission du filament soit due à l'effet Joule. Par contre, il est suggéré qu'à haute température ( $T > 1250\text{K}$ ), l'émission lumineuse résulte d'une combinaison d'effet Joule et d'électroluminescence. La contribution due à l'électroluminescence est présumée principalement sur la base de l'apparence de pics autour de  $407$ ,  $417$  et  $655\ \text{nm}$ , tel

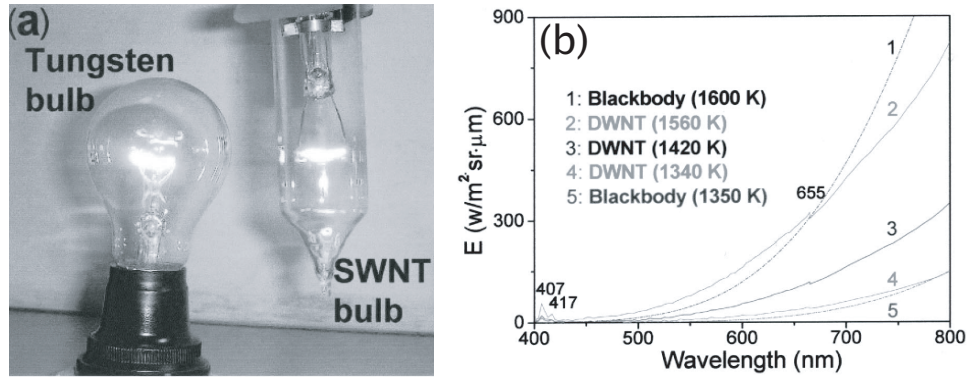


Figure 3.3 a) Comparaison entre une ampoule fabriquée à partir de SWNTs et une ampoule fabriquée à partir d'un fil de tungstène lorsque qu'un même voltage est appliqué (20V). L'ampoule à base de nanotubes est caractérisée par une meilleure luminosité et une meilleure fiabilité. b) Spectres d'émission mesurés dans la gamme du visible (400-800 nm) à partir d'un filament de MWNTs correspondant à différentes températures. Des pics à 407, 417 et 655 nm sont reportés et deviennent de plus en plus intenses lorsque la température augmente. Les spectres corps noir à 1350 et 1600 K sont montrés pour des fins de comparaison. Tiré de [86].

que montrée sur la figure 3.3 b.

Une deuxième publication rapporte l'étude de la radiation thermique à partir de filaments de NTCs dans une configuration d'ampoule électrique.[87] Similairement aux résultats discutés précédemment [86], ces travaux démontrent qu'un filament de SWNT est une source de lumière intense lorsque ce filament est soumis à un courant électrique. La figure 3.4a présente une image obtenue par microscopie électronique à balayage de la structure du filament tandis que les figures 3.4b-d montre des images dans le visible d'une ampoule à base de SWNTs émettant de la lumière incandescente correspondant à différents courants. La couleur de la source varie en fonction du courant appliqué sur le filament. Les spectres d'émission en fonction de la puissance électrique appliquée sont présentés sur la figure 3.4e. La disparité entre le spectre expérimental (spectres en forme de *cloches*) et spectre théorique prédit par la loi de Planck (spectres ayant la forme d'une montée exponentielle dans cette gamme d'énergie) indique que l'ampoule à base de nanotubes de carbone n'émet pas comme une source corps noir idéale, bien que l'interprétation proposée par les auteurs soit tout de même d'origine thermique.

À la lueur de l'ensemble de ces travaux, l'émission lumineuse de dispositifs macroscopiques à base de nanotubes de carbone est interprétée dans un contexte d'émission thermique pour la grande majorité des cas. Les spectres mesurés sur les filaments indiquent que la source se comporte, dans certains cas, comme un corps noir idéal tandis que, dans d'autres cas, la forme spectrale diverge considérablement de celle prédite par la loi de Planck.

Récemment, il a été rapporté que des dispositifs à base de graphène, un plan bidimension-

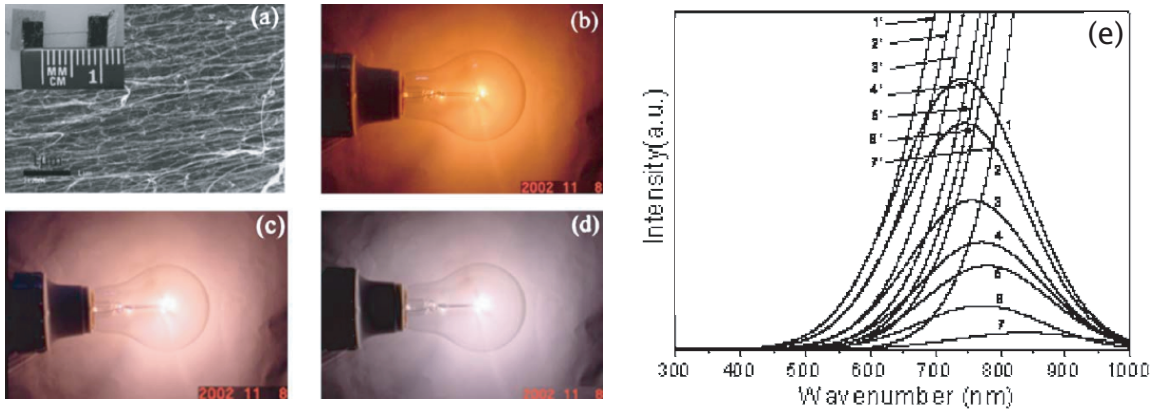


Figure 3.4 a) Images par microscopie électronique d'une corde faite à partir de SWNTs constituée de plusieurs minces fibres en parallèle. b)-d) Lumière incandescente émise à partir d'une ampoule constituée de SWNTs. La lumière change graduellement de l'orange au blanc au fur et à mesure que la puissance électrique appliquée augmente. e) Comparaison entre des spectres expérimentaux correspondants à différentes puissances électriques appliquées sur l'ampoule (de 1.02 à 9.55 W) et les meilleurs fits de la loi du corps noir sur chacun des spectres. Tiré de [87].

nel monoatomique composé exclusivement d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , émettent de la lumière d'origine thermique lorsque le dispositif est soumis à un courant électrique.[90–92] La figure 3.5 résume quelques-uns des résultats clés obtenus sur le graphène par différents groupes. La figure 3.5a présente l'émission de lumière résolue spatialement le long d'un plan de graphène. L'image SEM à gauche de cette image indique la configuration du transistor. Il est intéressant de remarquer que l'ensemble de la feuille de graphène émet de la lumière bien que le maximum de la zone d'émission se déplace le long du plan de graphène lorsque la tension de grille appliquée sur le dispositif varie.[90] Comme le graphène est un semi-conducteur à gap nul, les mécanismes d'électroluminescence par injection et par impact ne sont théoriquement pas attendus dans de tels dispositifs. Ainsi, l'émission thermique est donc le seul mécanisme d'émission lumineuse possible à partir de dispositifs à base d'un plan de graphène excités électriquement.

D'autres travaux similaires réalisés sur le graphène par *Yu et al.* démontrent que lorsqu'une tension est appliquée sur un plan de graphène, toute la surface du graphène émet de la lumière (voir figure 3.5b).[92] Comme précédemment, l'émission thermique est le mécanisme suggéré pour interpréter l'origine de l'émission. Des spectres d'émission mesurés par différents groupes de façon indépendante sont présentés à la figure 3.5c-e.[90–92] Comme le suggère les fits de la loi de Planck sur ces spectres, le graphène sous tension se comporte comme une source corps noir caractérisée par une émissivité spectrale constante. En plus de confirmer l'origine thermique de cette émission, la mesure de ces spectres permet aussi

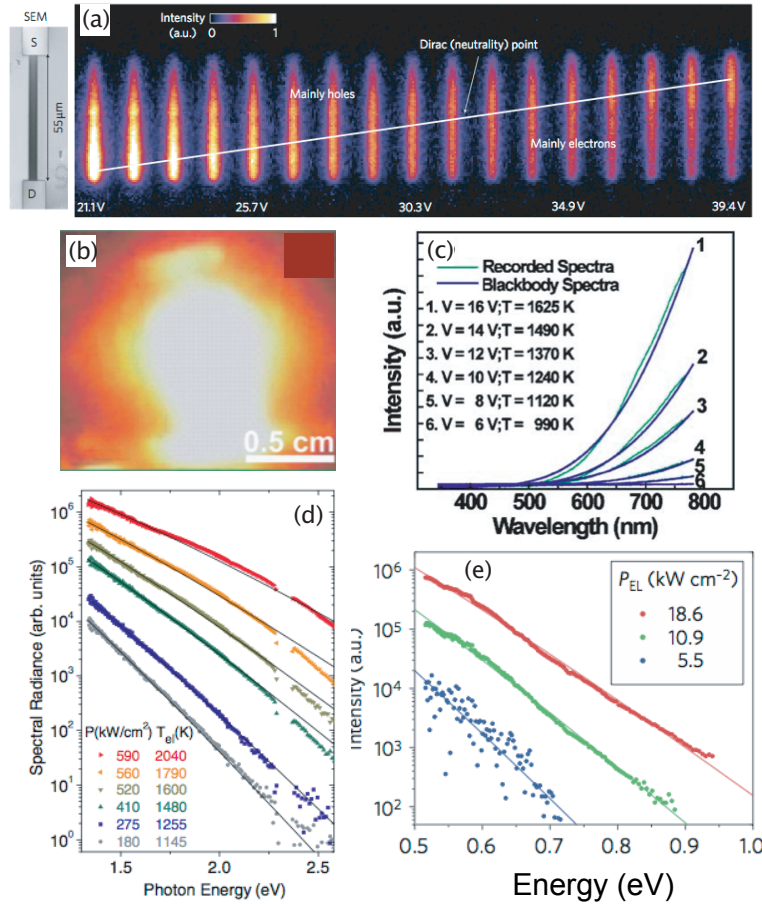


Figure 3.5 a) Images infrarouges d'un dispositif à base de graphène lorsque  $V_d = -30V$  et pour des tensions de grille qui varient entre  $V_g = 20V$  et  $V_g = 40V$ , tel qu'indiqué sur la figure. Une image par microscopie électronique à balayage (à gauche) montre que le dispositif est constitué d'une feuille de graphène connectée à deux électrodes : la source (S) et le drain (D). La zone du plan de graphène la plus lumineuse correspond au point de Dirac, qui peut être déplacé en changeant la tension de grille. La ligne blanche est un guide pour l'oeil représentant le déplacement du front lumineux. Tiré de [90]. b) Émission de lumière d'une feuille de graphène mesurée sous vide lorsqu'un voltage externe de 20 V est appliqué. Tiré de [92]. c) Comparaison entre les spectres d'émission expérimentaux d'un film de graphène suspendu à différents voltages appliqués sous vide avec les meilleurs fits du spectre de radiation d'un corps noir. Tiré de [92]. d) Radiance spectrale d'un échantillon de graphène en fonction de la puissance électrique par unité d'aire  $P$  dissipé dans le canal. Les spectres sont fittés avec la loi de Planck (courbe continue). Tiré de [91]. e) Spectres d'émission mesurés à partir d'un dispositif à base de graphène pour trois différentes puissances électriques. Tiré de [90].

d'extraire la température de la feuille de graphène en fonction du voltage à partir de la loi de Planck.

### 3.2 Fabrication des films suspendus

À l'instar des travaux antérieurs sur des dispositifs macroscopiques à base de nanotubes de carbone et de graphènes discutés à la section précédente, nous avons choisi de fabriquer des dispositifs à base de films macroscopiques suspendus de nanotubes de carbone dans le but d'étudier les caractéristiques de l'émission thermique propres aux nanotubes de carbone. Contrairement à la plupart des travaux réalisés précédemment sur dispositifs macroscopiques à base de films de nanotubes, nous avons choisi de connecter un film suspendu de nanotubes entre deux électrodes au lieu de connecter un filament. L'origine de l'émission ne devrait pas dépendre de la géométrie du canal pour ce type de dispositifs macroscopiques. La figure 3.6 présente une image optique d'un dispositif typique fabriqué dans le cadre de cette thèse pour faire cette étude. Ce film est constitué de NTCs VL déposé sur des électrodes d'or par une technique de filtration. La longueur de ce film est de 2.6 mm, son épaisseur est de 450 nm et sa résistance de  $75 \Omega$ .<sup>1</sup> Les détails de la technique de fabrication sont présentés ailleurs.[93] En bref, la source de nanotubes de carbone est préalablement purifiée à l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) par la méthode décrite à la section 2.1.2. Les tubes purifiés sont ensuite dispersés dans du cholate de sodium par sonication suivi d'une étape de centrifugation. Par la suite, les films sont formés en filtrant le supernatant de la suspension de nanotubes à l'aide d'un filtre à base de cellulose (Millipore MF- Filters, dimension des pores  $0.22 \mu m$ ).[94] Ce type de film est utilisé, car ils se dissolvent dans l'acétone assez rapidement ( $\sim 25$  minutes) permettant ainsi de déposer le film sur une vaste gamme de substrat. Nos substrats sont composés de silicium fortement dopé n recouvert d'une couche d'oxyde de silicium de 100 nm. Ces substrats comportent des tranchées préalablement fabriquées par un procédé de gravure (procédé Bosch) dans le but de fabriquer des films suspendus.

### 3.3 Résultats

#### 3.3.1 Localisation spatiale de la zone d'émission

Dans un premier temps, nous étions intéressés à connaître la localisation de la zone d'émission de films suspendus de NTCs lorsqu'une tension est appliquée entre les électrodes. La figure 3.7 présente deux images optiques dans l'infrarouge proche mesurées sous vide d'un dispositif ayant les mêmes caractéristiques que celle de la figure 3.6. L'image de gauche correspond à l'image du film sans tension appliquée tandis que celle de droite est une image

---

1. Ces films ont été conçus par Benoit Cardin St-Antoine dans les laboratoires de l'Université de Montréal.



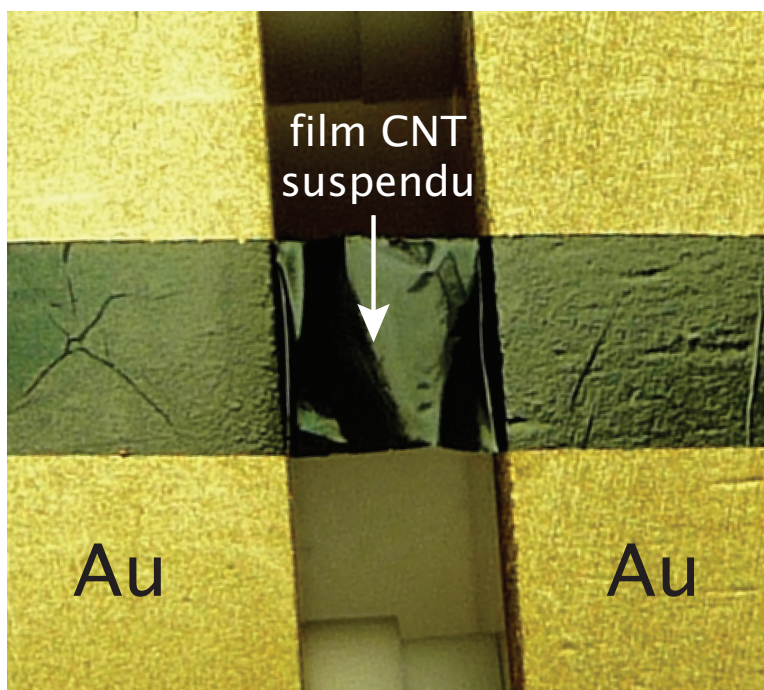


Figure 3.6 Image optique d'un film de nanotubes de carbone VL suspendu et connecté à deux électrodes d'or. La longueur de la portion suspendue du film ainsi que sa largeur sont de 2.6 mm tandis que son épaisseur est de 450 nm.

prise lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du dispositif. Nous constatons que l'émission infrarouge est localisée sur toute la surface du film tel qu'attendu pour une émission thermique. De plus, le maximum de la zone d'émission est localisé au centre du film (pas montré), ce qui confirme également l'origine thermique de l'émission sachant que la chaleur emmagasinée ne peut se dissiper que par les contacts pour un film suspendu de nanotubes de carbone mesuré sous vide.

Des mesures semblables ont aussi été réalisées à l'air et sous atmosphère d'argon. Ces mesures ont montré que sous ces conditions, l'émission est localisée sur toute la surface du film de façon tout à fait similaire à ce qui a été observé sous vide.

### 3.3.2 Effet du substrat

Le choix de suspendre le film a pour but de favoriser une élévation de température du film lors du passage d'un courant sachant que la thermalisation par le substrat est inefficace pour un film suspendu. Pour valider cette hypothèse, nous avons fabriqué un film épais de nanotubes de carbone similaire à celui présenté sur la figure 3.6, à la différence que ce film est partiellement suspendu et partiellement déposé sur un substrat de silicium recouvert d'une couche de 100 nm de  $\text{SiO}_2$ . Trois images de ce film sont montrées sur la figure 3.8 : (a)

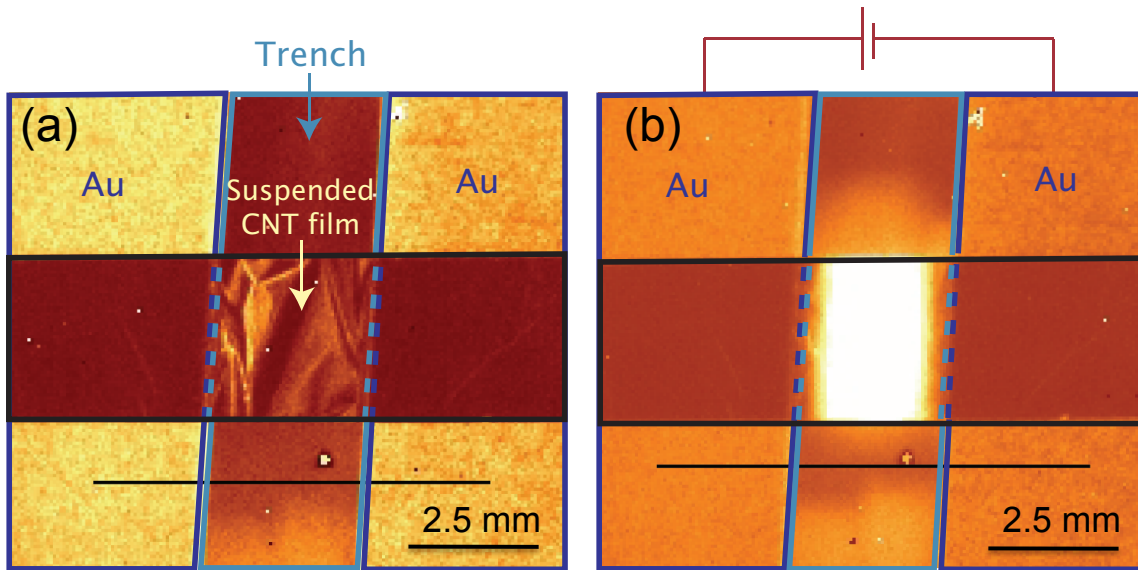


Figure 3.7 Images infrarouges du dispositif présenté à la figure 3.6. a) sans tension appliquée et b) avec une tension appliquée entre les électrodes. Il est à noter que la mince ligne noire horizontale dans le bas de l'image est une ligne de mauvais pixel sur le détecteur IR.

une image optique du film, (b) une image infrarouge sans courant appliqué et (c) une image infrarouge mesurée lorsqu'un courant est appliqué sur le dispositif. Ces images démontrent clairement que lorsque le film est sous tension, seulement la partie suspendue du film émet de la lumière. La portion du film qui est déposée sur le substrat n'émet aucune lumière détectable dans l'infrarouge proche. Ces résultats confirment que le substrat se comporte comme un excellent réservoir qui fournit un canal de dissipation de chaleur efficace pour le film.

### 3.3.3 Spectres d'émission

Tout comme la résolution spatiale de la zone d'émission, le spectre de la source est aussi un discriminant important pour déterminer le mécanisme d'émission dominant. Ainsi, pour extraire les spectres d'un film suspendu sous tension, nous avons inséré une fente de 15 microns à proximité du film. La présence de la fente permet de convertir la source macroscopique en source ponctuelle, une condition nécessaire à l'extraction du spectre à partir de notre montage optique. La fente a été positionnée au centre du film de sorte que l'axe de la fente soit perpendiculaire à la distance entre les électrodes et perpendiculaire à la direction de dispersion du prisme.

La figure 3.9 présente l'évolution du spectre en fonction de la tension appliquée entre les électrodes. Il est important de remarquer que les spectres correspondant à une tension supérieure à 0.9 eV ne s'étendent pas sur toute la gamme d'énergie de détection ( $\sim 0.5$ -1.3



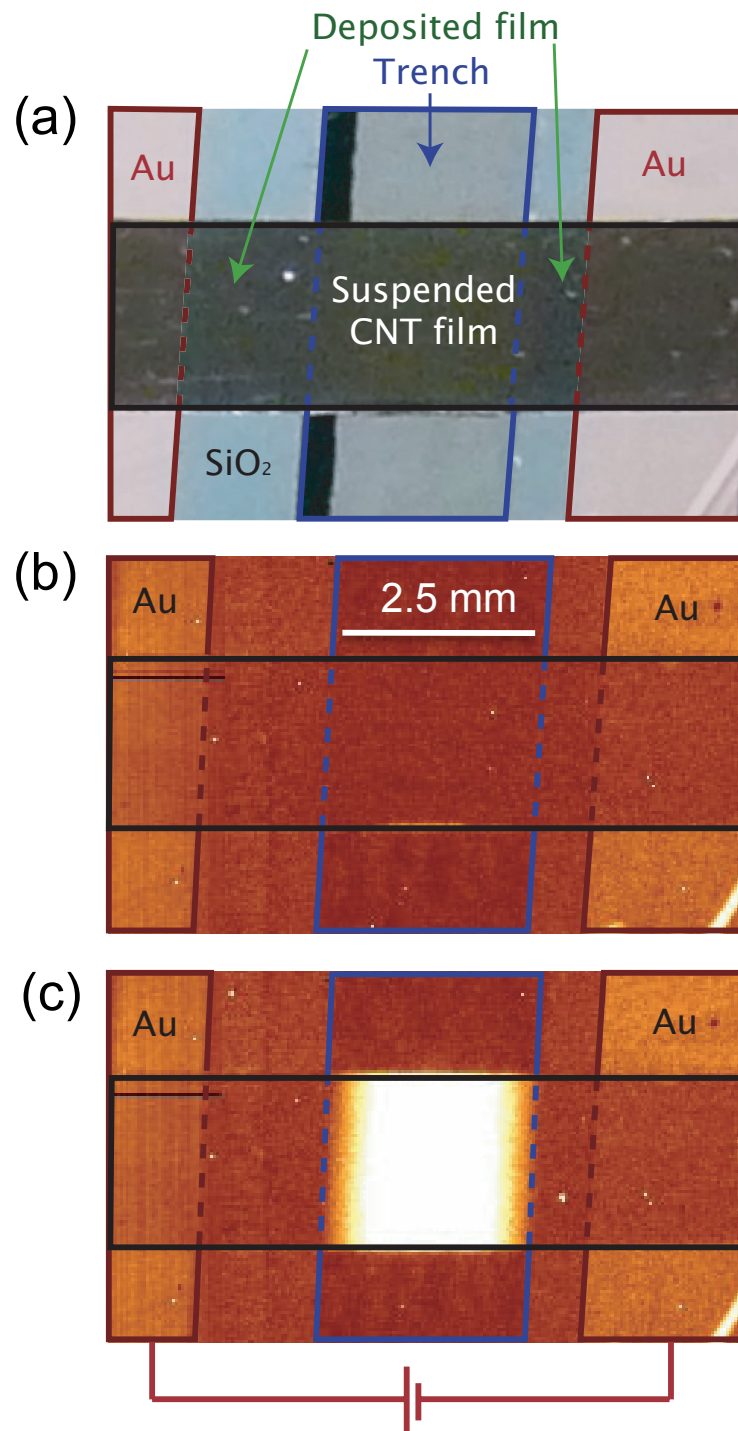


Figure 3.8 Images d'un dispositif similaire à celui présenté à la figure 3.6 mais avec un canal partiellement suspendu par-dessus une tranchée et partiellement déposé sur un substrat isolant (SiO<sub>2</sub>). a) Image optique du dispositif, b) image infrarouge du dispositif sans tension appliquée et c) image infrarouge du dispositif avec une tension appliquée entre les électrodes.

eV). Il en est ainsi, car à basse énergie, le signal est intense au point de complètement saturer le détecteur. Les plages d'énergie saturées ont toutes été retirées des spectres. La figure 3.9, présente aussi le meilleur fit de la loi de Planck obtenu (courbes en continues) associé à chacun des spectres expérimentaux (courbes pointillées). Globalement, l'accord entre le fit de la loi de Planck et la courbe expérimentale est très bon pour l'ensemble des voltages appliqués, ce qui confirme que l'émission lumineuse à partir de films suspendus est effectivement d'origine thermique.

Tel que discuté à la section 1.4.3, la loi de Planck comporte deux paramètres de fit : le facteur géométrique  $A$  et la température de la source  $T$  (voir équation 1.17). Les courbes de la figure 3.9 ont toutes été obtenues en fixant la valeur de  $A$  à  $1.4 \times 10^{15} (\text{s} \cdot \text{eV})^{-1}$  de sorte que le seul paramètre variable est la température. Cette valeur du paramètre  $A$  a été choisie en trouvant le meilleur fit sur le spectre associé à une tension de  $V=1.4\text{V}$ . Comme les dimensions de la source ne devraient pas varier en fonction du voltage, nous avons choisi de fixer la valeur de  $A$  de la loi de Planck pour l'obtention des fits présentés sur la figure 3.9.

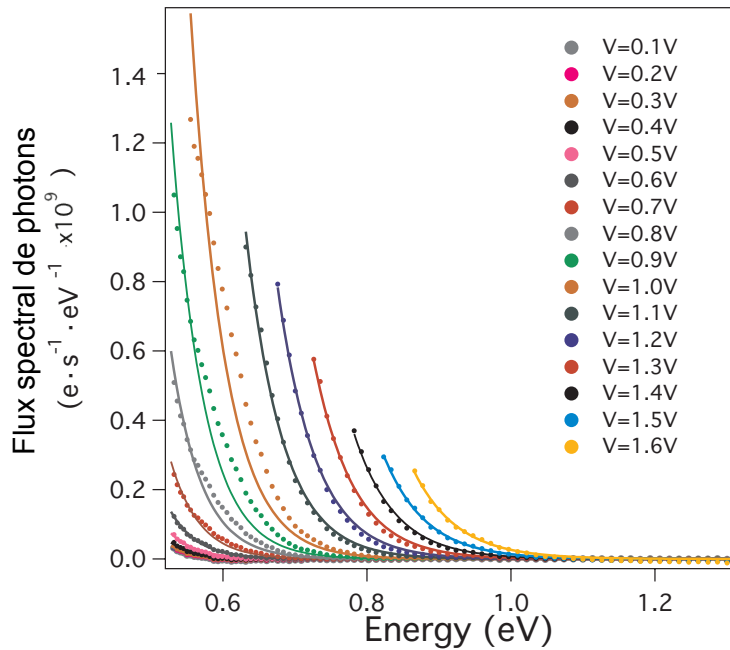


Figure 3.9 a) Spectres d'émission d'un film de NTCs VL en fonction du voltage passant dans le film. Les courbes pointillées correspondent aux spectres expérimentaux tandis que les lignes continues sont les meilleurs fits de la loi de Planck pour chacun des spectres.

Cependant, nous constatons néanmoins de légères déviations entre les spectres expérimentaux et les meilleurs fits de la loi de Planck qui leur correspondent. Tel que discuté dans la section 1.4.3, le spectre d'émission thermique d'une source quelconque est défini comme le produit de la loi de Planck par l'émissivité spectrale du matériau à la température de la

source. Ainsi, une interprétation possible pour expliquer ces déviations observées est l'absence du paramètre d'émissivité du film dans la procédure de fit. En supposant que la loi de Kirchhoff s'applique sur ce dispositif, l'émissivité spectrale du film à une température donnée devrait avoir une forme similaire au spectre d'absorption à cette même température. Les spectres d'absorption du film, avec et sans recuit, mesurés à la température de la pièce sont présentés sur la figure 3.10. Ces spectres comportent des maxima correspondant aux premières transitions excitoniques  $E_{11}^s$  et  $E_{22}^s$ . L'émissivité spectrale à la température de la pièce devrait donc avoir une forme similaire à ces spectres. Par contre, comme le film est chauffé par un courant et que l'émissivité est fonction de la température, le spectre d'émissivité à un voltage donné pourrait diverger considérablement des spectres d'absorption à la température de la pièce présentés sur la figure 3.10.

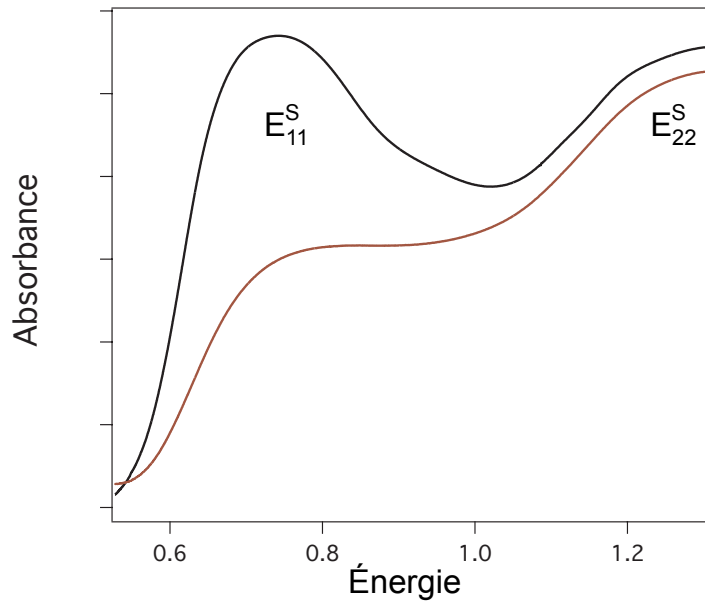


Figure 3.10 Spectre d'absorption d'un film de nanotubes de carbone avant (courbe rouge) et après un recuit à 500 C (courbe noire).

Par contre, il devient théoriquement possible d'extraire, de façon qualitative, l'émissivité spectrale du film en fonction du voltage (ou de la température) en divisant le spectre expérimental par le meilleur fit de la loi de Planck. Nous avons tenté de réaliser une telle analyse à partir de nos mesures spectrales sur les films. Par contre, plusieurs difficultés ont compliqué cette analyse. Premièrement, tel que discuté précédemment, pour les spectres au-delà de 0.9 V, la saturation du détecteur restreint considérablement l'étendue du spectre à basse énergie. À haute énergie, l'émissivité peut difficilement être obtenue par cette technique, car le signal est très faible pour une source corps noir dans cette portion du spectre aux températures d'intérêts dans cette thèse. L'émissivité ne peut donc pas être extraite ni dans la zone de

saturation du détecteur (basse énergie), ni dans la région caractérisée par un faible rapport signal sur bruit (haute énergie). Dans ces conditions, l'émissivité ne peut être extraite que sur une petite partie de la gamme de détection du détecteur de sorte que seulement de petits *morceaux* d'émissivité sont accessibles pour un voltage donné. Comme chaque *morceau* est associé à un voltage différent (et conséquemment à une température différente), cette méthode ne permet d'extraire que des spectres d'émissivité sur de petites gammes d'énergie. Comme l'émissivité est possiblement une fonction de la température pour les NTCs, la juxtaposition de tous les *morceaux* d'émissivité pour obtenir l'émissivité moyenne du film n'est pas possible. Pour que cette technique fonctionne, il faudrait une source qui procure un bon rapport signal sur bruit sur l'ensemble de la plage de détection du détecteur, et ce, sans le saturer. Un détecteur plus sensible et ayant un seuil de saturation plus élevé pourrait aussi permettre de contourner ce problème.

De plus, la figure 3.10 montre qu'un recuit sur le film a un effet important sur la forme du spectre d'absorption. Il est connu qu'un recuit sur un film de NTCs contribue à bruler le carbone amorphe et les autres impuretés au sein du film. La présence de ces impuretés ont pour effet d'élargir et d'atténuer les transitions excitoniques propres aux nanotubes. Il est donc suggéré de faire un recuit préalablement aux mesures d'émission en fonction du voltage pour s'assurer que la composition du film n'évolue pas au cours de la rampe de tension.

### 3.3.4 Température en fonction du courant

Comme la loi de Planck est fonction de la température, il devient possible d'extraire à partir du fit une limite inférieure de la température du film en fonction de la tension appliquée. La figure 3.11 rapporte la température en fonction du voltage appliqué pour trois valeurs du paramètre  $A$ . La courbe du centre (bleue et constituée de +) correspond aux températures associées à une valeur de  $A$  moyenne, soit  $A = 1.4 \times 10^{15} (s \cdot eV)^{-1}$ , la valeur choisie pour obtenir les fits de la figure 3.9. Comme le choix de cette valeur est, d'une certaine façon, arbitraire, nous avons aussi répertorié l'évolution de la température pour la valeur minimale et maximale du paramètre  $A$  correspondant respectivement aux courbes rouges composées de cercles pleins et vides sur la figure 3.11. ( $A_{Tinf} = 8.4 \times 10^{16} (s \cdot eV)^{-1}$  et  $A_{Tsup} = 1.7 \times 10^{14} (s \cdot eV)^{-1}$  associés respectivement aux tensions  $V=0.5V$  et  $V=0.9V$ ). Ainsi, il est raisonnable de supposer que la valeur réelle de la limite inférieure de la température se trouve dans l'intervalle correspondant à la zone grise de la figure 3.11. L'incertitude trop grande sur les valeurs de température extraites par cette technique nous a empêchés de réaliser une analyse de l'évolution de la température en fonction du voltage (ou de la puissance).

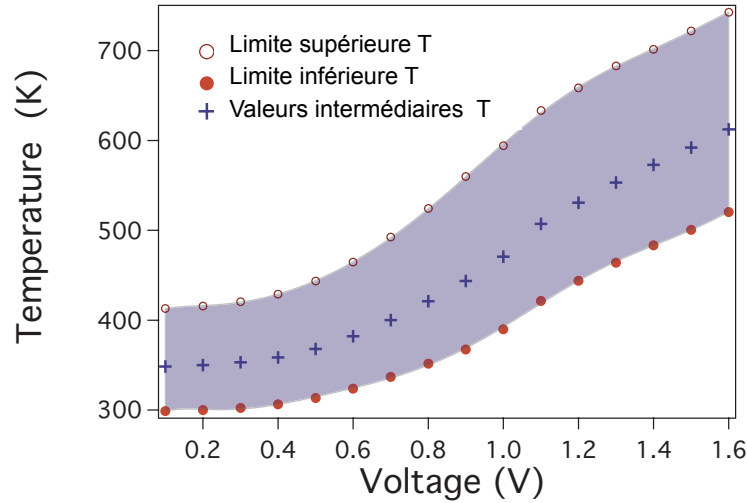


Figure 3.11 Températures extraites du fit de la loi de Planck en fonction du voltage appliqué. La zone grise est délimitée par deux valeurs fixes du paramètre de fit  $A$ , l'une inférieure et l'autre supérieure. La courbe en bleu est obtenue en utilisant une valeur de  $A$  intermédiaire.

### 3.4 Conclusions principales

La zone d'émission ainsi que la forme spectrale mesurée sur des films suspendus épais de NTCs laissent peu de doutes quant à l'origine de l'émission lumineuse observée. De façon similaire à ce qui a préalablement été mesuré dans la littérature sur des dispositifs macroscopiques à base de NTCs et de graphène, les spectres mesurés sur nos films suspendus ont une forme dictée par la loi de Planck et toute la surface du canal émet de la lumière. Le mécanisme à l'origine de l'émission de lumière dans ce type de dispositifs est, sans contredit, la radiation thermique.

Bien que de faibles déviations soient observées et possiblement causées par la composante d'émissivité propre aux films de nanotubes de carbone, il n'a pas été possible d'extraire l'émissivité spectrale de cette source à cause de la forme de la loi de Planck qui est peu propice à une telle analyse.

Finalement, comme un film suspendu de nanotubes se comporte comme une source purement thermique, il devient alors possible d'extraire une estimation de la température du film en fonction de la tension appliquée à partir de la loi de Planck. Des températures relativement faibles, de l'ordre de 300K à 750K associées à pour des tensions variant de 0.1V à 1.6V, ont été obtenues.

## CHAPITRE 4

### Émission de lumière à partir de réseaux de nanotubes de carbone

Dans ce chapitre, nous étudierons l'émission lumineuse de réseaux de nanotubes de carbone en configuration de transistors. Qu'advient-il du spectre d'émission lorsque le courant passe au travers un réseau de NTCs ? L'émission de lumière est-elle dominée par la radiation thermique comme c'est le cas pour les films suspendus (voir chapitre 3) ou plutôt par un processus d'électroluminescence ? Dans un dispositif à base de réseaux tel que décrit à la section 1.3, il est attendu que le contact direct du réseau avec le substrat, les jonctions entre les nanotubes ainsi que les électrodes contribuent à dissiper une partie importante de la chaleur générée par effet Joule lors du passage du courant. Comme les mesures ont toutes été faites à l'air ambiant, il se peut que l'air contribue aussi à la dissipation de chaleur bien que cette contribution est probablement faible par rapport aux autres canaux de dissipation de la chaleur. La figure 4.1 résume les différents processus en jeu lorsqu'un réseau de nanotubes est chauffé par effet Joule. Comme une dissipation efficace de la chaleur réduit la température du matériau lors du chauffage, une faible radiation thermique est attendue pour ce type de dispositifs. Pour cette raison, nous croyons que l'électroluminescence dominera l'émission de lumière à bas champ dans ce type de dispositif. Ce chapitre a pour principal objectif d'explorer l'émission de lumière à partir de réseaux de NTCs mesurés à l'air et d'en extraire la signature spectrale propre à l'électroluminescence.

Dans un premier temps, une revue de la littérature sur les avancées réalisées sur des dispositifs à base de réseaux de nanotubes de carbone sera présentée. Ensuite, les caractéristiques électriques propres aux transistors à base de réseaux de nanotubes de carbone seront discutées. Dans la section des résultats, des mesures résolues spatialement d'intensité lumineuse sur des NNFETs ayant un long canal ( $\sim 250\mu m$ ) seront discutées dans le but de déterminer le mécanisme qui domine l'émission de lumière dans les réseaux. Par la suite, une étude comparative entre les spectres d'émission de NNFETs et les spectres d'absorption mesurés sur plusieurs sources de NTCs (VL, CoMoCAT, DWNT) sera présentée dans le but de déterminer si l'ensemble des nanotubes au sein d'une source contribue à l'émission. Finalement, un modèle théorique simple sera proposé pour expliquer les résultats expérimentaux.

#### 4.1 Revue de littérature sur les réseaux de nanotubes de carbone

La fabrication et la caractérisation de transistors à base de réseaux de NTCs ont généré un engouement important au cours des dernières années.[94–96] Les avantages associés à ce

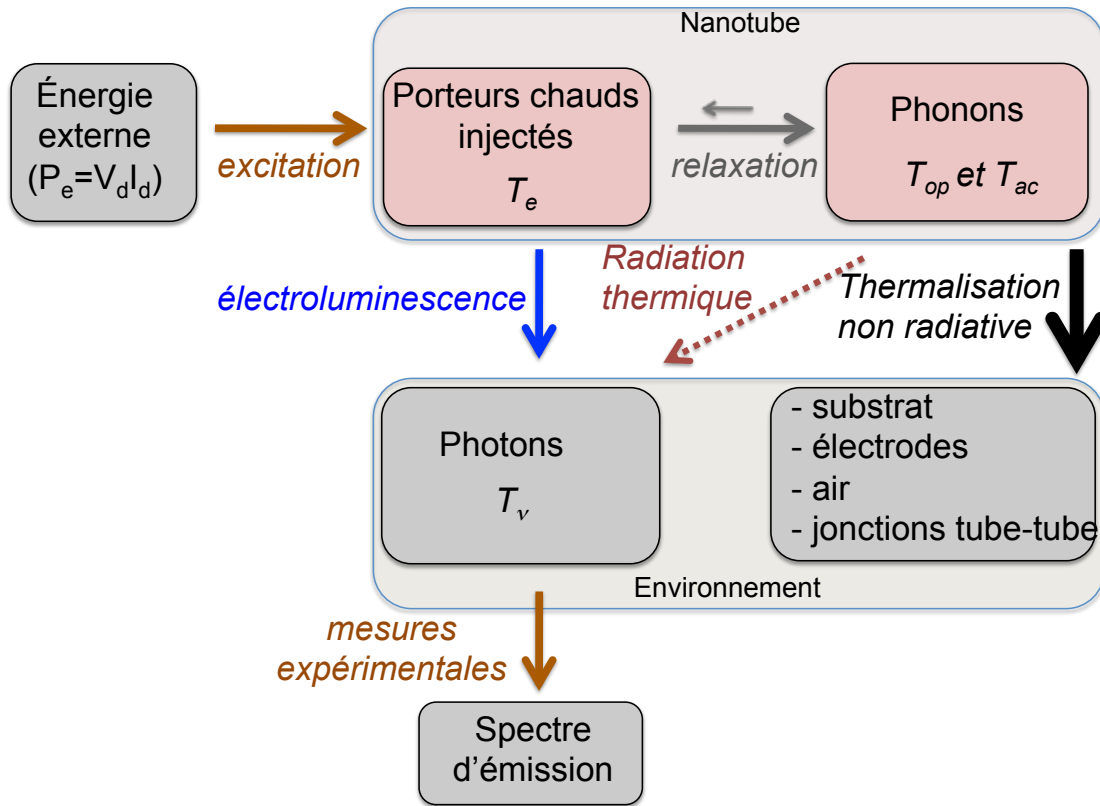


Figure 4.1 Bilan d'énergie des dispositifs à base d'un réseau de nanotubes de carbone chauffés par effet Joule.

type de dispositifs macroscopiques par rapport aux NTCs individuels sont, entre autres, la stabilité, la reproductibilité et la facilité de fabrication.

La stabilité et la robustesse est renforcée pour les NNFETs par rapport aux CNFETs étant donné le nombre important de trajectoires électriques en parallèle dans un réseau. Ainsi, pour un réseau, endommager une trajectoire ne signifie pas nécessairement la perte du composant. Par contre, lorsque le nanotube constituant le canal d'un CNFET est endommagé, le dispositif cesse complètement de fonctionner. La reproductibilité est ainsi accrue dans les réseaux, car le canal est composé d'un ensemble de NTCs caractérisé par une distribution en diamètre qui varie d'une source de NTCs à l'autre. Les caractéristiques du transport et de l'émission résultent donc d'un moyennage sur un ensemble de NTCs constituant le canal. Ainsi, un ensemble de NNFETs homogène fabriqué à partir d'une même source devrait avoir des caractéristiques électriques et optiques similaires. Pour les NTCs individuels, cette reproductibilité d'un dispositif à l'autre n'est pas observée, car les propriétés de transport d'un NTC varient fortement en fonction du diamètre (voir section 1.1). Finalement, tel que discuté dans la section 2.1.7, seulement quelques paires d'électrodes de l'échantillon sont reliées par un nanotube lors de la fabrication de CNFETs par lithographie optique tandis

que potentiellement, toutes les paires d'électrodes sont connectées dans le cas d'un réseau uniforme sur toute la surface de l'échantillon, ce qui augmente considérablement le nombre de dispositifs fonctionnels sur un échantillon.

En plus d'avoir des caractéristiques électriques compétitives au niveau du transport [94–96], il a été démontré que ce type de dispositifs en réseau présente d'autres propriétés intéressantes comme la photoconductivité [97] et une réponse bolométrique [98]. Par contre, aucun travail antérieur ne rapporte l'émission de lumière excitée électriquement pour des dispositifs dont le canal est composé d'un réseau.

## 4.2 Caractéristiques électriques des transistors

On considère que lorsque la densité de NTCs dans le réseau est suffisante pour permettre le passage d'un courant, le système a atteint le régime de percolation. Dans ces circonstances, le transport dans un réseau se fait en régime percolatif. Les chemins percolatifs sont composés d'une combinaison de NTCs métalliques et semi-conducteurs. Une caractéristique  $I_d - V_g$  typique d'un NNFET en régime percolatif est présentée sur la figure 4.2. Il est à noter que cette courbe est similaire à celle d'un CNFET composé d'un NTC semi-conducteur (voir figure 5.8). En effet, le courant est modulé en fonction de la tension de grille avec un état *OFF* caractérisé par un courant nul. On peut aussi constater que ce transistor comporte une faible branche n. Ce type d'ambipolarité partiel émerge généralement suite à l'encapsulation du dispositif sous une couche de 150 nm de parylène C déposée directement sur le réseau et suivi d'un recuit sous vide à 200 °C durant 24h.[41] Malgré cette passivation, la branche p du dispositif reste habituellement plus importante que la branche-n. Sans passivation, les NNFETs sont généralement unipolaires type p et ce, pour toutes les sources de NTCs utilisées jusqu'ici pour la fabrication des dispositifs. La plupart des mesures optiques présentées dans cette section ont été réalisées sur des NNFETs sans passivation.

Lorsque la densité du réseau augmente, les trajectoires électriques deviennent éventuellement composées uniquement de nanotubes métalliques. On dit alors que le dispositif a atteint le seuil de percolation métallique. Dans ce cas, le NNFET est caractérisé par un état *OFF* correspondant à un courant de fuite important (pas montré). Comme il est attendu que seuls les nanotubes de carbone semi-conducteurs émettent de la lumière par électroluminescence, nous avons préconisé les mesures sur des NNFETs dont la densité est inférieure au seuil de percolation métallique.

Une forte hystérésis est observée sur tous les dispositifs mesurés lors du balayage aller-retour de la tension de grille. Comme pour les CNFETs individuels, cette hystérésis est typique pour les NNFETs. Il est généralement admis que la cause de cette hystérésis est due au piégeage de charges dans des états donneurs et accepteurs de la surface de la couche



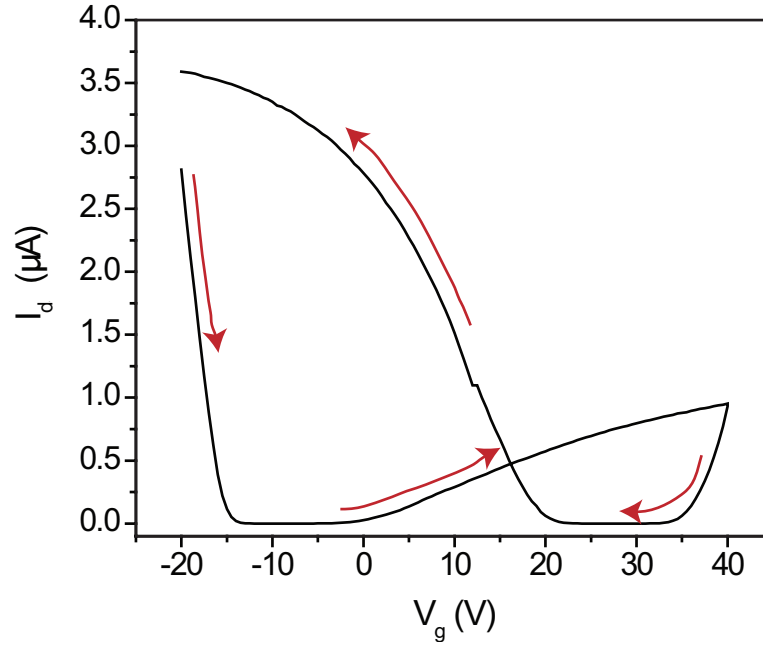


Figure 4.2 Courbe de transfert électrique  $I_d - V_g$  typique d'un NNFET fait à partir de NTCs VL. Les paramètres de ce dispositif sont :  $V_d = -10V$ , distance entre les électrodes de  $100 \mu m$  et la largeur du canal de  $100 nm$ .

d'oxyde de grille.[99]

### 4.3 Résultats et discussion

#### 4.3.1 Zone d'émission

Il est possible de fabriquer des dispositifs à base de réseaux de nanotubes dont la longueur du canal est supérieure à la longueur des nanotubes constituant le réseau. À l'opposé, un dispositif à base d'un nanotube individuel aura un canal dont la longueur sera nécessairement inférieure à la longueur du nanotube qui le compose. Pour les réseaux, si le canal est plusieurs fois supérieur à la résolution spatiale du spectromètre/imageur SIMON ( $\sim 27 \mu m/\text{pixel}$ ), il devient alors possible de résoudre spatialement la zone d'émission, un bon indicateur pour investiguer plus en profondeur le mécanisme à l'origine de l'émission de lumière. Dans cette optique, nous avons fabriqué un NNFET type p composé d'un long canal (longueur= $250 \mu m$ , largeur= $100 \mu m$ ), tels que présentés sur la figure 4.3a.

L'émission de lumière de ce dispositif a été mesurée à l'air à l'aide de notre montage en mode imagerie. Des combinaisons de tensions ( $V_d$  et  $V_g$ ) positives (figure 4.3b) et négatives (figure 4.3c) ont été appliquées sur ce dispositif dans le but d'inverser la localisation de la source et du drain. Ces images indiquent clairement que la zone d'émission est localisée à

proximité du contact où les porteurs minoritaires sont injectés, soit le drain. Lorsque les tensions appliquées sur les électrodes changent de polarité, la zone d'émission est relocalisée sur l'autre électrode, car inverser les polarités sur un transistor a pour effet d'inverser la source et le drain. Cette zone d'émission est très différente de celle observée sur les films suspendus de nanotube de carbone (voir chapitre 3), pour lesquels nous avons observé que toute la portion suspendue du film émettait de la lumière lorsqu'une tension était appliquée (voir la figure 3.7 de la section 3.3.1).

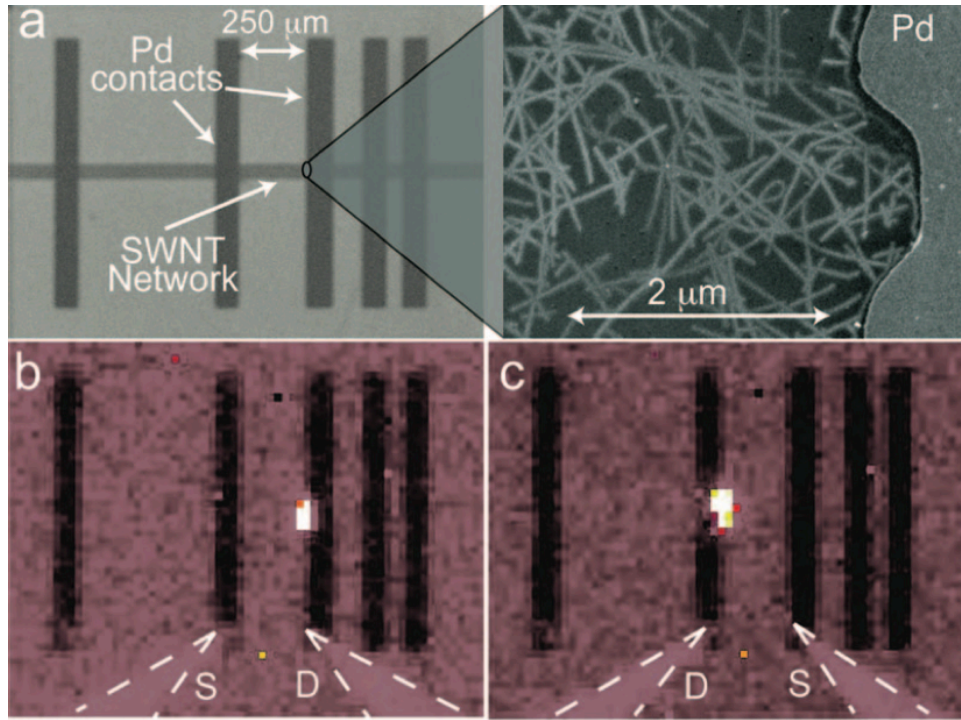


Figure 4.3 a) Image obtenue par microscopie électronique d'un NNFET ayant un long canal ( $\sim 250\mu\text{m}$  fait à partir de nanotube VL. La distance entre les électrodes est de  $250\mu\text{m}$  et la largeur du réseau de  $100\mu\text{m}$ . b) image infrarouge de la zone d'EL obtenue sur le NNFET typique présenté en a). La zone d'émission est localisée à proximité de l'électrode de drain (D) à  $V_g = V_d/2 = -30\text{V}$  c) La zone d'émission change de côté lorsque la polarité du voltage appliquée change de signe, c'est-à-dire lorsque  $V_g = 30\text{V}$  et  $V_d = 60\text{V}$ .

Si le mécanisme d'excitation par impact était à l'origine de l'émission dans les NNFETs, le maximum d'émission devrait être soit localisé près de la source, là où les porteurs chauds et majoritaires sont injectés pour un transistor de type p [100], soit localisé sur des défauts dans le réseau.[101] Similairement, si l'émission thermique excitée par effet Joule était à l'origine de l'émission lumineuse dans les NNFETs, la zone d'émission devrait être localisée sur tout le canal avec un maximum d'intensité au centre, là où la dissipation de la chaleur par les contacts est minimale.[102] Comme la mesure expérimentale ne donne ni l'une ni l'autre de ces options, nous pouvons exclure les mécanismes d'excitation par impact et d'émission

thermique comme étant responsables de l'émission lumineuse dans les NNFETs.

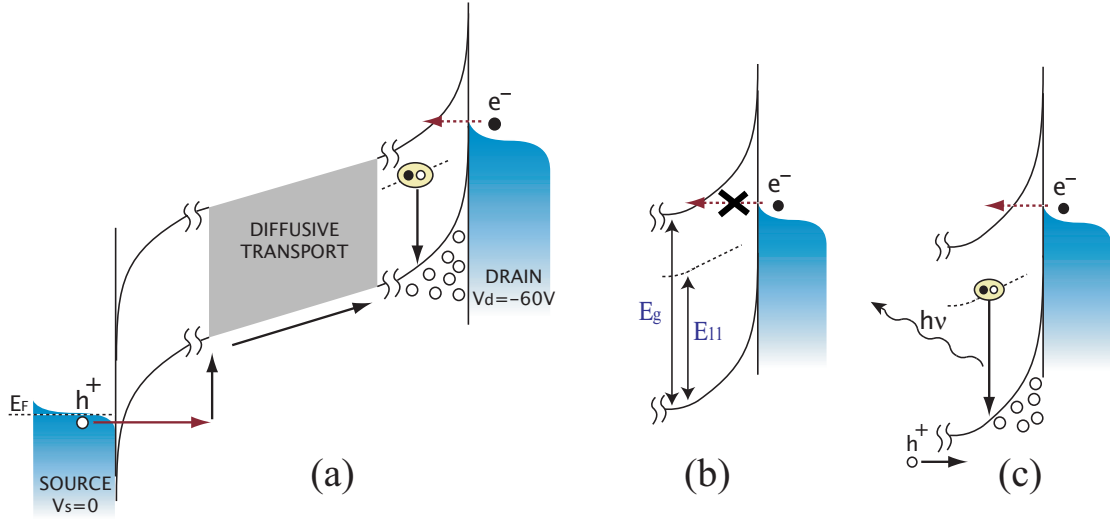


Figure 4.4 a) Structure de bande pour un NNFET unipolaire type p lorsque  $V_g = -30V$  et  $V_d = -60V$ . Dans ce cas, le courant est dominé par les trous et la zone d'émission est localisée sur le drain. b) Courbure de la barrière Schottky au drain sans courant de trous traversant le dispositif. La barrière ne permet pas aux électrons d'être injectés dans le réseau. c) Courbure de la barrière Schottky au drain lorsqu'un courant de trous traverse le dispositif. La présence du courant de trous permet de courber davantage la barrière, ce qui permet ainsi aux électrons d'être injectés dans le réseau.

La localisation de la zone d'émission à proximité du drain suggère plutôt que la recombinaison radiative d'excitons vient des porteurs minoritaires (ici les électrons) qui fuient à partir du drain et interagissent avec les porteurs majoritaires (ici les trous). L'absence de courant d'électrons dans la caractéristique électrique  $I_d-V_g$  (transistor exclusivement unipolaire type p), suggère que l'injection d'électrons est un processus dynamique causé par la présence des porteurs majoritaires à proximité du drain. La figure 4.4a illustre le modèle proposé. Nous croyons que lorsque le NNFET opère en régime unipolaire à fort courant, les trous majoritaires s'accumulent au drain probablement suite à une réflexion sur le contact. Ce phénomène pourrait donc causer une charge d'espace positive à proximité du drain qui aurait pour effet de générer une courbure de bande supplémentaire du NTC près du drain de manière à favoriser l'injection d'électrons au travers la barrière Schottky. La figure 4.4 illustre la courbure de bande de la barrière Schottky localisée près du drain en absence de trous accumulés (4.4b) et avec une accumulation de trous (4.4c). Un mécanisme similaire a préalablement été suggéré pour expliquer l'augmentation de l'intensité lumineuse près des contacts dans les transistors ambipolaires opérés à haut courant.[101, 103]

### 4.3.2 Spectres d'émission des NNFETs

Nous avons mesuré les spectres d'émission de NNFETs faits à partir de différentes sources de NTCs et les avons comparés aux spectres de CNFETs individuels faits à partir de la même source. La figure 4.5 présente des spectres typiques d'un NNFET fait à partir de NTCs VL mesuré à l'air. Ces spectres ont été mesurés à l'aide de deux éléments dispersifs dans les mêmes conditions de tensions appliquées ( $V_d = -110\text{V}$ ,  $V_g = -20\text{V}$ ) et sur le même NNFET.<sup>1</sup> La courbe inférieure a été mesurée avec le Grism de silice tandis que la courbe supérieure avec le prisme d'Amici. Les deux spectres ont sensiblement la même forme mais une légère différence d'intensité est observée. La différence de coefficient de transmission entre les deux éléments dispersifs pourrait être à l'origine de cette déviation. Nous avons déterminé que l'efficacité d'émission (photons émis par porteur injecté) pour les NNFETs est de l'ordre de  $10^{-5}$ . Bien que l'émission de transistors à base de nanotubes individuels sera discutée en détail au chapitre 5, il est toutefois intéressant de noter dès maintenant que les pics d'émission pour des CNFETs VL excités électriquement (voir figure 5.12), ont un maximum à des énergies semblables aux spectres de NNFETs VL, soit autour de 0.69 eV. Nous constatons aussi que la largeur à mi-hauteur est plus grande pour les NNFETs ( $\sim 180\text{ meV}$ ) que pour les CNFETs ( $\sim 80\text{-}150\text{ meV}$ ). Une augmentation de l'intensité est notée lorsque le voltage de drain augmente sur un NNFET, mais l'énergie du maximum ainsi que la largeur à mi-hauteur ne varie pas significativement en fonction de  $V_d$ , telles que présentées sur la figure 4.6. Tous les NNFETs mesurés (plus d'une douzaine) présentent le même genre de propriétés.

Un autre résultat intéressant est que le spectre d'émission d'un NNFET VL s'étend sur une gamme d'énergie ( $\sim 0.60\text{-}0.85\text{ eV}$ ) qui correspond assez bien à l'étendue du spectre de photoluminescence mesuré sur la même source (voir figure 4.7). Cette gamme d'énergie est aussi compatible avec la distribution en diamètre de la source VL (1.1-1.5 nm) extraite à partir de la figure 1.4. Cette observation suggère fortement que les transitions excitoniques à l'origine du spectre de photoluminescence sont aussi à l'origine du spectre d'émission de NNFETs excités électriquement. Dans ce contexte, nous considérons que le spectre d'émission vient d'une superposition de plusieurs pics étroits, chacun associé à l'émission de la transition  $E_{11}^S$  d'un nanotube individuel d'un diamètre donné. La largeur à mi-hauteur supérieure associée aux spectres des NNFETs comparativement à celle des CNFETs individuels confirme l'hypothèse que plusieurs NTCs de différents diamètres contribuent simultanément au spectre d'électroluminescence.

---

1. La correction spectrale liée au montage n'a pas été appliquée sur les spectres de cette figure, car la réponse spectrale du montage n'est pas connue avec le Grism de silice.

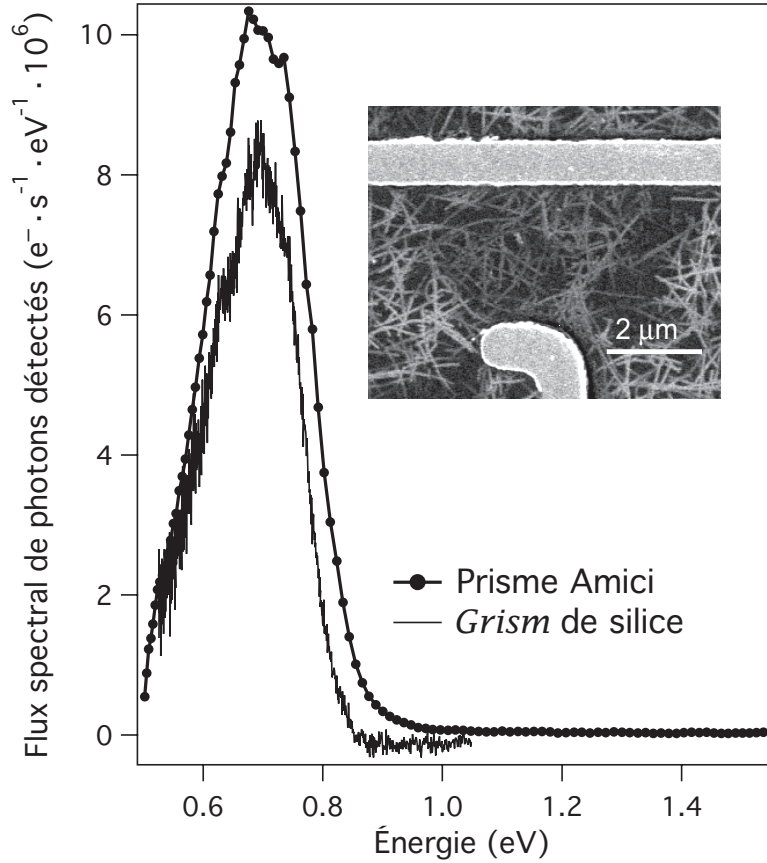


Figure 4.5 Spectres typiques dans le proche infrarouge mesurés à partir d'un NNFET VL obtenus avec deux éléments dispersifs dans les mêmes conditions et tension,  $V_d = -110V$  et  $V_g = -20V$ . Le temps d'exposition est de 2 minutes tandis que la distance entre les électrodes est de  $3 \mu m$ . Une image par microscopie électronique à balayage est aussi montrée sur cette figure.

#### 4.3.3 Comparaison avec les spectres d'absorption

Il est bien établi que le spectre d'absorption d'un ensemble de nanotubes de carbone correspond à la superposition de plusieurs pics étroits, chacun correspondant à une transition optique d'une espèce donnée (n,m) de NTCs.[74] Ainsi, la population de NTCs qui contribue au signal d'EL peut être estimée en comparant le spectre d'EL avec le spectre d'absorption de réseaux fait avec la même source de NTCs. Les spectres d'absorption normalisés de deux films de NTCs (épaisseur  $\sim 300$  nm), l'un fait à partir d'une source de VL (courbe pointillée) et l'autre d'une source CoMoCAT (courbe pleine), déposés sur un substrat de verre sont présentés sur la figure 4.8a. Les différentes gammes d'énergie associées à la transition  $E_{11}$  de la source VL (0.60-0.85 eV) et CoMoCAT (0.70-1.50 eV) sont des signatures claires de la différence significative dans la distribution en diamètres des deux sources (1.1-1.5 nm pour VL et 0.6-1.1 nm pour CoMoCAT). De plus, comme la source CoMoCAT est constituée

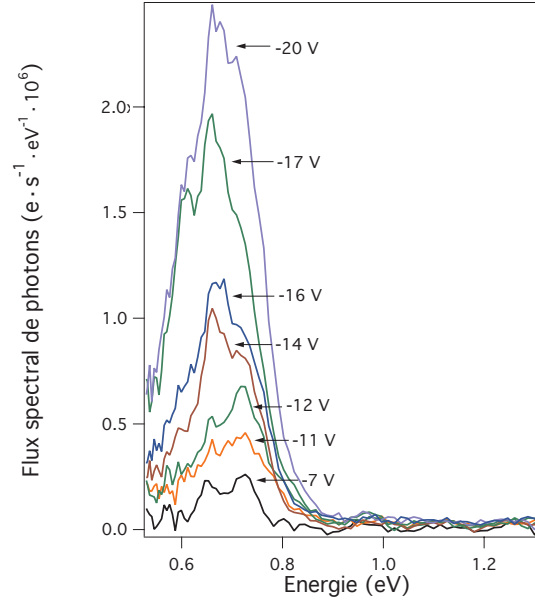


Figure 4.6 Évolution du spectre d'émission en fonction de la tension de drain pour un NNFET fait à partir de VL nanotube ayant une distance entre les électrodes de  $1\ \mu\text{m}$ . Tous les spectres ont été mesurés avec les paramètres suivants : temps d'exposition : 2 minutes,  $V_g = -20\text{V}$  et  $V_d$  variant de  $-7$  à  $-20\text{ V}$ .

majoritairement de seulement quelques hélicités  $[(n,m)=(6,5), (7,5), (8,4), (8,3), (7,6)]$ , des pics distincts à  $\sim 1.05\text{ eV}$  et  $1.20\text{ eV}$  sont visibles sur le spectre d'absorption.[76]

La figure 4.8b présente des spectres d'EL typiques de NNFETs unipolaires de type p fabriqués à partir des sources VL (cercles) et CoMoCAT (croix). Pour chacune des sources, les spectres larges (largeur à mi-hauteur  $\sim 200\text{ meV}$ ) des NNFETs comparés aux spectres plus étroits de CNFETs individuels (largeur à mi-hauteur  $\sim 80\text{-}150\text{ meV}$ ) confirment que plusieurs nanotubes contribuent simultanément au signal d'EL. De plus, le spectre d'émission correspondant au dispositif CoMoCAT est localisé à plus haute énergie ( $\sim 0.80\text{ eV}$ ) comparée au spectre correspondant au réseau VL ( $\sim 0.70\text{ eV}$ ), ce qui est compatible avec le fait que, dans l'ensemble, les diamètres des NTCs CoMoCAT sont plus faibles que pour les NTCs VL. Par contre, dans les deux cas, le maximum du spectre d'EL se situe à plus basse énergie que le maximum du spectre d'absorption de la source correspondant. Plus spécifiquement, pour la source VL, le maximum du signal d'EL est décalé vers le rouge de  $25\text{ meV}$  par rapport au maximum du spectre d'absorption. Ce décalage est beaucoup plus important, soit  $400\text{ meV}$ , pour la source CoMoCAT. Pour cette dernière source, on remarque aussi que les principaux pics du spectre d'absorption ( $1.20$  et  $1.05\text{ eV}$ ) sont très faibles mais tout de même présents sur le spectre d'EL (voir les flèches rouges sur la figure 4.8b).

Cet écart est trop important pour être expliqué par le décalage de Stoke (*Stoke shift*)

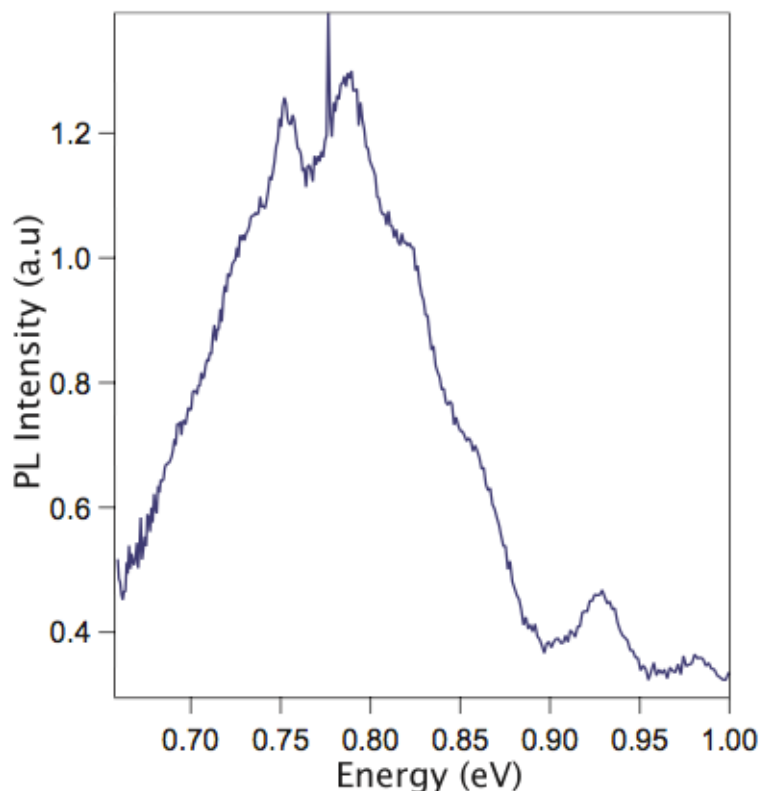


Figure 4.7 Spectre de photoluminescence mesuré sur un gel fait à partir d'une suspension (SDS et eau) de nanotubes VL mesuré à la température de la pièce et excité par un laser à 920 nm.

uniquement (seulement quelques meV).[74] Une autre cause possible est le changement de constante diélectrique lié à l'environnement autour du nanotube. Pour la source CoMoCAT, il est improbable qu'un tel décalage vers le rouge soit causé uniquement par le changement de constante diélectrique, sachant que le spectre d'absorption a été mesuré sur un film déposé dans un environnement diélectrique similaire au réseau correspondant (couche d'oxyde sur un substrat de silicium et lame de microscope). Ce résultat suggère donc fortement qu'un sous-ensemble de la population de NTCs constituant le réseau contribue préférentiellement au signal d'EL. Par surcroît, l'émission à basse énergie révèle que les NTCs ayant les plus grands diamètres contribuent le plus au spectre d'EL.

Nous croyons que deux effets différents peuvent causer une émission lumineuse dominée par le nanotube ayant un gros diamètre : i) le transport se fait majoritairement par l'entremise des NTCs ayant un gros diamètre et ii) un processus de transfert d'énergie des NTCs de petits diamètres vers ceux ayant un plus gros diamètre.

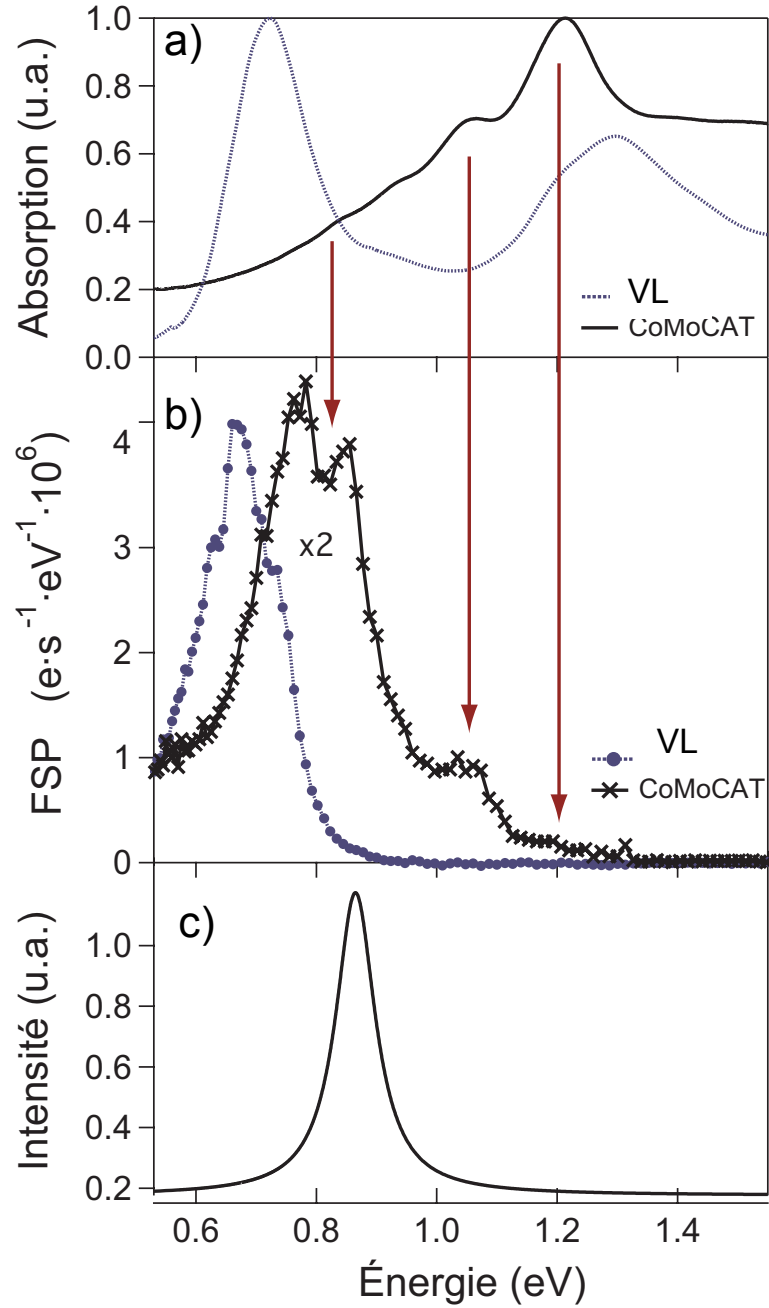


Figure 4.8 a) Spectres d'absorption mesurés sur des réseaux faits à partir des sources Co-MoCAT et VL. b) Les spectres d'électroluminescence correspondants obtenus en utilisant le montage SIMON avec le prisme d'Amici. Le temps d'acquisition des spectres est de 2 minutes avec  $V_d = -25V$ ,  $V_g = -20V$  et  $V_d = -55V$ ,  $V_g = -20V$  pour respectivement les sources VL et CoMoCAT. L'espacement entre les électrodes est de  $3 \mu m$  pour le NNFET VL et  $1 \mu m$  pour le NNFET CoMoCAT. c) Spectre d'EL simulé correspondant à l'émission de la source CoMoCAT.



#### 4.3.4 Étude sur la distribution en diamètre

Nous allons préalablement investiguer une première hypothèse quant à l'origine de la différence de forme entre le spectre d'émission lumineuse des NNFETs et le spectre d'absorption correspondant. Cette hypothèse fait intervenir le calcul de la densité de porteurs sur chaque nanotube (n,m) au sein d'un réseau de NTCs. Nous croyons que la densité de porteurs est plus importante sur les nanotubes ayant un plus gros diamètre, ce qui expliquerait pourquoi ces nanotubes émettent davantage. Dans une première approche, nous avons simulé le cas spécifique d'un réseau de NTCs CoMoCAT pour lequel le décalage spectral observé entre le maximum du spectre d'émission et le spectre d'absorption est le plus important.

Nos dispositifs sont probablement opérés dans des conditions hors équilibre étant donné les fortes tensions appliquées. Simuler de telles situations de transport hors équilibre dans des NNFETs est complexe et dépasse largement le cadre de cette thèse. Par contre, pour se donner une idée qualitative de la physique en jeu, nous avons développé un modèle simple phénoménologique qui assume plusieurs hypothèses pour simplifier le calcul telles : a) la neutralité de charges, c'est-à-dire que le nombre d'électrons est égal au nombre de trous sur un nanotube donné (n,m) ( $p^{n,m}=e^{n,m}$ ), b) Le pseudo-niveau de Fermi est localisé au milieu du gap et coïncide donc avec le niveau de Fermi, c) le temps de relaxation des porteurs est plus court que le temps de recombinaison radiatif. Même si nous savons que ce modèle simplifié ne peut mener à aucune analyse quantitative, nous croyons tout de même qu'il approxime, de façon qualitative, le spectre d'émission.[104]

La méthode développée consiste à évaluer la densité de porteurs sur chacun des nanotubes de carbone dans le réseau en intégrant, par rapport à l'énergie, le produit entre la distribution de Fermi-Dirac à la température de la pièce et la densité d'état en 1D. Ainsi, la densité de porteurs  $p^{n,m}$  (électrons ou trous) est donnée par l'expression suivante :

$$p^{n,m} = \int f(E)g(E)dE = \int \left[ \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_f}{k_B T}}} \right] \left[ \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m^*}{2\hbar^2 \sqrt{E - E_g^{n,m}/2}}} \right] dE \quad (4.1)$$

où  $E$  est l'énergie,  $T$  la température,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $E_f$  l'énergie du niveau de Fermi,  $m^*$  la masse effective (ici nous avons utilisé  $m^* = 0.1m_e$  et  $E_g^{n,m}$  est la bande interdite électronique pour un nanotube (n,m)). La figure 4.9 présente un schéma de la structure de bandes d'un nanotube de carbone (n,m) ainsi que sa densité d'états correspondante dans le but de définir les différentes variables d'intérêts utilisées au cours de ce calcul. Pour un semi-conducteur non dégénéré, l'intégrale de l'équation 4.1 peut être estimée par l'expression suivante :

$$p^{n,m} = \sqrt{\frac{m^* k_B T}{2\pi\hbar^2}} e^{\frac{-E_g^{n,m}/2}{k_B T}} \quad (4.2)$$

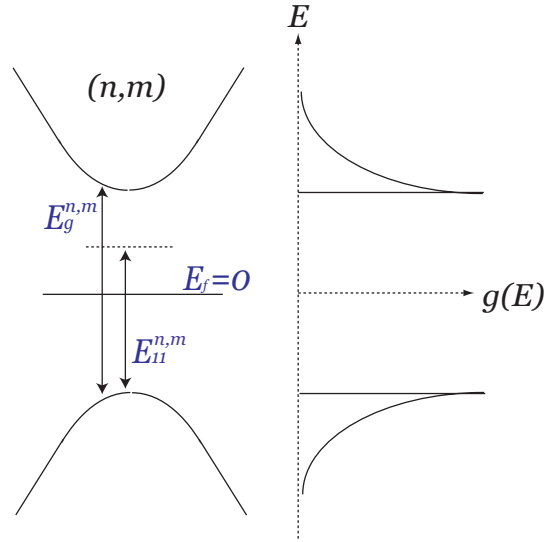


Figure 4.9 Structure de bande et densité d'états pour un nanotube semi-conducteur (n,m). Cette figure permet de définir les paramètres utilisés dans le cadre du calcul du spectre d'émission.

Dans ce contexte, l'intensité lumineuse dépend de la probabilité de recombinaisons excitoniques qui est proportionnelle au produit entre la densité d'électrons et de trous, c'est-à-dire  $\propto p^{n,m} e^{n,m} \propto (p^{n,m})^2$ . Cette relation permet donc de simuler le spectre d'émission d'un seul nanotube. Le pic d'émission correspondant à chacun de NTCs dans le réseau ayant la forme d'une Lorentzienne caractérisée par une largeur à mi-hauteur fixe pour tous les nanotubes. Le maximum de ce pic correspond au carré de la quantité de porteurs calculés, soit  $(p^{n,m})^2$ . Une fonction Lorentzienne centrée sur la bande interdite optique est donnée par l'expression suivante :

$$L^{n,m} = \frac{((p^{n,m})^2)(\frac{1}{2}\Gamma)^2}{(E - E_{11}^{n,m})^2 + (\frac{1}{2}\Gamma)^2} \quad (4.3)$$

où  $E_{11}^{n,m}$  est l'énergie du bandgap optique d'un nanotube (n,m) et  $\Gamma$  est la largeur à mi-hauteur de l'émission. Finalement, le spectre d'émission du réseau de nanotube est obtenu en sommant les Lorentziennes des NTCs individuels pondérées par la population relative de NTCs dans la distribution en diamètre de la source. :

$$L_{total} = \sum_{n,m} C^{n,m} L^{n,m} \quad (4.4)$$

où  $C^{n,m}$  est la population relative de nanotubes (n,m) dans le réseau.

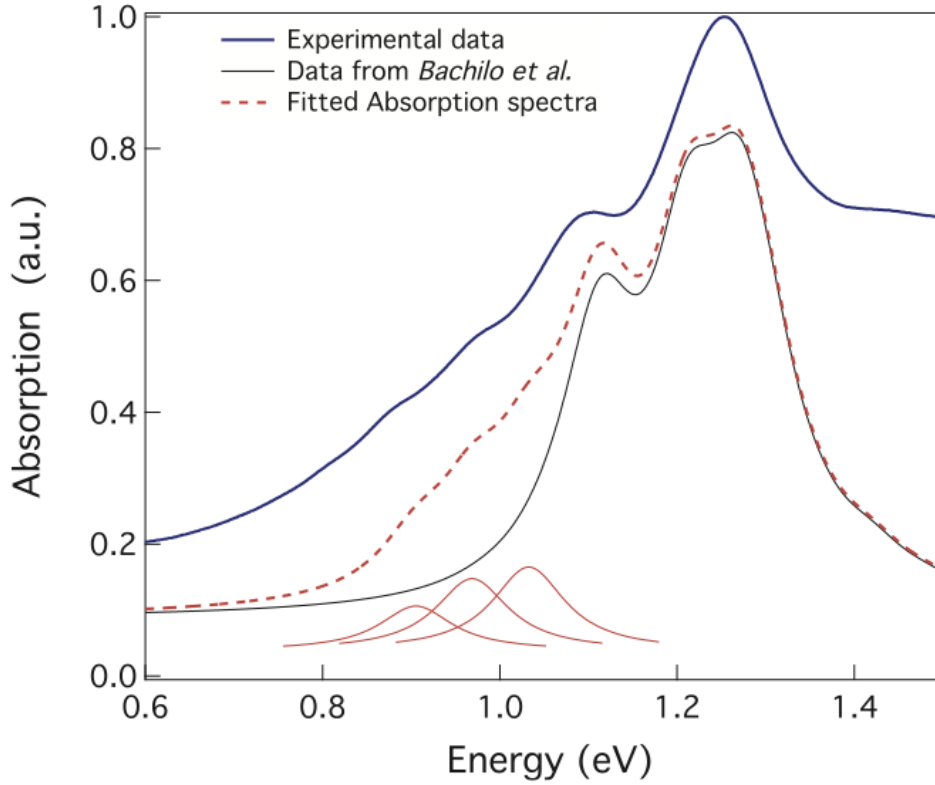


Figure 4.10 Fit du spectre d'absorption pour la source CoMoCAT. La courbe bleue épaisse est un spectre d'absorption expérimental mesuré sur un film de CoMoCAT ; la courbe mince noire est le spectre d'absorption construit à partir de la population des diamètres rapportée par *Bachilo et al.*[76] ; La courbe rouge pointillée est le spectre d'absorption construit à partir de la population en diamètre de *Bachilo et al.* à laquelle trois pics larges (courbes rouges continues) ont été ajoutés. Cette courbe a été optimisée pour déterminer le meilleur fit du spectre expérimental.

La détermination de  $C^{n,m}$ , c'est-à-dire de la population relative de chacune des espèces de NTCs pour les réseaux CoMoCAT a été extraite par *Bachilo et al.* [76], grâce à une analyse du spectre d'absorption. Les bandes interdites électroniques et optiques d'un nanotube (n,m) donné ont été obtenues à partir d'un graphique de Kataura calculé par *Hertel et al.*[105] Sur la figure 4.10, la courbe noire (mince et continue) est le spectre d'absorption construit à partir de la population de NTCs proposée par *Bachilo et al.*, tandis que la courbe bleue (large et continue) est le spectre d'absorption expérimental mesuré sur un film typique de CoMoCAT déposé sur une lame de verre. Il est à noter que le spectre expérimental a été décalé de 40 meV dans le but d'obtenir un meilleur fit des données de *Bachilo et al.* Ce décalage pourrait provenir du changement de milieu diélectrique propre à chacune des expériences (solution versus réseau déposé sur une lame de verre). Par contre, les deux spectres ont une

forme similaire, bien que la population de NTCs à large diamètre semble manquante sur le spectre simulé. Pour cette raison, nous avons inclus trois nouvelles espèces (n,m) de NTCs ayant un large diamètre pour tenir compte de l'absorption à basse énergie visible sur le spectre expérimental. La figure 4.10 montre les trois pics qui ont été introduits pour simuler l'absorption associée aux NTCs à larges gaps. Ces énergies correspondent respectivement à des diamètres de 0.9 nm, 1.0 nm et 1.1 nm. Une chiralité unique (n,m) ne peut pas être attribuée à chacun des pics, étant donné le grand nombre de combinaisons possibles (n,m) associées à ces diamètres. Le fit entre le spectre théorique et le spectre expérimental de la figure 4.10 (courbe rouge pointillée) a été obtenu en utilisant un solveur commercial (solveur d'IGOR). Pour la simulation, la largeur à mi-hauteur attribuée à chaque pic d'absorption a été fixée à 100 meV, la même pour tous les pics. Les paramètres utilisés pour construire le spectre d'absorption sont présentés sur la figure 4.11.

$(n,m)$	Diameter (nm)	$C^{n,m}$ (%)	$E_g^{n,m}$ (eV)	$E_{11}^{n,m}$ (eV)
(8,7)	1.0	0.2	1.29	0.94
(9,5)	1.0	0.2	1.31	1.00
(8,6)	1.0	0.7	1.38	1.02
(9,4)	0.9	1.9	1.48	1.09
(7,6)	0.9	7.1	1.45	1.07
(8,4)	0.8	11.6	1.46	1.08
(7,5)	0.8	23.3	1.59	1.17
(9,2)	0.8	1.4	1.42	1.05
(8,3)	0.8	9.1	1.70	1.26
(6,5)	0.8	23.3	1.66	1.23
(9,1)	0.8	0.7	1.78	1.32
(6,4)	0.7	2.3	1.86	1.38
(5,4)	0.6	0.8	1.95	1.45
-	0.9	7.3	1.35	0.99
-	1.0	6.3	1.27	0.93
-	1.1	3.9	1.18	0.87

Figure 4.11 Paramètres utilisés pour la construction des spectres d'absorption et d'émission pour un film de CoMoCAT. (où  $C^{n,m}$  est la population relative pour un nanotube donné (n,m),  $E_g^{n,m}$  est l'énergie du gap électronique et  $E_{11}^{n,m}$  est l'énergie du gap optique).

Le spectre d'EL d'un réseau de CoMoCAT simulé à partir des paramètres de la figure 4.11 est montré sur la figure 4.8c. Il est à noter que la largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne est fixée à 80 meV pour tous les nanotubes, une valeur typique pour la largeur du spectre d'émission de nanotube individuel (voir figure 5.12). Ce spectre à la forme d'une Lorentzienne caractérisée par un maximum à 0.87 eV et une largeur à mi-hauteur de 80 meV.

La comparaison entre le spectre d'émission simulé (figure 4.8c) et le spectre expérimental (figure 4.8b) pour un réseau de NTCs CoMoCAT montre que ce modèle simple reproduit bien le décalage vers le rouge du spectre d'émission par rapport au spectre d'absorption

observé expérimentalement. En effet, le spectre simulé correspond à la situation où l'émission lumineuse est complètement dominée par des SWNTs qui ont un diamètre de 1.1 nm, bien que cette espèce de NTCs ne constitue que 4% de la population totale des NTCs du réseau de CoMoCAT. En effet, il s'avère que l'intensité d'émission provenant des nanotubes de faibles diamètres est négligeable dans le spectre d'émission à cause de la distribution de Fermi-Dirac qui chute exponentiellement au fur et à mesure que l'énergie du continuum augmente. Cette simulation démontre que la population d'excitons est radicalement influencée par la distribution de porteurs dans le réseau. On constate aussi que le spectre mesuré est plus large et son maximum se trouve à plus basse énergie que le spectre simulé. Ceci pourrait découler du fait que la population de nanotubes ayant un gros diamètre a été ajoutée artificiellement dans la distribution de la source CoMoCAT. Il est aussi à noter que les faibles pics observés à plus haute énergie (1.05 et 1.2 eV) sur le spectre expérimental ne sont pas reproduits par notre modèle simple.

Des études récentes de photoabsorption et de photoluminescence ont mis en évidence l'importance de la migration de porteurs et du transfert d'énergie de type Förster dans les fagots de NTCs encapsulés dans des polymères.[106–108] Ce type de phénomènes devraient générer un transfert de charge ou d'excitons à partir des petits diamètres vers les plus grands. Bien que nos observations vont dans ce sens, l'incorporation de ce phénomène de transfert n'est pas essentielle pour reproduire les résultats de la présente étude. Il serait pertinent de réfléchir à d'autres expériences complémentaires spécifiques dans le but de clarifier la contribution propre à chacun de ces deux phénomènes.

#### 4.3.5 Spectres d'émission des NNFETs double parois

Suite à l'étude sur l'émission lumineuse dans des réseaux de NTCs CoMoCAT et VL, nous avons réalisé une étude similaire sur une troisième source de NTCs, et ce, dans le but de valider les observations réalisées sur les deux premières sources. Nous avons pour cela mesuré les spectres d'émission électriquement activée de différents NNFETs fait à partir de NTCs DWNT et les avons comparés avec le spectre d'absorption correspondant à cette même source de nanotubes de carbone.

La figure 4.12 présente le spectre d'absorption mesuré sur un film de DWNTs et des spectres d'émission mesurés sur différents NNFETs DWNTs excités électriquement. Il est à noter qu'un fond résiduel a été soustrait du spectre d'absorption dans le but de mettre en évidence les premières bandes d'absorption excitoniques. Sur cette figure, on devine que le maximum du spectre d'émission est significativement décalé vers le rouge comparativement au maximum du spectre d'absorption. Par contre, il n'est pas possible d'extraire la valeur en énergie du décalage, étant donné que le maximum du spectre d'émission se trouve à l'extérieur

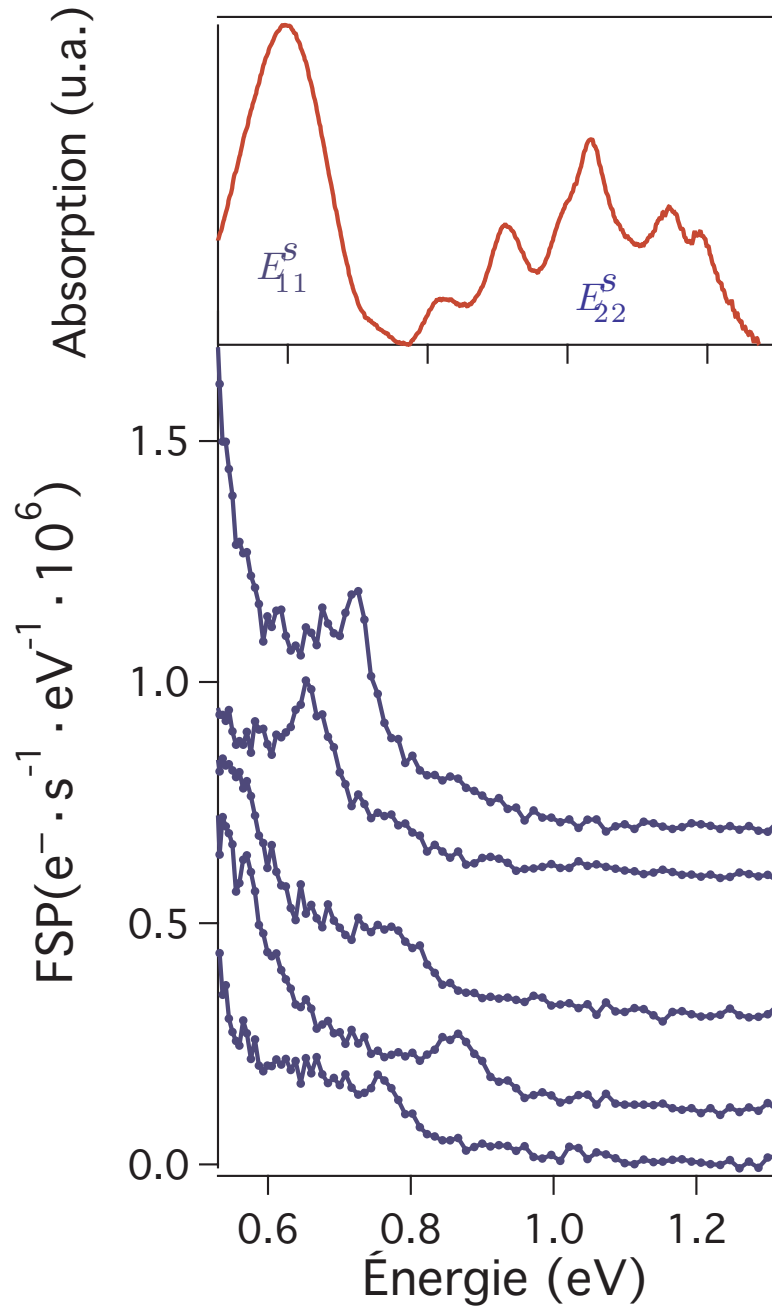


Figure 4.12 Spectres d'émission et d'absorption mesurés sur des dispositifs à base de réseaux aléatoires de NTCs fait à partir de DWNTs.

de la gamme de détection du détecteur. L'existence de nanotubes de carbone de très grand diamètre dans la source DWNT explique pourquoi le maximum du spectre d'émission est inférieur à la limite de détection du détecteur. Il est à noter les spectres d'émission de NNFETs ne permettent pas à eux seuls d'exclure l'émission thermique comme mécanisme possible à l'origine de l'émission étant donné que seulement une fraction du spectre est détectée. Par contre, en supposant que le mécanisme donnant lieu à l'émission de lumière dans les NNFETs DWNT est le même que dans les NNFETs CoMoCAT et VL, les mesures sur les réseaux de DWNTs confirment le décalage vers le rouge du spectre d'électroluminescence par rapport au spectre d'absorption observé sur les réseaux VL et CoMoCAT.

On constate aussi l'existence de faibles pics à haute énergie sur certains dispositifs. Plusieurs interprétations peuvent être proposées pour expliquer l'origine de tels pics. Par exemple, la présence de ces pics pourrait être causée par le signal d'EL du NTC interne ou encore par le signal d'EL de NTCs mono parois, sachant que 18% de la source de NTCs DWNT est constituée de NTCs monoparois. Les mesures actuelles ne permettent pas de discriminer entre ces deux interprétations possibles quoique des mesures de photoluminescence récentes sur des DWNT indiquent que la luminescence de la paroi interne est inefficace.[109] D'autres mesures sur des dispositifs mieux caractérisés devront être réalisées pour réussir à déterminer la cause exacte de ces pics à haute énergie.

#### 4.4 Conclusions principales et suivi de la littérature

L'étude de l'émission de lumière à partir de dispositifs à base de réseaux de NTCs a permis de mieux comprendre les mécanismes d'émission dans les réseaux de NTCs. Dans un premier temps, la localisation de la zone d'émission à proximité du drain sur des NNFETs constitués d'un long canal a permis de conclure que le mécanisme à l'origine de l'émission lumineuse dans les NNFETs était l'électroluminescence par injection au détriment de l'émission thermique et l'excitation par impact. Par la suite, la mesure de spectres d'émission a permis de confirmer que l'émission résultait d'un processus d'EL étant donné la forme piquée des spectres mesurés.

La mesure du spectre d'émission de NNFETs a aussi montré que la largeur à mi-hauteur est plus importante pour les réseaux de NTCs ( $\sim 200$  meV) que pour les dispositifs à base de NTCs individuels ( $\sim 80$ -150 meV), ce qui suggère fortement qu'une distribution de NTCs de différents diamètres contribue à l'émission lumineuse dans les réseaux. De plus, la comparaison entre les spectres d'émission de NNFETs et le spectre d'absorption de la source à partir de laquelle les réseaux sont constitués a permis de déterminer que l'émission est principalement dominée par l'électroluminescence des NTCs ayant les plus grands diamètres. Cette interprétation est basée sur l'observation d'un décalage significatif entre le maximum du spectre d'absorption et le maximum du spectre d'émission. Un modèle phénoménologique

simple basé sur le calcul de la densité de porteurs sur un ensemble de NTCs de différents diamètres confirme qu'un décalage vers le rouge est attendu pour les réseaux de NTCs.

Il est important de mentionner que l'électroluminescence n'avait jamais été rapportée à partir de réseaux de nanotubes de carbone avant les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse. Par contre, suite à nos travaux, d'autres études sur des réseaux de NTCs ont été publiées par différents groupes.[110–112] Entre autres, les travaux de *Engel et al.* ont confirmé que le spectre d'émission d'un réseau de NTCs est caractérisé par une largeur à mi-hauteur inférieure à celle correspondant aux spectres d'absorption. Ils ont aussi confirmé qu'il existe bel et bien un décalage du maximum du spectre d'émission vers le rouge.[110] Ces observations similaires aux nôtres valident donc, d'une façon indépendante, notre interprétation proposant que les NTCs ayant un gros diamètre contribuent majoritairement à l'EL dans les réseaux de NTCs.<sup>2</sup>

---

2. Les caractéristiques de l'émission de réseaux alignés de NTCs à partir d'un dispositif muni d'une double grille en configuration de diode p-i-n ont aussi été étudiées récemment.[112] Ces dispositifs consistent en un réseau composé de NTCs semi-conducteurs (99%) préalablement séparés des NTCs métalliques par la méthode de l'ultracentrifugation.[113] Il a été observé que la lumière émise à partir de ces dispositifs est fortement polarisée selon l'axe d'alignement. Il a aussi été démontré que l'efficacité d'émission dépend de la chute de potentiel dans le segment intrinsèque du réseau. Par contre, aucune mesure spectrale n'a été réalisée sur ces dispositifs.



## CHAPITRE 5

### Émission de lumière à partir de nanotubes de carbone individuels

Ce chapitre est la suite logique des précédents. Après avoir analysé l'émission de lumière excitée électriquement de dispositifs macroscopiques à base de nanotubes de carbone (films suspendus et réseaux), il est question ici d'étudier l'émission de l'élément de base des systèmes précédents soit, le nanotube de carbone individuel.

Nos travaux sur le sujet font suite aux premiers travaux réalisés par des chercheurs du *IBM's Thomas J. Watson Research Center* sur l'émission lumineuse à partir de transistors à base de nanotubes de carbone individuel excités électriquement, des travaux qui ont motivé la mise en route initiale de cette thèse.[12, 60] (voir section 1.5). Ces travaux pionniers par le groupe d'IBM ont inspiré plusieurs autres groupes de recherche à emboîter le pas vers l'étude de l'émission lumineuse dans les CNFETs au cours des dernières années. Ainsi, la compréhension actuelle de l'émission de lumière dans les nanotubes excités électriquement est basée sur les contributions de nombreux joueurs.

La première section de ce chapitre a pour objectif de présenter une revue de la littérature traitant exclusivement de l'émission lumineuse de nanotubes individuels sous tension. Nous tenterons de faire une synthèse des travaux publiés à ce jour sur la question et d'en extraire l'état de l'art. Au cours de ce travail de synthèse, nous verrons que le nombre important de paramètres expérimentaux en jeu limitent les conclusions générales qui peuvent être tirées de l'ensemble de la littérature. En effet, les disparités structurales entre les dispositifs analysés (nanotube suspendu *versus* déposé sur substrat, NTC semi-conducteur *versus* métallique) et les différences dans les conditions expérimentales (mesures à l'air *versus* sous vide, haut voltage *versus* bas voltage) complexifient grandement cet exercice de synthèse. Il est tout de même possible de mettre clairement en évidence l'existence d'une controverse liée aux mécanismes d'émission. En effet, bien que la plupart des travaux interprètent l'émission observée comme étant de l'électroluminescence, il existe certains travaux dans lesquels l'émission est d'origine thermique. Ce chapitre a donc pour principal objectif de clarifier les mécanismes à l'origine de l'émission de lumière dans les CNFETs soumis à une excitation électrique.

La démarche préconisée dans le cadre de cette thèse pour clarifier cette confusion est de mesurer le spectre d'émission de transistors à base de nanotubes de carbone individuels dans différentes conditions expérimentales. Cette démarche permet de faire varier la température du nanotube de carbone et les spectres mesurés seront par la suite comparés aux spectres d'origine thermique préalablement mesurés sur les films macroscopiques suspendus (chapitre

3) et aux spectres d'électroluminescence mesurés sur les dispositifs à base de réseaux de NTCs (chapitre 4).

L'étude spectrale au coeur de ce chapitre sera réalisée sur des dispositifs relativement simples à fabriquer, soit des transistors constitués d'un ou de quelques petits fagots de nanotubes de carbone déposés sur un substrat de  $\text{SiO}_2$  et en contact avec deux électrodes de palladium, tels que décrit au chapitre 2. Les caractéristiques électriques de ces transistors à l'air et sous vide seront présentées à la section 5.3.

Lorsque des nanotubes individuels sont mesurés, les effets de moyenne observés précédemment sur les films suspendus et les réseaux n'existent plus, ce sont directement les propriétés du nanotube unique qui sont sondées au cours des mesures électriques et optiques. À l'état brut, une source donnée est composée de NTCs ayant différentes chiralités qui confèrent aux NTCs des propriétés qui varient fortement d'un nanotube à l'autre. Conséquemment, chaque transistor à base de nanotubes individuels est unique, ce qui implique que les propriétés électriques et optiques varient fortement d'un dispositif à l'autre. Par conséquent, la réduction d'échelle du dispositif s'accompagne aussi d'une augmentation de la complexité de la prise de mesure. C'est pourquoi des précautions particulières doivent être considérées pour mesurer adéquatement les CNFETs et ainsi assurer la reproductibilité des mesures. Des exemples de mesures sur des CNFETs nécessitant ce genre de précautions seront présentés dans la section 5.4. Cette section a pour but de montrer l'étendue des possibilités ainsi que les limites qu'offre notre montage vis-à-vis les CNFETs.

La figure 5.1 résume les processus microscopiques en jeu lorsqu'un courant traverse un nanotube de carbone individuel. Contrairement aux dispositifs macroscopiques discutés dans les chapitres précédents, les CNFETs ne favorisent pas, à priori, un mécanisme d'émission plutôt qu'un autre. En effet, l'émission par électroluminescence ainsi que par radiation thermique est attendue dans ce type de dispositifs. Par contre, dans le but de faire varier la température du nanotube, les mesures ont été réalisées à l'air et sous vide ainsi qu'à haut et bas voltage. Les résultats mesurés à l'air seront présentés à la section 5.5, tandis que les résultats sous vide seront présentés à la section 5.6.

Finalement, la section 5.7 discute essentiellement des mécanismes donnant lieu à l'émission lumineuse dans des CNFETs : a) en comparant les résultats obtenus à l'air et sous vide entre eux et b) en comparant les spectres obtenus à l'air et sous vide avec les spectres de référence préalablement mesurés sur les dispositifs macroscopiques. Finalement, une discussion sur l'apport spécifique des résultats de cette thèse dans un contexte plus général clôturera ce chapitre.

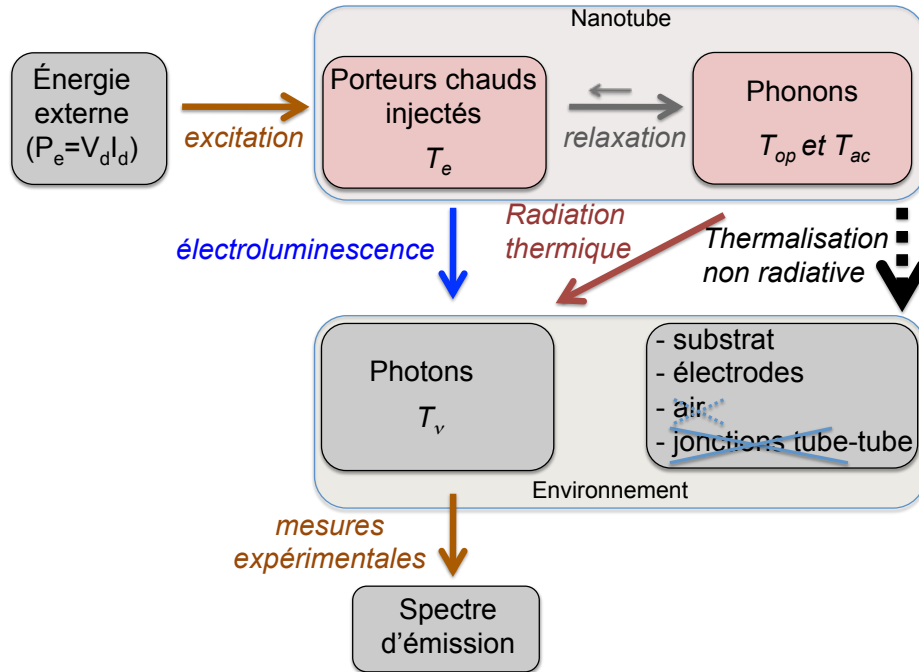


Figure 5.1 Bilan d'énergie des processus microscopiques d'un transistor à base d'un nanotube de carbone chauffé sous vide par effet Joule.

## 5.1 Revue de la littérature sur l'émission de lumière de tubes individuels

### 5.1.1 Émission à partir de transistors ambipolaires

Suite à la découverte de l'émission lumineuse à partir de nanotubes de carbone excités électriquement [12], une étude de la position du front lumineux a été réalisée sur des transistors dont le canal est constitué d'un long nanotube de carbone ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ). [101] La figure 5.2a illustre le déplacement du front lumineux en fonction des tensions appliquées ( $V_d$  et  $V_g$ ) à courant constant ( $I_d = 18 \mu\text{A}$ ). La caractéristique électrique ainsi que le profil d'intensité le long du nanotube sont aussi présentés sur cette figure (respectivement figure 5.2 c et d). La caractéristique électrique indique que ce transistor est ambipolaire, ce qui permet l'injection d'électrons et de trous simultanément dans une proportion qui dépend des tensions appliquées aux bornes du dispositif. Les résultats novateurs qui émergent de ces travaux sont :

- a) l'émission est localisée le long du nanotube de carbone lorsque les électrons et les trous contribuent simultanément au courant ;
- b) la position du front le long du nanotube dépend des combinaisons des tensions de grille ( $V_g$ ) et de drain ( $V_d$ ) appliquées ;
- c) à courant constant, l'intensité est fixe lorsque le zone d'émission se déplace le long du NTC et décroît fortement lorsque le front lumineux est localisé à proximité d'un des contacts ;
- d) le front lumineux

disparaît à la limite où le courant devient purement unipolaire.<sup>1</sup> Un tel déplacement du front lumineux est prédit par un modèle analytique basé sur le transport diffusif dans un nanotube semi-conducteur.[114–117] *Freitag et al.* ont aussi observé qu'en plus de la zone mobile d'émission, des zones fixes d'émission localisées sur les contacts et sur des défauts le long du NTC peuvent aussi simultanément apparaître.[103] Un déplacement similaire de la zone d'émission a aussi été observé dans certains systèmes bidimensionnels tels que le graphène [90] et des dispositifs à base de films organiques.[118] Par contre, dans de tels systèmes 2D, la zone d'émission se présente sous la forme d'une ligne plutôt qu'un point.

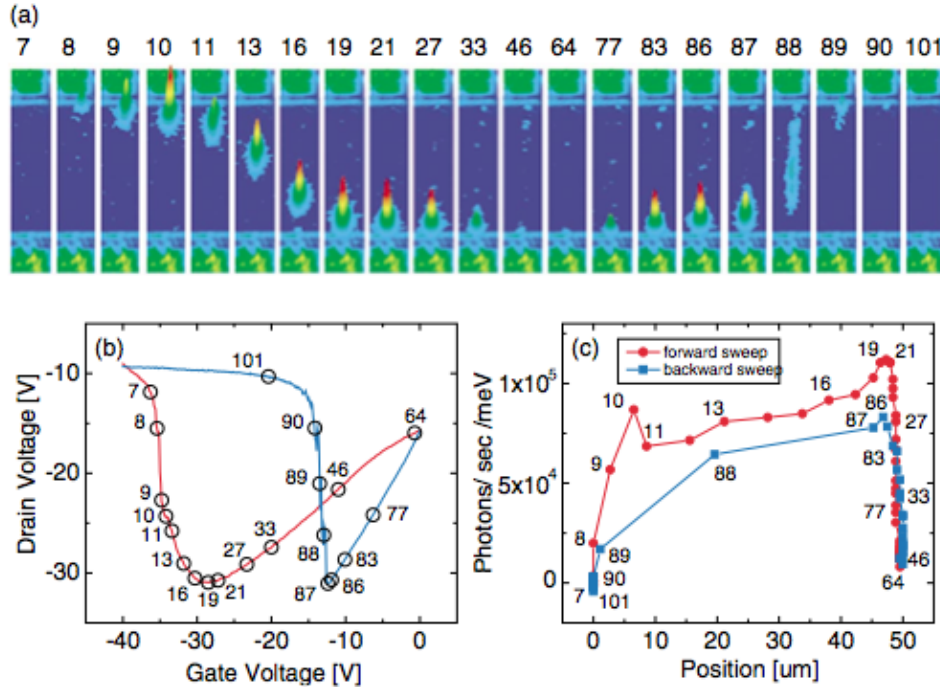


Figure 5.2 a) Images d'émission d'un transistor à base d'un nanotube au cours d'un balayage de la tension de grille. L'émission de lumière est graduée en couleur. Le temps d'intégration de la caméra est de 6 s. Une image infrarouge des électrodes est superposée sur toutes les images d'émission pour aider à mieux localiser le point lumineux. Le nanotube est aligné verticalement entre la source et le drain. b) Caractéristique  $V_d - V_d$  correspondant aux séquences des images en (a). Les mesures ont été prises en mode de courant constant ( $I_d = 18\mu A$ ) en ajustant la tension de drain (contact du haut). La source est mise à la terre. c) Mesures d'intensité dans l'infrarouge en fonction de la position le long du nanotube de carbone. Les chiffres en (b) et (c) correspondent aux images en (a). Tiré de [101].

À première vue, le déplacement du maximum de la zone d'émission le long d'un nanotube individuel est similaire au déplacement du front lumineux de transistors ayant un canal constitué d'un plan de graphène, un résultat présenté sur la figure 3.5 et discuté à la

1. Un transistor ambipolaire peut être opéré en régime bipolaire ou en régime unipolaire tandis qu'un transistor unipolaire ne peut être opéré qu'en régime unipolaire.

section 3.1. Pour les NTCs individuels, le déplacement du front en fonction de la tension de grille est interprété comme une caractéristique propre au mécanisme d'EL par injection. L'émission thermique a donc été écartée comme possible interprétation de ce déplacement, probablement parce que le déplacement d'un front lumineux d'origine thermique n'était pas envisagé à l'époque de la réalisation de ces travaux. Par contre, comme le graphène est un semi-conducteur à gap nul, les mécanismes d'électroluminescence par injection et par impact ne sont pas prévus dans ce dispositif et l'émission thermique se trouve donc à être le seul mécanisme d'émission possible pour expliquer l'émission lumineuse excitée électriquement dans le graphène. Ainsi, nous croyons que l'interprétation du déplacement du front lumineux dans les CNFETs devrait être revisitée à la lueur de ces nouvelles observations dans le graphène.

### 5.1.2 Émission à partir de transistors unipolaires

Suite aux premiers travaux sur les transistors opérés en régime ambipolaire, une émission de lumière 1000 fois plus intense a été observée sur un dispositif constitué d'un NTC partiellement suspendu au-dessus d'une tranchée et opéré en conditions unipolaires, c'est-à-dire dans des conditions où le courant n'est constitué que d'un seul type de porteurs, électrons ou trous.[58] La figure 5.3a présente une image optique de ce dispositif partiellement suspendu sur laquelle a été superposée une image infrarouge de la zone d'émission. Sur cette image, la zone d'émission n'est pas localisée au milieu de la tranchée, mais est plutôt située à proximité d'un des bords de celle-ci, c'est-à-dire à l'interface entre la partie du NTC en contact avec le substrat et la partie suspendue. Le mécanisme d'électroluminescence par injection proposée dans la section précédente pour expliquer le déplacement du front lumineux prédit une absence de lumière pour un transistor opéré en régime purement unipolaire. Dans ce contexte, l'excitation par impact, mécanisme introduit à la section 1.4.2, a été proposée pour expliquer l'émission de photons dans les transistors opérés en régime unipolaire. Ce mécanisme est illustré par ces auteurs sur la figure 5.3b. Un électron est premièrement accéléré par un fort champ électrique localisé sur la portion du NTC située à l'interface entre la tranchée et le substrat. Si l'énergie cinétique des électrons chauds devient supérieure au seuil d'excitation par impact, les porteurs chauds peuvent créer des excitons localement et ceux-ci pourront par la suite recombiner radiativement. Ces résultats expérimentaux interprétés dans un contexte d'excitation par impact sont supportés par des simulations numériques réalisées sur des CNFETs.[59] Ces travaux théoriques suggèrent que l'efficacité d'émission dépend du champ électrique, de la température des phonons optiques et de la chiralité du NTC.

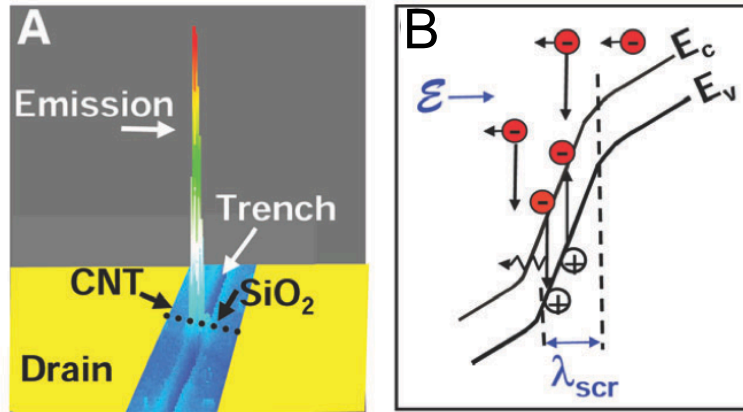


Figure 5.3 a) Image optique sur laquelle a été superposée une image infrarouge de la zone d'émission pour un dispositif composé d'un nanotube individuel partiellement suspendu. (200 nm  $SiO_2$ , contacts Pd, longueur du canal :  $26 \mu m$ , largeur de la tranchée :  $5 \mu m$ , diamètre du NTC :  $\sim 2$  nm. b) Schéma du mécanisme d'excitation par impact. Un électron chaud est accéléré par le champ électrique  $\epsilon$  qui existe à l'interface entre la partie suspendue et la partie déposée du nanotube. Lorsque l'énergie des électrons est supérieure au seuil d'excitation par impact, il y a génération d'excitons qui vont éventuellement recombiner radiativement et non-radiativement. Par la suite, il se peut que l'électron *froid* résultant soit accéléré de nouveau par le champ électrique et puisse recommencer le processus.  $E_c$ ,  $E_v$  et  $\lambda_{scr}$  représente respectivement, l'énergie de la bande de conduction, l'énergie de la bande de valence et la longueur d'écrantage. Tiré de [58].

### 5.1.3 Spectres d'émission

#### Spectroscopie de nanotubes semi-conducteurs

La décomposition spectrale de la lumière émise par une source est un moyen efficace d'obtenir des indicateurs clairs servant à déterminer les mécanismes à l'origine de l'émission lumineuse. Des études spectrales sur l'émission lumineuse de CNFETs composés de NTCs semi-conducteurs et métalliques ont été réalisées par différents groupes au cours des dernières années. La figure 5.4 présente des exemples de spectres qui ont été mesurés sur des NTCs semi-conducteurs dans l'infrarouge proche (détecteur HgCdTe ou InGaAs). La figure 5.4a présente le spectre d'émission mesuré pour différente tension de grille appliquée sur un CNFET ambipolaire partiellement suspendu au travers d'une tranchée.[58] Chacun des spectres sur cette figure est obtenu en insérant une série de filtres monochromatiques dans l'axe optique du montage. Tous ces spectres sont dominés par une résonance autour de 0.56 eV associée à la transition  $E_{11}^S$  de nanotubes de carbone semi-conducteurs ayant un diamètre d'environ  $\sim 2$  nm. Par contre, il est important de mentionner que la coupure de ce type de détecteur (HgCdTe) se produit autour de  $\sim 0.5$  eV. Le point le plus à gauche sur les spectres de la figure 5.4a correspond à une énergie très près de cette limite de détection. Il est donc

important de tenir compte de la réponse spectrale du détecteur pour compenser la perte de sensibilité du détecteur dans cette zone. Sans cette correction, il est difficile de dire si la chute d'émission de photons est causée par la diminution du nombre de photons émis par la source ou encore par la chute de sensibilité du détecteur. La variation de la sensibilité du détecteur en fonction de la longueur d'onde peut aussi causer l'apparition de pics artificielle dans le spectre d'émission, d'où l'importance de faire une bonne calibration spectrale du montage. Malheureusement, les détails de cette calibration ne sont pas mentionnés dans cet article.[58]

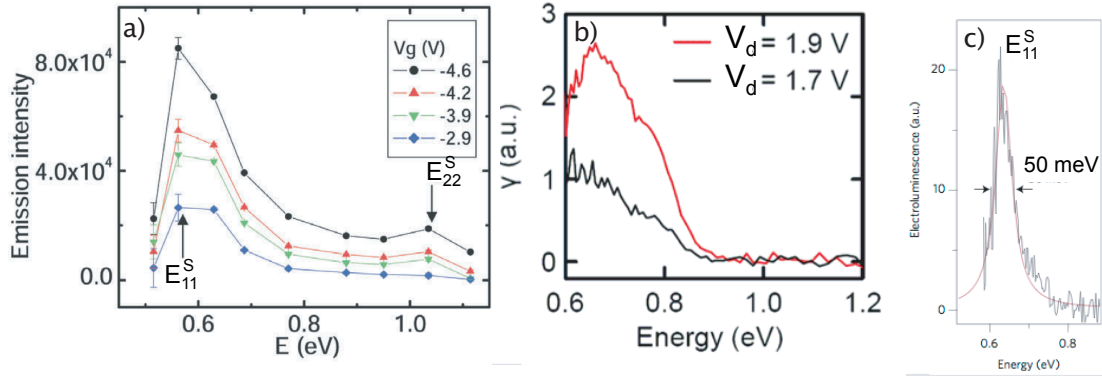


Figure 5.4 a) Spectres d'émission infrarouges mesurés à différentes tensions de grille d'un transistor à base d'un nanotube semi-conducteur partiellement suspendu. Tiré de [58]. b) Deux spectres infrarouges, correspondants à deux tensions de drains différentes, obtenus à partir d'un dispositif semi-conducteur suspendu ( $V_g = -20V$ ). Tiré de [102]. c) Spectre d'électroluminescence mesuré à partir d'une diode à base de nanotube de carbone ( $I_{ds}=200$  nA). Tiré de [119].

Un faible pic à plus haute énergie, autour de  $\sim 1$  eV, a aussi été observé et est associé à la deuxième transition excitonique radiative  $E_{22}^S$ . Par contre, dans les expériences de photoluminescence, la transition  $E_{22}^S$  n'est jamais observée dans le spectre d'émission.[74] Il est néanmoins suggéré par *Chen et al.* que la densité d'excitons obtenue par pompage électrique est supérieure (100 fois plus intense) à la densité d'excitons obtenue par un pompage optique, ce qui pourrait expliquer l'apparition de cet état à haute énergie dans le spectre d'émission.[58, 120] L'*annihilation exciton-exciton* des excitons  $E_{11}^S$  est le mécanisme proposé dans ce travail pour expliquer l'excitation d'excitons à haute énergie. La figure 5.5 présente un schéma du mécanisme d'*annihilation exciton-exciton* dans les nanotubes de carbone. Ce modèle a initialement été proposé par *Ma et al.* pour expliquer des mesures de photoluminescence excitées par un laser à haute fluence.[23] Lorsque le niveau  $E_{11}^S$  devient suffisamment peuplé, deux excitons  $E_{11}^S$  peuvent s'annihiler pour créer un exciton de plus haute énergie  $E_n$ . Sur cette figure, la flèche en bleu est le processus de désexcitation proposé par *Chen et al.* qui expliquerait l'apparition du pic à haute énergie, soit la désexcitation radiative de la

transition  $E_{22}^S$ .

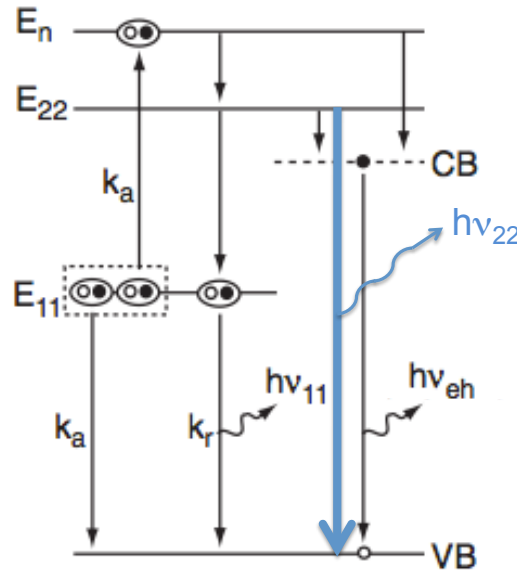


Figure 5.5 Schéma du mécanisme d'annihilation exciton-exciton.  $k_a$ ,  $k_r$  et  $h\nu_{ii}$  représentant respectivement la constante liée au taux d'annihilation exciton-exciton, la constante liée au taux de recombinaisons radiatives et l'énergie du photon émis par le niveau excitonique  $E_{ii}^S$  lors d'une recombinaison radiative. Tiré de [100].

Simultanément à ces travaux et de façon indépendante, nous avons réalisé des expériences d'émission de lumière similaires sur des CNFETs unipolaires mesurés sur substrat.[100] L'interprétation proposée pour expliquer l'émission de lumière observée fut l'excitation par impact. Le spectre d'émission mesuré présentait une résonance principale correspondant à l'énergie du niveau  $E_{11}^S$  ainsi qu'un faible pic à plus haute énergie. L'existence de ce pic à plus haute énergie a été justifiée par le processus d'annihilation exciton-exciton proposé par *Ma et al.*. Par contre, nos travaux diffèrent de ceux de *Chen et al.* au niveau de l'interprétation de l'origine du pic à haute énergie dans le spectre d'émission. En effet, nous avons plutôt proposé que ce pic était associé aux transitions avec les états du continuum car une analyse de la position en énergie de ce pic a permis d'exclure la transition  $E_{22}$ . [100] Les différents chemins de désexcitation suite à l'annihilation exciton-exciton ne sont toujours pas complètement compris à ce jour dans les nanotubes.

La figure 5.4b présente deux spectres mesurés sur un dispositif semi-conducteur correspondant à deux tensions de drain différentes. Bien que la portion des spectres à basse énergie soit absente à cause de la coupure du détecteur, ces spectres semblent montrer une résonance (du moins celui à  $V_{ds} = 1.9V$ ) caractérisée par une largeur à mi-hauteur très importante ( $> 300meV$ ). [102] Finalement, la figure 5.4c présente un spectre d'émission mesuré sur une diode. [119] Ce type de diodes à jonction p-n est muni d'une double grille qui permet un



dopage électrostatique efficace le long du nanotube de carbone.[121–126] Ce spectre a une largeur à mi-hauteur de 50 meV, un spectre très étroit comparativement à ceux rapportés préalablement sur des CNFETs à grille simple. Il est proposé par *Mueller et al.* que le régime d'émission est différent dans le cas des diodes que de celui des CNFETs due à l'efficacité accrue de l'injection de charges dans les diodes. Conséquemment, ce régime d'émission ne requiert que de faibles voltages pour être actif, ne générant ainsi qu'un chauffage thermique négligeable au sein du NTC.

On peut aussi constater que les spectres mesurés sur des dispositifs à base d'un NTC semi-conducteur ont des largeurs à mi-hauteur assez différentes les uns des autres. Par contre, il est clair que les spectres d'émission excités électriquement ont, en général, des largeurs à mi-hauteur supérieures ( $\sim 35\text{--}300\text{meV}$ ) à celles mesurées sur des spectres de photoluminescence (10-15 meV) [127] et de photocourant (11-18 meV) [125]. L'électroluminescence et la photoluminescence sont des phénomènes semblables dans le sens où les photons mesurés découlent des recombinaisons radiatives de la transition excitonique  $E_{11}^S$ . Par contre, le moyen d'exciter ces deux types de luminescence diffère dans les deux cas, la photoluminescence est excitée par un laser tandis que l'électroluminescence est excitée par l'injection de charges. Pour sa part, le spectre de photoconductivité découle de la mesure du courant (ou la tension) suite à la dissociation d'excitons dans le canal du transistor créé par l'absorption de photons. L'origine de cette différence de largeurs spectrales mesurées entre les différentes techniques spectroscopiques n'est pas encore clairement comprise dans les CNFETs. Un élément de réponse pourrait être lié à la densité d'excitons créés au sein du nanotube par pompage électrique qui est supérieure à ce qui peut être obtenu par pompage optique.[58]

## Spectroscopie de nanotubes métalliques

D'autres groupes ont plutôt étudié l'émission spectrale de dispositifs à base de NTCs métalliques ou semi-métalliques. La figure 5.6 répertorie quelques spectres publiés à partir de ce type de CNFETs à base d'un nanotube de carbone individuel mesuré dans l'infrarouge proche (détecteur InGaAs). La figure 5.6a présente trois spectres obtenus à partir de trois dispositifs différents dont chacun est constitué d'un nanotube de carbone suspendu au-dessus d'une tranchée.[102] En mode imagerie, l'émission mesurée avec un détecteur au Si ( $\sim 1.2\text{--}2.2\text{ eV}$ ) indique que la lumière émise est localisée au centre de la partie du NTC qui est suspendue (pas montrée). De plus, chacun des spectres montre une résonance dominante associée à l'énergie du niveau  $E_{11}^M$ . Tel qu'attendu pour les structures quasi-1D, le maximum de la résonance se déplace en fonction du nanotube observé. Un pic d'émission à plus haute énergie est aussi observé sur ces spectres. La figure 5.6b est un autre exemple de spectres mesurés en fonction de la tension de drain sur des CNFETs métalliques pour un nanotube de

carbone suspendu.[128] Chacun des spectres a la forme d'une résonance et le maximum de ces spectres se déplace en fonction de la tension de drain appliquée vers les hautes énergies (décalage vers le bleu).

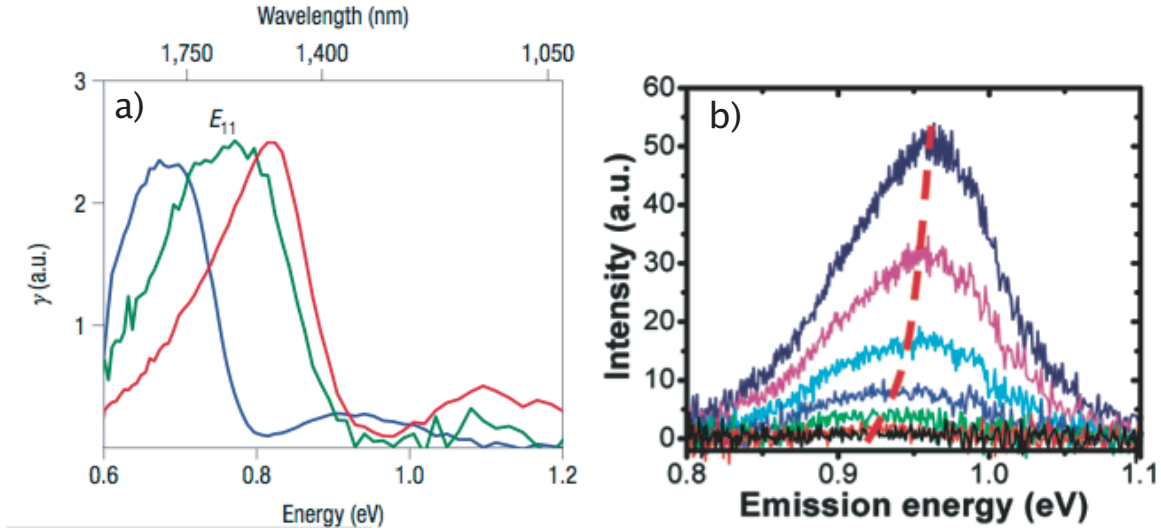


Figure 5.6 a) Spectres d'émission infrarouges correspondant à différents dispositifs, chacun constitué d'un NTC semi-métallique suspendu avec  $V_d = 1.4, 1.1$  et  $1.3$  V et  $I_{ds} = 6.35, 5.13, 5.95 \mu A$  pour respectivement les courbes rouge, verte et bleu ( $V_g = -20$  V, longueur du NTC :  $2 \mu m$ ). Tiré de [102]. b) Spectre d'électroluminescence à différente tension de drain observé sur une section suspendue d'un dispositif métallique ( $V_d = 1.0-1.6$  V avec des sauts de  $0.1$  V,  $V_g = -20$  V) Tiré de [128].

Finalement, la figure 5.7 présente des spectres mesurés sur des NTCs métalliques avec un détecteur au Si caractérisé par une plage de détection dans le visible ( $\sim 1.2-2.2$  eV). La figure 5.7a montre les spectres dans la gamme du visible correspondant aux mêmes dispositifs que ceux de la figure 5.6a, tandis que la figure 5.7b présente le spectre d'émission infrarouge de dispositifs à base d'un NTC métallique suspendus et fabriqué par diélectrophorèse.[129] Dans ces deux cas de figure, on observe un ou deux pics sur chacun des spectres dans la gamme du visible. Dans le premier cas, un pic à haute énergie est clairement résolu sur chacun des spectres et l'énergie de ce pic dépend du diamètre du NTC. Les auteurs de ce travail ont attribué ce pic à l'émission de la transition  $E_{22}^M$ . Par contre, pour les dispositifs fabriqués par diélectrophorèse, les pics observés ne dépendent pas du diamètre du NTC et par conséquent, sont interprétés comme des transitions impliquant un processus de relaxation radiative assistée par des phonons de la bande  $\pi^*$  au point M vers le niveau de Fermi au point K. Ce type de transition est indépendant du diamètre du NTC en accord avec les résultats expérimentaux.

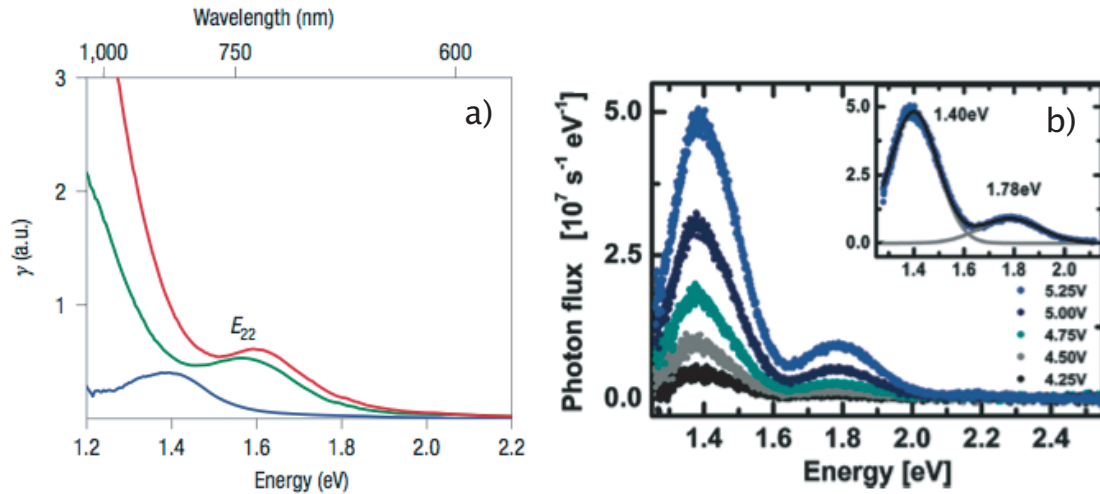


Figure 5.7 a) Spectres mesurés dans le visible pour les mêmes dispositifs présentés à la figure 5.6a.  $V_g = -20\text{V}$ ,  $V_d = 1.5, 1.3$  et  $1.5\text{ V}$  et  $I_{ds} = 6.15, 4.78, 5.7\text{ }\mu\text{A}$  pour respectivement les courbes rouge, verte et bleu. Tiré de [102]. b) Spectres d'électroluminescence obtenus sur un dispositif métallique fabriqué par diélectrophorèse correspondant à différentes tensions de drain (diamètre :  $0.98\text{-}0.94\text{ nm}$ ). Le graphique en haut à droite montre le fit gaussien pour le spectre correspondant à l'intensité la plus élevée. Tiré de [129].

#### 5.1.4 État de la question

Cette section a permis de présenter un aperçu des spectres mesurés sur des dispositifs opérés dans différentes conditions : NTCs semi-conducteurs ou métalliques, régime ambipolaire ou unipolaire, NTCs suspendus ou déposés sur un substrat, mesurés à haute ou basse tension dans l'infrarouge proche et/ou le visible. La compilation des différents spectres présentés dans cette section démontre qu'il existe une grande disparité dans les spectres mesurés par les différents groupes. En effet, bien que la majorité des spectres présentent une résonance principale associée à la transition  $E_{11}^S$  ou  $E_{11}^M$ , la localisation de la zone d'émission, la largeur des spectres ainsi que le nombre et l'interprétation des pics à plus hautes énergie divergent considérablement d'un groupe à l'autre. Ainsi, cette grande disparité limite l'étendue des conclusions générales qui peuvent être déduites au niveau des mécanismes d'émission à partir d'une analyse spectrale.

Un autre point à mentionner est que la majorité des travaux mentionnés dans cette section interprète la lumière émise comme découlant du mécanisme d'électroluminescence (injection ou impact). Cependant, les travaux réalisés par *Mann et al.* (voir figure 5.6a et 5.7b) propose que l'origine de la lumière émise soit principalement de la radiation thermique. Néanmoins, l'allure générale de ces spectres ne diffère pas significativement des spectres associés à l'électroluminescence. Nos résultats présentés aux chapitres 3 et 4 indiquent par ailleurs que la signature spectrale associée à l'émission thermique diffère considérablement à

celle associée à l'électroluminescence. Plus spécifiquement, la radiation thermique présente un spectre qui suit la loi de Planck tandis que l'électroluminescence présente un spectre ayant la forme d'une résonance. Une certaine confusion gravite donc autour de la signature spectrale associée à un nanotube de carbone unique de sorte qu'à l'heure actuelle, il n'y a pas de consensus sur la signature spectrale correspondant à l'émission thermique d'un nanotube unique. Conséquemment, il n'existe toujours pas de critères simples permettant de distinguer entre l'émission thermique et l'électroluminescence au sein d'un CNFET.

Une autre lacune dans la littérature actuelle qui s'avère être de première importance est la calibration spectrale du montage. Extraire la réponse spectrale d'un montage spectroscopique dans le proche infrarouge n'est pas trivial à réaliser. La technique de calibration développée dans le cadre de cette thèse et présentée à la section 2.2.5 a démontré que l'absence d'une telle calibration peut significativement changer la forme d'un spectre et ainsi mener à une interprétation erronée d'un spectre. Les fréquences de coupure des détecteurs et des filtres utilisés se doivent d'être soigneusement analysées, car elles peuvent affiner ou générer artificiellement des pics dans le spectre. Malheureusement, les détails des étapes de calibration sont souvent absents dans les publications, ce qui rend parfois difficile d'interpréter adéquatement les spectres publiés.

Très récemment, au cours de la rédaction de cette thèse, de nouveaux articles sur des études spectroscopiques de dispositifs à base de nanotubes individuels excités électriquement ont été publiés. *Hibino et al.* ont mesuré l'émission de lumière à partir de CNFETs unipolaires et ambipolaires constitués d'un nanotube déposé sur un substrat et mesurés sous vide et à haut voltage.[130] Un autre groupe a récemment publié une étude sur l'émission de lumière à partir de diodes électroluminescentes à deux terminaux fabriqués à partir de deux matériaux différents et mesurés dans l'air.[131] Pour leur part, *Liu et al.* ont reporté des spectres d'émission thermique mesurés sur des dispositifs à base de NTCs semi-conducteurs et métalliques individuels suspendus.[132] Ce nombre élevé de travaux récents sur ce sujet spécifique démontre qu'il n'y a toujours pas de consensus dans le domaine, ce qui en fait un domaine de recherche encore très actif.

## 5.2 Méthodologie

La stratégie choisie pour tenter d'apporter des éléments de réponse pour dénouer la confusion qui règne actuellement au niveau des mécanismes d'émission est de mesurer les spectres d'émission de CNFETs dans différentes conditions. Plus spécifiquement, nous sommes à la recherche d'un critère spectral permettant de déterminer si la lumière émise découle du mécanisme d'électroluminescence ou de la radiation thermique. Pour se faire, nous allons mesurer l'émission de lumière de CNFETs semi-conducteurs dans différentes atmosphères (air et vide)

et différentes tensions (bas voltage et haut voltage) dans le but de faire varier la température du nanotube. La variation de ces paramètres devrait permettre de passer d'un régime électroluminescent à basse température à un régime de radiation thermique à plus haute température. Plus spécifiquement, comme les nanotubes de carbone s'oxydent à une température d'environ  $\sim 800K$ , il est attendu que l'émission de lumière à l'air soit dominée par l'électroluminescence étant donné que l'oxydation assure le maintien de la température à des valeurs relativement basse. Par contre, sous vide, comme il n'y a pas d'oxydation, un recuit par courant permet de chauffer les nanotubes à des températures très élevées.

Les CNFETs choisis pour analyser l'émission dans le proche infrarouge ont été fabriqués selon la procédure décrite au chapitre 2. Dans le but d'augmenter la distribution en diamètre des dispositifs analysés, différents types de sources de nanotubes de carbone ayant différentes distributions en diamètres (VL, HiPco et DWNT) ont été utilisés pour la fabrication des CNFETs individuels .

### 5.3 Caractéristiques électriques des transistors

La figure 5.8 présente les caractéristiques électriques typiques pour un dispositif individuel fait avec l'une ou l'autre des sources de NTCs. Sur la figure 5.8a, on peut voir une caractéristique mesurée à l'air à la température de la pièce et une autre mesurée sous vide à 300K après un recuit de 24h à 400K. Sans recuit, les CNFETs ont tous un comportement unipolaire type p à l'air.<sup>2</sup> Par contre, suite à un recuit thermique sous vide, les CNFETs se transforment en transistors ambipolaires. Une telle conversion électrique suite à un recuit thermique a déjà été reportée dans la littérature.[37] Le mécanisme à l'origine de la conversion d'un comportement unipolaire vers l'ambipolarité fait intervenir la désorption d'eau et d'oxygène présent dans l'air.[41]

Nous avons aussi observé que le passage d'un courant dans le dispositif sous vide avait un effet similaire à celui d'un recuit thermique. En effet, le passage d'un courant génère, par effet Joule, de la chaleur qui change radicalement le comportement électrique du dispositif. La figure 5.8b présente l'évolution de la caractéristique électrique  $V_d - V_g$  lors de recuits par courants. Cette figure indique qu'à faible courant ( $I_d = -0.5\mu A$ ), le dispositif est parfaitement ambipolaire tandis qu'à fort courant, le comportement électrique du dispositif devient purement unipolaire type n. Pour favoriser l'électroluminescence par injection, le transistor doit être ambipolaire pour maximiser l'injection symétrique d'électrons et de trous.

---

2. Une faible branche de porteurs de type n peut parfois être perceptible sur certains dispositifs à l'air.

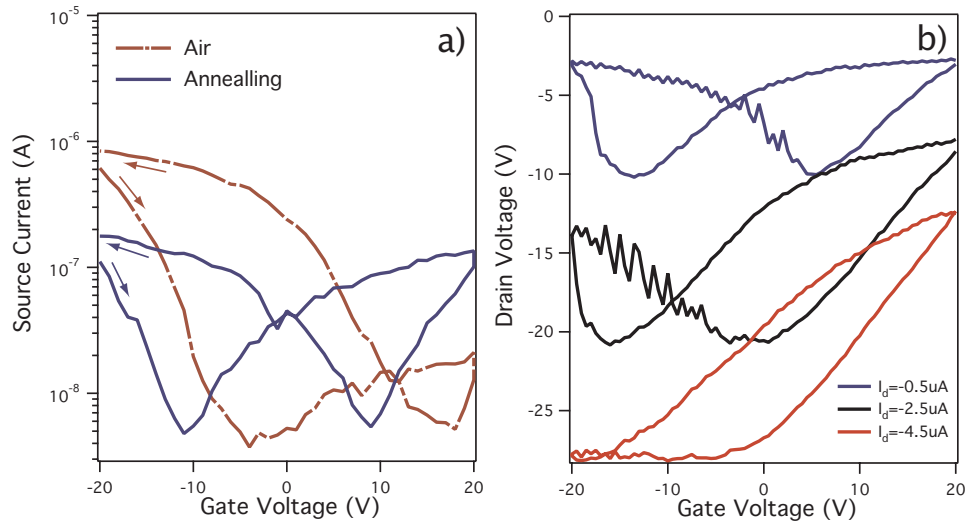


Figure 5.8 a) Caractéristiques électriques  $I_d - V_g$  mesurées à l'air suite à un recuit thermique à 400K sous vide durant 24h. b) Caractéristiques électriques  $V_d - V_g$  correspondant à différents courants.

#### 5.4 Considérations expérimentales lors des mesures optiques sur les CNFETs

Cette section a pour but de présenter certaines précautions à considérer lors des mesures spectrales ou d'intensité sur des CNFETs. Pour ce faire, nous allons présenter des exemples d'expériences plutôt délicates à réaliser sur des CNFETs et mettre l'accent sur les précautions particulières à prendre pour assurer la reproductibilité des mesures. Cette section permet donc de mettre en évidence le potentiel et les limites de notre montage expérimental et de nos dispositifs.

La première mesure qui sera discutée est l'évolution de l'intensité optique et de la tension de drain,  $V_d$ , en fonction de la tension de grille,  $V_g$ , telle que présentée sur la figure 5.9 pour un CNFET unipolaire type n mesuré sous vide. Cette mesure particulièrement longue et difficile à faire a été réalisée pour approfondir le lien entre l'intensité émise et le type de porteurs contribuant au courant. Sur cette figure, la courbe en continu est la caractéristique électrique  $V_d - V_g$  ( $I_d = -5.5\mu A$ ), mesurée en continu avec un analyseur de paramètres (Keithley 4200). La courbe  $V_d - V_g$  pointillée présentée sur la figure 5.9 est obtenue en calculant le  $V_d$  moyen associé à chacun des plateaux mesurés pour construire cette figure. La définition d'un plateau est décrite à la section 2.2.3. Les courbes  $V_d - V_g$  de la figure 5.9 (continue et par point) comportent une importante hystérésis qui est aussi observable sur la courbe des mesures d'intensité. Bien qu'il ne soit pas possible de faire disparaître facilement cette hystérésis [99], il est tout de même possible de mesurer n'importe quel point de la courbe de façon reproductible. Pour y arriver, il faut faire un balayage des tensions de grille constant pour atteindre le voltage désiré. Ce qui veut dire que chacun des points sur le graphique

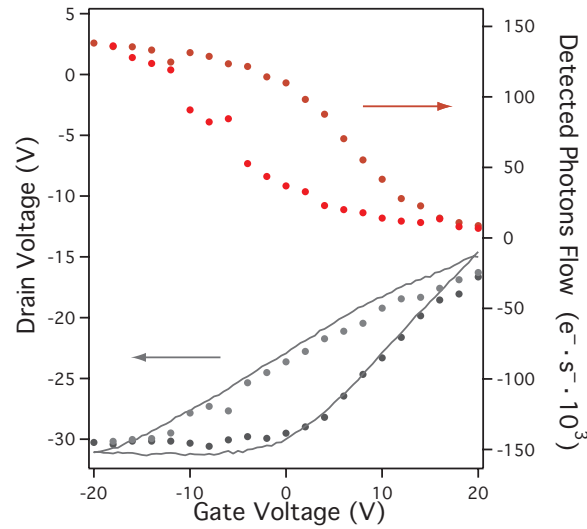


Figure 5.9 Caractéristiques électriques  $V_d - V_g$  à courant constant ( $I_d = -5.5\mu A$ ), superposées à l'intensité lumineuse émise par un CNFET VL. La caractéristique  $V_d - V_g$  composée de points discontinus est obtenue en moyennant les tensions des plateaux à chacune des tensions de grilles appliquées tandis que la ligne continue est la caractéristique  $V_d - V_g$  mesurée en continu à courant fixe  $I_d = -5.5\mu A$ . les mesures d'intensité ont été mesurées avec le filtre H et un temps d'acquisition de 30 secondes.

est précédé d'un balayage de grille débutant à -20V suivi d'une augmentation de la tension jusqu'au  $V_g$  désiré pour les points sur la branche inférieure tandis que pour la deuxième moitié de la courbe (branche supérieure),  $V_g$  est préalablement balayé de -20V à +20V suivi d'une descente de  $V_g$  jusqu'à la tension désirée. Sachant que la courbe électrique en continu sur la figure 5.9 a été mesurée avant les mesures d'intensité lumineuse et que cette courbe se superpose très bien à la caractéristique  $V_d - V_g$  associée aux mesures d'intensité lumineuse, on peut conclure que le comportement électrique du dispositif n'évolue pas significativement au cours de la mesure. Cette précaution assure la reproductivité des résultats. La comparaison entre la mesure d'intensité et la mesure de  $V_d$  en fonction de la tension de grille permet de conclure que l'intensité émise est proportionnelle à la puissance électrique appliquée.

L'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de  $V_g$  (ou de façon équivalente, en fonction du type de porteurs) diffère d'un mécanisme d'émission à l'autre. Par exemple, il est attendu que l'émission générée par l'excitation par impact soit maximale à  $V_g = 20V$  pour un transistor de type n car le champ électrique est maximal à la barrière Schottky à cette tension pour les électrons, qui sont ici les porteurs majoritaires.[100] Comme l'intensité est minimale en ce point d'après la figure 5.9, nous pouvons conclure que l'excitation par impact n'est pas le mécanisme dominant à l'origine de l'émission lumineuse dans nos CNFETs sous vide. D'un autre côté, l'électroluminescence par injection prévoit une intensité maximale lorsqu'il y a injection simultanée d'électrons et de trous, c'est-à-dire aux  $V_g$  correspondant au creux

entre la branche n et la branche p d'un transistor ambipolaire (voir figure 5.8).[12] Pour le CNFET type n de la figure 5.9, il est attendu que l'intensité soit maximale autour de  $V_g = -20V$ . [131] La figure 5.9 indique que lorsque  $V_g = -20V$ , l'intensité est maximale, ce qui suggère que l'électroluminescence par injection pourrait être à l'origine de l'émission lumineuse. Par contre, il est aussi prévu que le chauffage par effet Joule soit maximal lorsque la puissance électrique injectée ( $P = V_d I_d$ ) est maximale, ce qui correspond également à  $V_g = -20V$ . Il n'est donc pas possible de distinguer entre l'électroluminescence par injection et l'émission thermique uniquement par ce type de mesures.

Une deuxième expérience particulièrement délicate à réaliser est présentée sur la figure 5.10. Nous avons mesuré l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de la tension traversant le canal de CNFETs composé d'un mélange de NTCs semi-conducteurs et métalliques. Cette figure présente les résultats obtenus sur un dispositif fait à partir de NTCs VL type p et mesuré à l'air. La caractéristique électrique initiale du dispositif est la courbe jaune sur la figure 5.10a. La forte modulation du courant en fonction de la tension de grille ainsi que le courant *OFF* non nul indiquent que le canal de ce dispositif est constitué d'un ensemble composé d'au moins un nanotube de carbone semi-conducteur et un NTC métallique. L'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de la tension de drain dans ces conditions est présentée sur la 5.10b. Tel qu'attendu, l'intensité augmente avec le courant.

Suite à cette mesure, nous avons détruit par claquage sous tension les nanotubes métalliques dans le but de forcer le courant à ne passer que par les nanotubes semi-conducteurs du canal. Pour se faire, une tension de grille positive a été appliquée, ce qui génère un courant qui ne circule que dans les nanotubes métalliques ( les nanotubes semi-conducteurs d'un transistor unipolaire de type p sont dans l'état *OFF* sous cette configuration de tension). Ainsi, en augmentant la tension de drain, le chauffage par effet Joule devient suffisant pour oxyder les nanotubes métalliques. La caractéristique électrique suite au claquage des nanotubes métalliques est présentée sur la figure 5.10a (courbe bleue). Dans ces circonstances, le courant *OFF* du CNFET est maintenant nulle générant ainsi une modulation du courant sur plusieurs ordres de grandeur. Cette signature électrique indique que le courant ne circule plus que dans des nanotubes semi-conducteurs. La figure 5.10b montre que l'intensité lumineuse émise est plus importante lorsque le canal est composé de NTCs semi-conducteurs uniquement que pour un canal composé d'un ensemble de NTCs semi-conducteurs et métalliques, et ce, pour un même courant. Ces observations suggèrent que les nanotubes semi-conducteurs sont beaucoup plus efficaces à émettre de la lumière que les nanotubes métalliques.

Une troisième expérience délicate est la mesure de l'évolution du spectre en fonction du courant. La figure 5.11 présente des spectres d'émission correspondant à différents courants traversant un dispositif fait de NTCs VL mesuré à l'air. Il est observé que lors d'une augmentation de courant, l'intensité du spectre augmente tandis que sa largeur à mi-hauteur



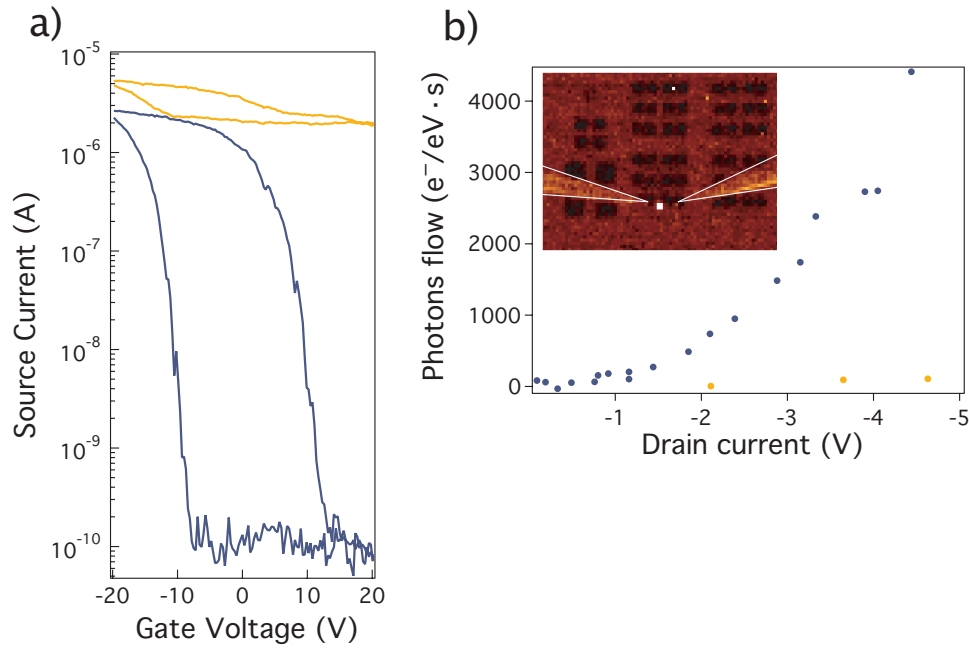


Figure 5.10 a) Caractéristique électrique  $I_d - V_g$  d'un CNFET VL avant (courbe jaune) et après (courbe bleue) le claquage des nanotubes de carbone métalliques (distance entre les électrodes de  $1 \mu m$ ). Courbe en jaune :  $I_{ON} = 5 \mu A$ ,  $I_{OFF} = 2 \mu A$ . Courbe bleue :  $I_{ON} = 1.1 \mu A$ ,  $I_{OFF} = 100 pA$  b) Intensité lumineuse (filtre H, temps d'exposition 30 s) en fonction de  $I_d$  avant et après claquage des nanotubes de carbone métalliques. Les tensions appliquées sont telles que  $V_g = V_d/2$ .

ainsi que l'énergie correspondant au maximum du pic d'émission ne présente pas de changement significatif au cours de l'évolution. Cette mesure a été réalisée en s'assurant qu'aucun changement abrupt n'a eu lieu au cours des *plateaux*.

Les mesures de l'évolution du spectre en fonction du courant doivent se faire avec précaution, car augmenter le courant traversant un CNFET augmente aussi la température du canal. Il est fréquent de constater des changements abrupts ou graduels dans les *plateaux* (un *plateau* est défini à la section 2.2.3). Des sauts dans un plateau peut provenir, entre autres, du claquage d'un nanotube composant le CNFET, de la création ou la disparition d'un défauts, ou de la désorption de gaz en surface du NTC. Ainsi, il est important de suivre l'évolution des plateaux au cours d'une mesure de ce type, car lorsqu'un saut se produit, il aura un impact sur l'intensité et la forme des spectres. Ainsi, un tel changement de l'état du nanotube doit être considéré lors de l'analyse de l'évolution spectrale.

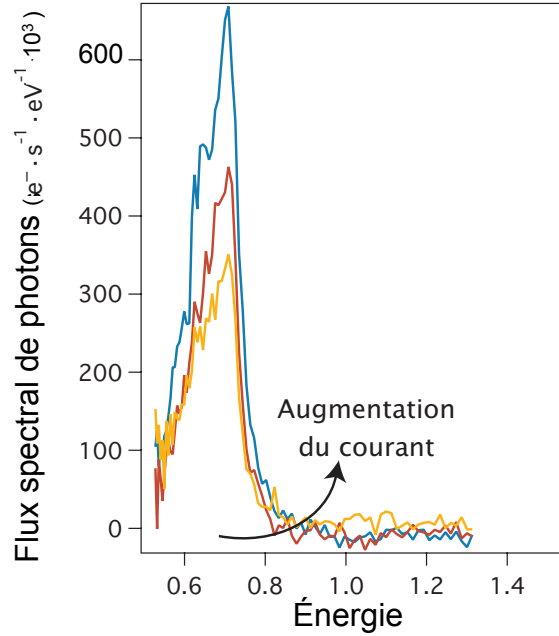


Figure 5.11 Évolution du spectre d'émission d'un CNFET VL ambipolaire recouvert d'une couche de parylène mesuré à l'air correspondant à différents courants (jaune :  $V_d = -4V$ ,  $V_g = -2V$ ,  $I_d \approx 3.5\mu A$  rouge :  $V_d = -4.5V$ ,  $V_g = -2.25V$ ,  $I_d \approx 4.75\mu A$  bleu :  $V_d = -5V$ ,  $V_g = -2.25V$ ,  $I_d \approx 5.5\mu A$ , distance entre les électrodes :  $1\mu m$ ).

## 5.5 Résultats sur les dispositifs mesurés à l'air

La figure 5.12 présente des spectres d'émission mesurés dans l'air à partir de différents transistors fait de NTCs VL et HiPco. Une modulation observée sur la courbe  $I_d - V_g$  assure qu'au moins un NTC semi-conducteur contribue au courant dans le dispositif. Par contre, il est possible que plus d'un nanotube sous forme de petits fagots constitue le canal du transistor. Les images AFMs des CNFETs HiPco accompagnent les spectres. Ces spectres ont tous la forme d'une résonance principale dont l'énergie varie d'un dispositif à l'autre. Comme les NTCs semi-conducteurs ont une bande interdite qui dépend fortement du diamètre du NTC, une telle disparité en énergie est attendue. De plus, l'énergie d'émission des maxima se situe entre  $\sim 0.6-0.9$  eV, ce qui correspond bien à la gamme d'énergie attendue pour la transition  $E_{11}^S$  associée aux NTCs VL et HiPco (voir figure 2.2). En général, les spectres HiPco ont des énergies d'émission plus élevées que les spectres VL, ce qui est consistant avec le fait que la source HiPco est constituée de NTCs ayant des diamètres plus faibles que la source VL (voir figure 2.2). On peut aussi voir sur cette figure que certains spectres présentent une structure à deux pics d'émission. Cette forme spectrale particulière est interprétée comme étant l'émission simultanée de deux NTCs ayant différents diamètres. Ces spectres à deux

pics sont généralement observés sur des CNFETs HiPco plutôt que sur des CNFETs VL, possiblement causés par le plus grand écart en énergie associé aux plus faibles diamètres. Les largeurs à mi-hauteur extraites à partir de fits Lorentzien varient entre 80 et 150 meV et l'efficacité d'émission (photons émis par porteur injectés) pour les CNFETs est de l'ordre de  $10^{-6}$ . L'efficacité d'émission de CNFETs excités électriquement est plus faible de quelques ordres de grandeur comparativement à l'efficacité d'émission par photoluminescence qui est de quelques pourcents.[133–135] L'origine de cette différence reste inconnue à ce jour.

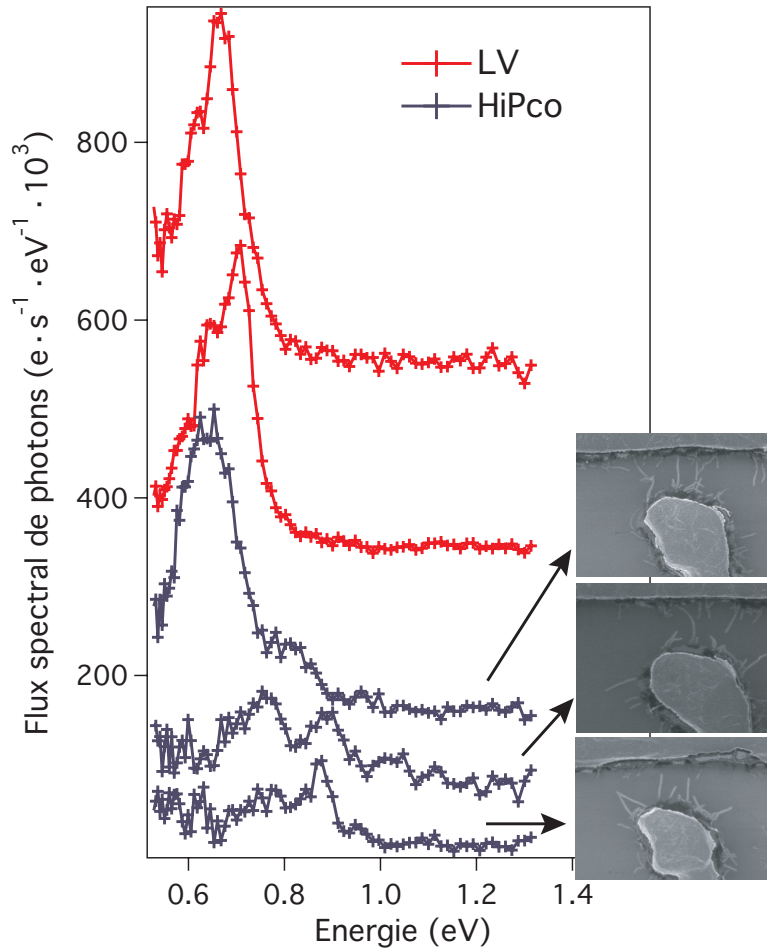


Figure 5.12 Spectres d'émission correspondants à différents CNFETs (VL et HiPco) mesurés à l'air.

## 5.6 Résultats sur les dispositifs mesurés sous vide

Par la suite, les mêmes types de dispositifs faits à partir de NTCs individuels ont été mesurés sous vide dans un cryostat à l'intérieur duquel les dispositifs sont connectés par pontage (voir section 2.1.8).

Pour mieux comprendre l'origine de la lumière émise dans les CNFETs mesurés sous vide, nous avons mesuré l'évolution du spectre d'émission à différents courants traversant le dispositif, telle que présentée sur la figure 5.13. Lors des mesures, la tension de grille a été choisie de sorte que  $V_g$  coïncide avec un des minima de la caractéristique  $V_d - V_g$ . Ce choix a été fait dans le but de maximiser l'émission de lumière du mécanisme d'électroluminescence par injection.

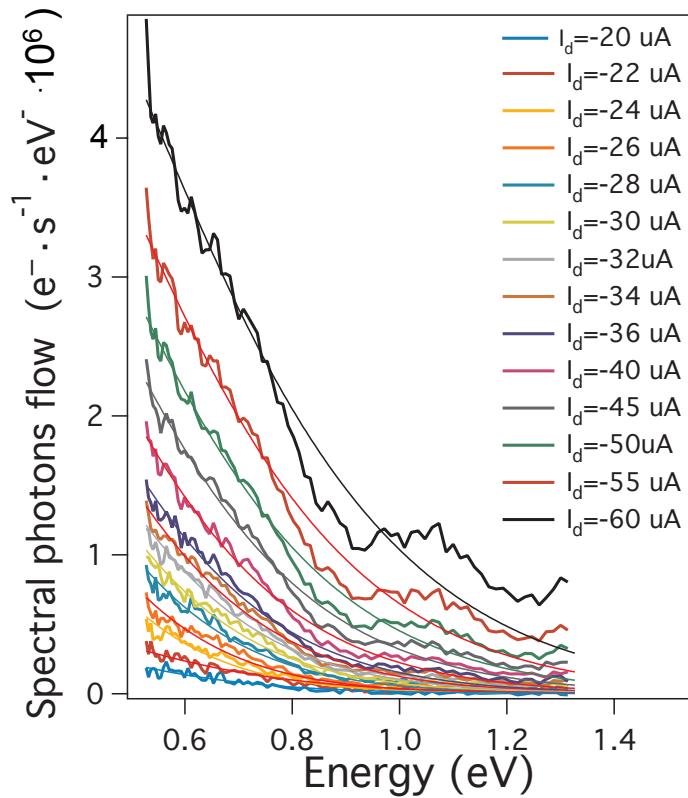


Figure 5.13 Évolution en fonction du courant du spectre d'émission d'un CNFET VL mesuré sous vide. (Distance entre les électrodes :  $1\mu m$ ). Les lignes épaisses correspondent aux spectres expérimentaux tandis que les lignes minces sont les meilleurs fits de la loi de Planck correspondant à chacun des courants.

La forme globale des spectres mesurés est différente de celle obtenue à l'air sur des dispositifs similaires (voir figure 5.12). En effet, les spectres mesurés sous vide ont une forme étendue au lieu d'avoir la forme d'une résonance comme celle mesurée dans l'air. Cette forme spectrale étendue rappelle celle attendue pour une source corps noir dans le proche infrarouge (voir la zone grise sur la figure 1.12b). Ainsi, pour aider à visualiser la similitude de forme entre les spectres expérimentaux et une source corps noir, le meilleur fit de la loi de Planck, basé sur l'équation 1.17, est tracé sur ce graphique pour tous les courants. Les deux paramètres extraits de ces fits sont le paramètre géométrique  $A$  et la température  $T$ . Étant

donné que l'émissivité du nanotube est inconnue, cette procédure ne permet pas d'extraire la vraie température du nanotube mais plutôt une limite inférieure de cette température. Pour le dispositif mesuré sur la figure 5.13, cette procédure permet d'obtenir des températures qui varient entre 1048K et 2071K lorsque le courant varie de  $-20 \mu A$  à  $-60 \mu A$ . L'évolution de la température en fonction du courant est présentée sur la figure 5.14. Pour valider cette procédure, nous l'avons appliquée sur une source corps noir commerciale maintenue à une température connue (résultats pas montrés). La température extraite du fit était très similaire à la celle du corps noir.

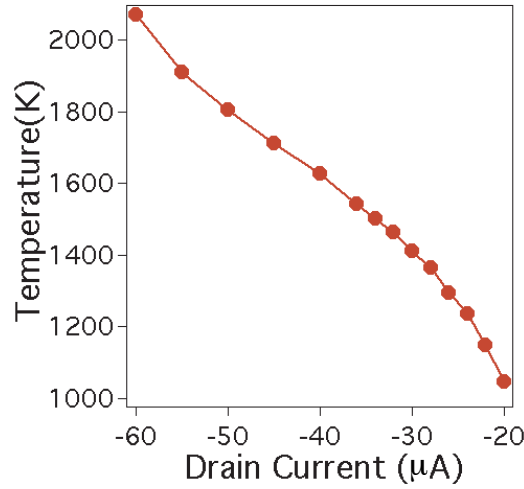


Figure 5.14 Évolution de la température en fonction du courant de drain pour un CNFET VL. La tension de grille est choisie afin de correspondre à un des minimums de la courbe  $V_d - V_g$ .

Dans le but d'étudier l'effet du diamètre sur les spectres d'émission, nous avons mesuré les spectres d'émission de CNFETs sous vide de trois sources différentes de nanotubes (LV, HiPco et DWNT). La figure 5.15 présente un exemple de spectres pour chacune de ces sources superposées aux meilleurs fits de la loi de Planck. Contrairement aux spectres mesurés à l'air de la section précédente, le diamètre semble avoir peu d'effet sur la forme globale du spectre. De plus, malgré quelques légères déviations entre les spectres expérimentaux et théoriques, l'accord entre l'expérience et le meilleur fit de la loi de Planck est bon, ce qui suggère fortement que l'émission est d'origine thermique pour les trois sources de NTCs. Les fits des spectres VL, HiPco et DWNT présentés sur la figure 5.15 a, permettent d'extraire respectivement des températures de 1685 K, 1915 K et 1845 K, ainsi que des valeurs du paramètre géométrique  $A$  de  $3.4 \cdot 10^8 (s \cdot eV)^{-1}$ ,  $1.9 \cdot 10^8 (s \cdot eV)^{-1}$  et  $2.0 \cdot 10^8 (s \cdot eV)^{-1}$ . De plus, à partir du paramètre géométrique  $A$ , il est possible d'estimer la longueur effective d'émission du NTC associée à chacune des sources d'émission. Pour les trois cas de la figure 5.15a, des valeurs de l'ordre de

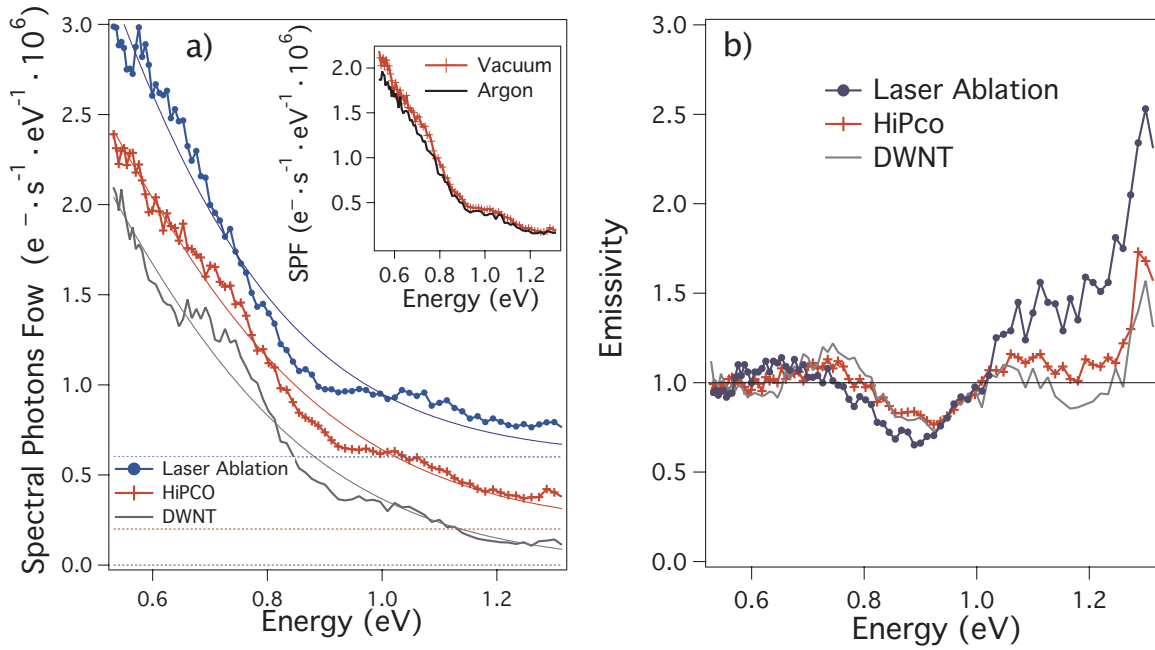


Figure 5.15 a) Spectres mesurés sur trois CNFETs faits de trois différentes sources de NTCs (VL, HiPco et DWNT. Pour tous les spectres, le temps d'intégration est de 130 secondes et le courant de drain ( $I_d$  est fixé à  $-15 \mu\text{A}$  pour les CNFETs VL et HiPco et à  $-17.5 \mu\text{A}$  pour le dispositif à base de DWNT. Les spectres sont décalés les uns par rapport aux autres par souci de clarté tels que représentés par les lignes pointillées. L'encadré montre le spectre mesuré sur un CNFET HiPco sous vide et sous atmosphère d'argon dans les mêmes conditions. La mince ligne correspond au meilleur fit de la loi de Planck pour chacun des spectres b) Émissivité définie comme le spectre expérimental divisé par le meilleur fit de la loi de Planck (lignes continues) extraite à partir des spectres présentés en a).

$\sim 10^2$  nm sont obtenues pour les nanotubes caractérisés par un diamètre de 1 nm. Ainsi, la longueur d'émission est du même ordre de grandeur que la distance entre les électrodes ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ).

Pour tenter de comprendre plus en détail la déviation entre le spectre expérimental et la loi de Planck, la figure 5.15b présente l'émissivité spectrale expérimentale obtenue en divisant le spectre expérimental par le meilleur fit de la loi de Planck.<sup>3</sup> À titre de référence, l'émissivité spectrale telle que définie pour la construction de ce graphique serait constante et égale à l'unité pour un accord parfait avec la théorie de Planck, telle que montrée sur la figure 5.15 b. Par contre, un fit parfait dans ce contexte, ne signifierait pas nécessairement que la source émettrice est un corps noir. Cela signifierait plutôt que l'émissivité est constante en fonction de la longueur d'onde et qu'une telle source se comporterait plutôt comme un corps gris. De plus, on peut remarquer sur la figure 5.15b que pour certaines gammes d'énergie, la valeur

3. Pour éviter une confusion, il est important de mentionner que cette définition de l'émissivité n'est pas la même que la définition de l'émissivité,  $\epsilon(\lambda)$  telle que décrite dans la section 1.4.3

de l'émissivité est supérieure à l'unité. Ceci découle principalement du fit appliqué qui sous-estime la température réelle du canal. Ainsi, comme la vraie température est inconnue, les spectres d'émissivité doivent être interprétés plutôt d'un point de vue qualitatif. La figure 5.15 b montre que la déviation semble être systématique pour tous les CNFETs étudiés. L'origine de cette déviation sera discutée plus en détail dans la prochaine section.

La figure 5.16 présente l'évolution d'un spectre mesuré sur un CNFET fait à partir de DWNT. À bas courant ( $I_d = -2.5\mu A$ ), le spectre présente une résonance principale autour de 0.62 eV et un pic moins intense autour de 1.03 eV. À haut courant ( $I_d = -7.5\mu A$ ), le pic à haute énergie persiste, mais la forme générale du spectre ressemble davantage à celle prédite par la loi de Planck. En d'autres mots, à faible courant, le spectre ressemble à celui qui est caractéristique de CNFETs mesurés à l'air (e.g. voir figure 5.12) tandis qu'à haut courant, le spectre ressemble plutôt à ceux typiquement mesurés sous vide (e.g. voir figure 5.15 a). L'origine du faible pic à haute énergie est difficile à déterminer, car elle peut s'expliquer de diverses façons. Par exemple, sachant que le canal est constitué de DWNTs, il peut venir de l'électroluminescence du NTC interne. Il est aussi possible que l'électroluminescence provienne d'un NTC simple paroi de faible diamètre, étant donné que 18% de la source de DWNTs est constituée de SWNTs. Comme l'émission du nanotube interne des DWNT n'a jamais été observée en photoluminescence, la première option semble donc peu probable. L'hypothèse d'un nanotube simple paroi est donc privilégiée dans ce cas-ci, quoique cette question reste à clarifier.

L'émissivité obtenue en divisant le spectre expérimental et la loi de Planck est présentée sur la figure 5.16 à faible et fort courant. À bas courant, l'émissivité présente deux résonances principales tandis qu'à haut courant la courbe se rapproche de celle de la loi de Planck, bien que la résonance autour de  $\sim 1$  eV persiste.

## 5.7 Discussion sur les mécanismes d'émission

La forme spectrale caractérisant l'émission lumineuse de CNFETs mesurés à l'air diffère considérablement de la forme spectrale mesurée sous vide. Dans l'air, le spectre présente une résonance caractérisée par une largeur à mi-hauteur relativement étroite, de l'ordre de 80-150 meV. De plus, l'énergie du pic d'émission se déplace significativement d'un transistor à l'autre. Tel que discuté dans la section 1.4.1, la forme spectrale mesurée à l'air correspond bien à celle attendue lorsque l'émission provient de l'électroluminescence par injection. De surcroît, la variation de l'énergie d'émission en fonction du diamètre est attendue lorsque la lumière est dominée par l'EL. Par contre, la forme spectrale prise à part ne permet pas de discriminer facilement entre l'électroluminescence par injection et l'électroluminescence par impact. De plus, tel que discuté dans la section 4.4, l'argument qui s'appuie sur le caractère

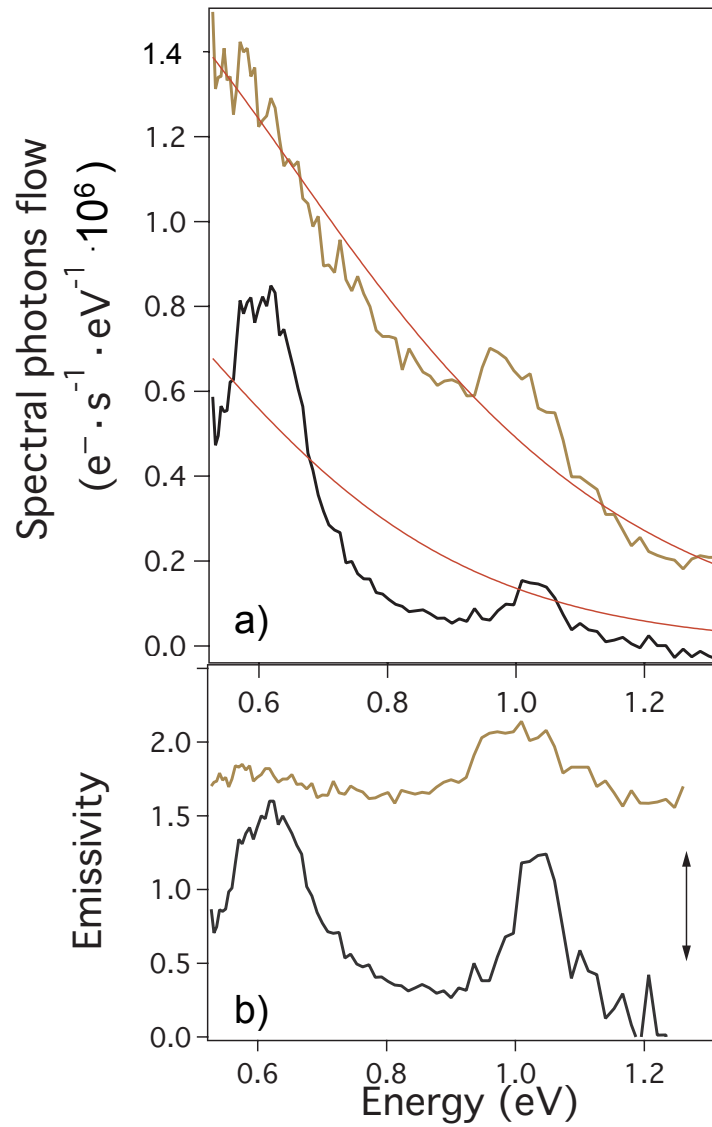


Figure 5.16 b) Spectres obtenus sur un CNFET DWNT mesuré sous vide à deux courants :  $I_d = -2.5 \mu A$  (courbe noire) et  $I_d = -7.5 \mu A$  (courbe pâle). Les lignes continues correspondent aux meilleurs fits de la loi de Planck b) Émissivité tirée du spectre expérimental en (a) en divisant celui-ci par le meilleur fit de la loi de Planck. La courbe d'émissivité à haut courant a été décalée de  $\sim 0.7$  unité vers le haut à des fins de clarté.



unipolaire du transistor (un seul type de porteurs) n'est pas suffisant pour discriminer entre les mécanismes d'électroluminescence par injection et par impact.

Sous vide, les spectres s'étendent généralement sur toute la gamme de longueurs d'onde de la plage de détection du détecteur et présentent une forme spectrale similaire à celle prédite par la loi de Planck. La gamme de températures extraite des spectres mesurés sous vide à partir d'une douzaine de dispositifs est de  $\sim 750\text{-}2500\text{K}$  pour des courants variant de  $-2\text{ }\mu\text{A}$  à  $-80\text{ }\mu\text{A}$ , ce qui confirme que les températures atteintes lors du chauffage par effet Joule sont très importantes. Par contre, comme attendu pour des CNFETs mesurés sous vide, toutes les températures extraites sont inférieures à la température de vaporisation des NTCs ( $\sim 2800\text{K}$ ) [136] et sont généralement supérieures à la température d'oxydation des NTCs ( $\sim 800\text{K}$ ) [137]. On remarque aussi que la plus basse température extraite avec notre montage est d'environ  $\sim 750\text{ K}$ , une température juste en dessous de la température d'oxydation. Ainsi, la mesure d'un spectre ayant une forme thermique à l'air serait un indicateur que le CNFET est au seuil du claquage généré par oxydation à l'air.

Les deux formes spectrales bien distinctes mesurées à air et sous vide suggèrent que deux mécanismes principaux dominent l'émission lumineuse : l'électroluminescence à basse température et l'émission thermique à haute température. Comme on peut le voir sur les figures 5.12 et 5.15, chacun des régimes présente une signature spectrale distincte : un pic étroit dont l'énergie dépend du diamètre pour le mécanisme d'EL et un spectre ayant une forme corps noir pour l'émission thermique.

Comme les mesures spectrales sur nos CNFETs permettent de conclure que l'émission est d'origine thermique sous vide, il est aussi possible de conclure à partir de la figure 5.9, que l'intensité lumineuse de l'émission thermique est proportionnelle à  $V_d$  (et donc à la puissance électrique étant donné que  $I_d = \text{constante}$ ). Par contre, ce comportement est différent de celui mesuré par *Mann et al.* qui a montré que l'intensité lumineuse due à l'émission thermique dépend exponentiellement de la puissance électrique appliquée sur des CNFETs suspendus.[102]

Tel que discuté dans la section 1.4.3, de façon générale, le spectre associé à une source thermique non idéale est décrit par la loi de Planck multiplié par l'émissivité de la source, une propriété liée à la capacité d'un matériau à émettre de la radiation à différentes longueurs d'onde. Il n'est pas attendu qu'un nanotube de carbone se comporte sensiblement comme une source corps noir. Les faibles déviations observées entre le spectre expérimental et le meilleur fit de la loi de Planck (voir figure 5.15a) suggèrent toutefois que l'émissivité relative d'un nanotube ne dépend que peu de l'énergie. A priori, cette conclusion est surprenante, sachant que l'émissivité spectrale à la température de la pièce devrait avoir une forme similaire au spectre d'absorption (voir figure 2.2). Par contre, les fits de la loi de Planck ont clairement démontré que la température du NTC sous vide est beaucoup plus élevée que  $300\text{K}$ . Dans

ce contexte, l'émissivité spectrale du NTC devrait plutôt ressembler au spectre d'absorption à haute température. À notre connaissance, de tels spectres n'ont jamais été mesurés expérimentalement à cause des difficultés techniques liées à la mesure du spectre d'absorption à des températures élevées.

D'un point de vue théorique, le spectre d'émission à haute température devrait s'élargir par rapport au spectre mesuré à basse température. En effet, les porteurs contribuant à la transition optique ont plus d'énergie cinétique à haute température, ce qui élargit le spectre. L'augmentation de la température a aussi pour effet d'augmenter la probabilité d'ionisation des excitons par voie thermique. Par exemple, l'énergie de liaison de l'exciton est d'environ le tiers du gap ( $\sim 200$  meV pour nos CNFETs)[4, 20–22], une valeur similaire à l'énergie thermique ( $kT$ ) qui est de 172 meV lorsque la température du NTC est de 2000K. Dans ces circonstances, le régime excitonique à haute température est moins stable, car il y a une forte probabilité d'ioniser des excitons par voie thermique. En d'autres mots, à très haute température, la situation devrait être similaire à celle observée à la température de la pièce pour les semi-conducteurs macroscopiques. En effet, les effets excitoniques sont faiblement perceptibles dans les matériaux macroscopiques, car l'énergie de liaison de l'exciton, qui est d'environ de  $\sim 10$  meV, est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique  $kT$  qui est de 25 meV à 300K.

Sur la figure 5.15b, on peut voir le spectre d'émissivité extrait expérimentalement à partir de spectres obtenus sur des CNFETs constitués de trois sources de NTCs différentes. Ces courbes présentent des déviations systématiques par rapport à une source ayant une émissivité constante. Plusieurs causes peuvent expliquer de telles déviations. Par exemple, il est attendu que l'émissivité intrinsèque du NTC soit dépendante de la longueur d'onde, l'intensité lumineuse pourrait aussi avoir une composante d'électroluminescence qui se superpose à la radiation thermique ou encore, ces déviations pourraient provenir d'une erreur systématique liée à la calibration du montage. En effet, comme la calibration spectrale du montage n'est pas réalisée systématiquement à chaque mesure (voir section 2.2.5) et qu'elle nécessite la juxtaposition de mesures partielles assez complexes obtenues à différentes températures, il n'est pas exclu que la réponse spectrale puisse générer une erreur systématique sur les spectres mesurés.

Si les déviations observées sur la figure 5.15b sont intrinsèques à la radiation thermique des nanotubes de carbone, le spectre d'émissivité d'un NTC devrait épouser une forme spectrale similaire à celle du spectre d'absorption à haute température. Bien qu'un tel spectre n'a jamais été mesuré à haute température, il est attendu qu'il varie d'un tube à l'autre. Similairement, si la lumière émise comporte une composante d'électroluminescence et une composante thermique, il est aussi attendu que la structure du spectre d'émission observée soit dépendante du diamètre du NTC, car l'électroluminescence fait intervenir le niveau exci-

tonique  $E_{11}^S$  du NTC. Par contre, la figure 5.15b indique que les courbes d'émissivité spectrale expérimentale ont des déviations qui semblent systématiques d'un dispositif à l'autre. Une contribution d'origine expérimentale telle qu'une réponse spectrale du montage mal résolue pourrait produire de telles erreurs reproductibles d'un spectre à l'autre. Pour clarifier davantage l'origine de ces déviations, de nouvelles mesures devront être effectuées.

La figure 5.16 suggère que les deux mécanismes d'émission (électroluminescence et l'émission thermique) peuvent être observés sur un même dispositif mesuré sous vide en changeant l'intensité du courant traversant le dispositif. De façon générale, on s'attend à ce que l'EL domine l'émission lumineuse à faible courant lorsque l'émission thermique est faible. Par contre, à haut courant, l'émission thermique domine.

## 5.8 Conclusions principales et suivi de la littérature

Les résultats présentés dans ce chapitre démontrent clairement que deux mécanismes différents expliquent l'émission lumineuse observée venant de CNFETs : l'EL à basse température et l'émission thermique à haute température. Le régime d'électroluminescence est observé lors des études spectroscopiques réalisées à l'air, car l'oxydation du NTC, qui a pour conséquence de générer le claquage du CNFET autour de  $\sim 800\text{K}$ , limite la température du nanotube en deça de cette valeur. Pour cette raison, ce type de mesures spectrales à l'air est ardu à effectuer, car l'émission doit être mesurée à des courants très près du courant générant le claquage. Sous vide, des courants beaucoup plus élevés peuvent être atteints, évitant ainsi le claquage par oxydation du dispositif, tant que la température demeure inférieure à la température de sublimation du carbone  $\sim 2800\text{K}$ .

Chaque mécanisme présente sa propre caractéristique spectrale : spectre piqué pour l'EL et spectre corps noir pour l'émission thermique. Une étude spectrale est donc un moyen efficace de distinguer entre ces deux régimes d'émission. Comme l'intensité lumineuse augmente très rapidement en fonction de la température, nous avons observé qu'au-delà de  $\sim 750\text{K}$ , l'émission thermique domine par rapport à l'électroluminescence.

Au cours de la thèse, ces travaux sur les nanotubes individuels ont été (ou seront) publiés dans trois articles.[100, 104, 138] L'article de *Marty et al.*[100] reporte les premiers spectres dans le proche infrarouge mesurés à l'aide d'un prisme dispersif. Préalablement à ces travaux, les seuls spectres d'émission de CNFETs reportés étaient mesurés à faible résolution à l'aide d'une série de filtres monochromatiques (voir figure 5.4a). L'usage d'un prisme ou d'un autre élément dispersif augmente considérablement la résolution du spectre et diminue le temps d'acquisition, car tous les points du spectre sont mesurés simultanément. La technique des filtres est moins précise, car elle consiste à mesurer le spectre point par point en changeant de filtres entre chaque mesure. Ainsi, l'instabilité de l'émission lumineuse d'un CNFET en

fonction du temps peut significativement distordre la forme spectrale mesurée dans ces conditions. Suite à ces premiers travaux, l'utilisation d'éléments dispersifs est devenue la norme dans ce domaine.

Le deuxième article publié dans le cadre de cette thèse [104] compare les spectres mesurés sur des nanotubes individuels avec des spectres de dispositifs à base de réseaux de NTCs faits à partir de différentes sources. Cette comparaison a été discutée préalablement en détail dans le chapitre 4 de cette thèse. Finalement, le troisième article publié [138] reporte les mesures spectrales réalisées sous vide et interprétées dans un contexte d'émission thermique.

La grande majorité des spectres publiés jusqu'à ce jour dans la littérature ont une forme spectrale piquée qui est typique du régime d'électroluminescence. Bien que leur configuration soit différente, *Lefebvre et al.* [139] ont aussi mentionné l'existence de deux régimes d'émission, un régime thermique et un régime électroluminescent. Ces résultats sont préliminaires, mais leurs conclusions vont dans la même direction que les nôtres.

## CHAPITRE 6

### CONCLUSION

#### 6.1 Synthèse des travaux et discussion générale

Ce travail s'articule autour de mesures spectroscopiques sur une large gamme spectrale dans le proche infrarouge, réalisées sur trois types de dispositifs à base de nanotubes de carbone : des films macroscopiques suspendus de nanotubes de carbone (chapitre 3), des transistors à base de réseaux de nanotubes (chapitre 4) et des transistors à base de nanotubes de carbone individuels (chapitre 5). Les dispositifs à base de réseaux sur substrat et de films suspendus ont été conçus précisément pour obtenir des sources caractérisées par une émission dominée par l'électroluminescence dans le cas des réseaux et par l'émission thermique dans le cas des films. Ces sources dites *pures* ont servi à identifier les signatures spectrales propres au mécanisme d'électroluminescence et à l'émission thermique. La conception des différents types de dispositifs a été basée sur l'optimisation des canaux de dissipation de chaleur au sein de chacun des dispositifs. Ainsi, peu de canaux de dissipation de chaleur ont permis de concevoir un dispositif qui permet d'obtenir des températures élevées lors d'une augmentation du courant, tandis que la conception d'un dispositif caractérisé par une bonne thermalisation a permis de fabriquer des dispositifs dans lesquels l'augmentation de la température est faible lors d'une augmentation de courant.

Dans un deuxième temps, les formes spectrales propres à l'EL et à l'émission thermique ont permis d'identifier l'existence de deux régimes d'émission dans les transistors à base de nanotubes de carbone individuels. Ainsi, nous avons pu déterminer que dans les CNFETs, l'émission lumineuse est dominée par un processus d'électroluminescence à basse température et par l'émission thermique à haute température.

Au chapitre 3, il a été question de l'émission de dispositifs conçus avec peu de canaux de dissipation de chaleur dans le but de favoriser le chauffage des nanotubes de carbone constituant le dispositif. Chaque dispositif étudié consistait en un film de NTCs macroscopique suspendu (ou partiellement suspendu) au-dessus d'une tranchée. Des mesures d'imagerie sur de tels dispositifs ont montré que toute la surface de la portion suspendue du film émet de la lumière. Cette observation démontre que l'émission est d'origine thermique et que le substrat thermalise efficacement le film. Les mesures des spectres d'émission en fonction du voltage ont permis de confirmer l'origine thermique de l'émission et d'identifier la signature spectrale propre à l'émission thermique des nanotubes de carbone. Le spectre thermique de films de NTCs suspendus a une forme spectrale similaire à l'émission propre aux sources corps noir,

telle que prédite par la loi de Planck. De faibles déviations entre le spectre expérimental et le meilleur fit de la loi de Planck ont été observées et attribuées à une contribution liée à l'émissivité propre aux nanotubes de carbone. Bien que théoriquement, il devrait être possible d'extraire, à partir de ces déviations, le spectre d'émissivité du film, des considérations expérimentales compliquent une telle analyse. La cause exacte qui empêche d'extraire le spectre d'émissivité n'est pas très claire à ce stade-ci. Finalement, étant donné les similitudes entre le spectre thermique propre aux films de NTCs et la loi de Planck, une estimation de la limite inférieure de la température en fonction de la tension appliquée a pu être extraite des mesures spectrales. Des températures relativement faibles, variant de 300K à 750K pour une augmentation de tensions de 0.1V à 1.6V, ont été mesurées.

Le chapitre 4 a porté sur une étude mécanistique de l'émission dans les réseaux de nanotubes de carbone sous deux volets complémentaires : la résolution spatiale de la zone d'émission sur de long NNFETs et l'étude spectrale de NNFETs fabriqués à partir de différentes sources de nanotubes de carbone. La localisation de la zone d'émission à proximité du drain, ainsi que la forme spectrale ayant l'allure d'une résonance dont l'énergie du maximum varie en fonction de la distribution en diamètre de la source, ne laisse aucun doute sur le fait que l'émission au sein de transistors à base de réseaux de NTCs soit dominée par l'électroluminescence. La largeur de résonance plus importante pour les réseaux que pour les CNFETs individuels est un autre argument qui confirme l'hypothèse de l'électroluminescence. Par contre, la comparaison entre le spectre d'émission et le spectre d'absorption pour une source donnée, a permis d'identifier que seulement un sous-ensemble de la population des NTCs contribue à l'émission dans les réseaux. Cette sous-population est constituée des NTCs ayant les plus gros diamètres. Deux mécanismes ont été proposés pour expliquer ce phénomène : le transfert d'énergie des nanotubes de petits diamètres vers les plus gros et/ou la domination du transport de charge par les gros diamètres.

Le chapitre 5 présente une étude spectrale réalisée sur des transistors à base de NTCs individuels (ou petits fagots) dans le but de clarifier les mécanismes d'émission dominants dans les NTCs individuels excités électriquement. Deux formes spectrales distinctes sont mesurées dans différentes conditions : un spectre présentant une résonance relativement large (80-150 meV) lorsque les mesures sont prises à l'air et un spectre ayant une forme similaire à celle prédite par la loi de Planck lorsque les dispositifs sont mesurés sous vide à haut courant. De plus, l'énergie du maximum varie en fonction du dispositif mesuré lorsque les mesures sont réalisées à l'air, ce qui confirme le mécanisme d'électroluminescence. La comparaison entre ces formes spectrales et celles mesurées sur les systèmes *purs*, soient les films suspendus étudiés au chapitre 3 et les réseaux discutés au chapitre 4, permettent de conclure que deux régimes distincts gouvernent l'émission lumineuse dans les CNFETs : l'électroluminescence lorsque les dispositifs sont mesurés à l'air et l'émission thermique lorsque les dispositifs sont

mesurés sous vide ou dans un gaz inerte.

Le passage d'un régime à l'autre se fait en variant la température des NTCs. En effet, à basse température, l'émission de CNFET est dominée par l'électroluminescence, étant donné que les effets thermiques sont faibles. Sachant que l'augmentation de la température des NTCs découle de l'effet Joule, l'augmentation du courant a pour effet d'augmenter directement la température du CNFET. Nos résultats indiquent que le régime d'électroluminescence domine l'émission des CNFETs lorsqu'ils sont mesurés à l'air. Il en est ainsi, car nous croyons que l'oxydation du NTC prévient l'augmentation de la température du NTC au-delà de la température d'oxydation du NTC. En effet, dès que la température augmente au-delà d'environ  $\sim 800$  K [140], le claquage du CNFET se produit, ce qui détruit le dispositif. Par contre, l'oxydation sous vide du NTC n'est pas possible due à l'absence d'oxygène, ce qui permet d'atteindre des courants (et conséquemment des températures) beaucoup plus élevés que dans l'air. À haut courant, le spectre d'émission a une forme similaire à celle attendue pour une source corps noir. Dans ce contexte où le régime d'émission est dicté principalement par la température du NTC, le régime d'électroluminescence ne devrait pas être uniquement observable sur les mesures réalisées à l'air. En effet, tel que le suggère la figure 5.16, il est aussi possible de mesurer un spectre ayant la forme typique du régime d'EL sous vide, mais à bas courant. Par contre, il s'avère que la fenêtre de courant menant au régime d'EL est assez restreinte dans les CNFETs. Ceci peut expliquer pourquoi le taux de réussite pour obtenir un spectre à partir d'un dispositif mesuré à l'air est très faible. Dans les autres cas, les CNFETs atteignent le courant de claquage avant d'émettre un signal suffisant pour mesurer un spectre d'émission. Moins de  $\sim 1/5$  des transistors mesurés à l'air permettent la mesure d'un spectre d'émission ayant un rapport signal sur bruit satisfaisant. Sous vide, très peu de dispositifs présentent une transition claire entre le régime d'EL à bas courant et le régime d'émission thermique à haut courant. Dans la plupart des cas, l'émission thermique domine déjà le premier spectre d'émission résolue, c'est-à-dire celui mesuré au plus faible courant.

Cette interprétation s'applique aussi aux réseaux de nanotubes de carbone mesurés à l'air.<sup>1</sup> Par contre, il a été observé que le spectre d'émission est dominé, et ce, peu importe le voltage, par le régime d'électroluminescence. De plus, dans la plupart des cas, le claquage complet du dispositif ne se produit pas. En fait, seulement des claquages partiels sont observés sur certains dispositifs. Nous croyons donc que les jonctions nanotubes-nanotubes au sein du réseau ainsi que le contact avec le substrat contribuent à dissiper la chaleur efficacement et ainsi empêcher la température du réseau d'augmenter significativement. De plus, comme plusieurs trajectoires conduisent le courant en parallèle, le courant par nanotube est possiblement assez faible, ce qui pourrait prévenir un chauffage significatif. Des simulations de transport dans les réseaux qui incluent les effets de chauffage et de dissipation seraient

---

1. Ce type de dispositifs (NNFETs) a uniquement été mesuré à l'air.

nécessaires pour clarifier plus en profondeur cette question.

Un autre aspect qui a été discuté dans cette thèse est la question de l'émissivité correspondant à un nanotube de carbone donné. Théoriquement, lorsque l'émission lumineuse est dominée par la radiation thermique, la déviation entre la loi de Planck et le spectre expérimental devrait correspondre à la composante d'émissivité propre au nanotube de carbone. Dans les dispositifs à base de films suspendus et pour les CNFETs mesurés sous vide, bien que la forme générale des spectres expérimentaux s'accorde bien avec la loi de Planck, de légères déviations sont observées entre les deux courbes. Nous croyons que trois effets principaux pourraient être à l'origine de ces déviations : la composante d'émissivité propre aux matériaux émetteurs, une composante d'électroluminescence (pour le cas des CNFETs uniquement) et/ou la faible résolution de la réponse spectrale du montage qui génère des erreurs systématiques. Une mesure de la réponse spectrale plus précise serait nécessaire pour découpler ces effets.

## 6.2 Contributions principales de cette thèse

Au cours de la phase initiale des travaux de recherche ayant mené à cette thèse, l'électroluminescence dans les NTCs avait été découverte, mais l'étude spectrale de la lumière émise était restreinte à la mesure de quelques spectres mesurés grâce à une série de filtres monochromatiques, une technique spectroscopique de faible précision.[60] Dans ce contexte, la première contribution principale de cette thèse a été de mesurer, pour la première fois, le spectre d'émission d'une CNFET avec un élément dispersif dans l'infrarouge proche. Ceci fut possible, entre autre, grâce à notre montage optique qui s'avère être assez unique en mode spectroscopique, étant donné que toute l'optique composant l'instrument est refroidie à l'azote liquide.<sup>2</sup>

Il est aussi important de mentionner que nos premières mesures ont été réalisées sur des transistors unipolaires qui, a priori, ne devaient pas émettre de lumière par électroluminescence par injection. L'émission lumineuse n'était attendue que dans les CNFETs ambipolaires à cette époque.

La deuxième contribution majeure dans le cadre de cette thèse a été d'opter pour une approche comparative entre différents types de dispositifs à base de nanotubes de carbone pour mieux cerner les caractéristiques propres aux nanotubes de carbone individuels. La fabrication de dispositifs à partir de différentes sources de NTCs a aussi permis d'avoir un certain contrôle sur la distribution en diamètre du canal, un paramètre ayant de forts effets sur la structure électronique et optique pour les ensembles de nanomatériaux. Cette stratégie a permis d'identifier sans ambiguïté l'origine des deux régimes d'émission observés dans les

---

2. Généralement, seulement le détecteur est refroidi à l'azote liquide.



CNFETs individuels, soit l'électroluminescence par injection et l'émission thermique.

D'autres contributions originales ont aussi eu lieu au cours de cette thèse :

- L'observation de la zone d'émission sur des NNFETs à long canal unipolaire a permis de remettre en question le mécanisme d'excitation par impact proposé antérieurement dans les CNFETs individuels.[58, 100] En effet, nos mesures sur les réseaux suggèrent que même si aucune branche de porteurs minoritaires n'est observée sur la caractéristique  $I_d - V_g$ , c'est-à-dire même si le transistor est parfaitement unipolaire, l'émission lumineuse de NNFETs est observée et interprétée comme de l'EL par injection. Ces résultats nous ont amenés à envisager qu'un courant de charges minoritaires puisse être injecté de façon dynamique sous l'effet d'un courant de porteurs majoritaires. Rien n'indique qu'un tel mécanisme ne pourrait pas se produire aussi dans des CNFETs unipolaires. C'est pourquoi nous croyons désormais que l'observation d'une émission à partir d'un transistor unipolaire n'est pas une information suffisante pour conclure que l'émission résulte de l'excitation par impact.

- Une étude spectrale sur des réseaux de NNFETs dont les canaux sont constitués de réseaux faits à partir de différentes sources de NTCs a permis, premièrement, de démontrer que ce type de dispositifs peut émettre de la lumière. Le mécanisme proposé pour expliquer l'émission de lumière dans de tels dispositifs est l'électroluminescence par injection. Aucune mesure d'électroluminescence sur ce type de réseaux de NTCs n'avait été reportée avant que nous débutions ces travaux. Dans la foulée de ces travaux, nous avons aussi déterminé que les NTCs ayant un gros diamètre contribuaient majoritairement à l'émission.

- Dans un autre ordre d'idée, la méthode développée pour extraire la réponse spectrale du montage expérimental a complètement été développée dans le cadre de cette thèse. D'autres groupes affirment qu'ils calibrent leurs montages expérimentaux, mais l'absence de détails à ce sujet sur leur procédure de calibration rend difficile d'identifier le caractère réellement original de notre méthode de calibration. On note que des mesures non calibrées peuvent mener à l'observation de pics artificiels.

- Une autre contribution importante réalisée dans le cadre de cette thèse est la mise en évidence de spectres dont la forme est similaire à celle prédite par la loi de Planck dans des nanotubes de carbone individuels. En effet, tel que discuté dans la revue de littérature du chapitre 3, des travaux antérieurs sur l'émission de structures macroscopiques de NTCs sous forme de filaments avait déjà reporté des spectres ayant une forme corps noir dans la fenêtre du visible. Nous avons aussi proposé une procédure ayant le potentiel d'extraire l'émissivité propre à un nanotube de carbone individuel et à un film de NTCs, un paramètre qui n'a encore jamais été reporté pour les NTCs. Par contre, la faible résolution de notre réponse spectrale nous empêche d'extraire le spectre d'émissivité d'un CNFET avec certitude.

- Finalement, nous avons réussi à estimer une limite inférieure de la température pour

les CNFETs et pour les dispositifs à base de films suspendus en fonction du courant grâce aux spectres expérimentaux et aux meilleurs fits de la loi de Planck. À notre connaissance, la température de CNFETs sous tension n'avait été mesurée antérieurement que par des mesures Raman. Cette nouvelle méthode s'avère donc un nouveau moyen pour estimer la température sur des CNFETs. Des températures très élevées (entre 750 et 2500K) ont pu être extraites par cette technique.<sup>3</sup>

## 6.3 Perspectives sur les travaux futurs

### 6.3.1 Mesures spectrales sur des transistors individuels suspendus

Pour des considérations techniques, des CNFETs constitués d'un nanotube individuel suspendu n'ont pas été mesurés dans le cadre de ces travaux. Il aurait été intéressant de le faire pour vérifier que les conclusions apportées dans cette thèse peuvent s'élargir aux CNFETs suspendus. De plus, comme la littérature rapporte plusieurs mesures spectrales sur des CNFETs suspendus (voir section 5.1.3), une comparaison directe avec les résultats de la littérature aurait pu être réalisée. Notamment, il aurait été intéressant de constater si il y a présence (ou non) des structures distinctes dans le spectre associées à l'émissivité d'un nanotube suspendu.

À la lueur des travaux de cette thèse, il est attendu que l'émission de lumière par les CNFETs suspendus soit rapidement dominée par la radiation thermique étant donné l'absence de contact entre le nanotube et le substrat. Conséquemment, cette augmentation rapide de la température avec la tension laisse présager des mesures difficiles à réaliser à l'air à cause du claquage par oxydation qui se produit autour de  $\sim 800\text{K}$ . Il est à noter que les mesures sur des CNFETs suspendus s'annoncent encore plus difficiles à réaliser que celle sur des CNFET déposés sur un substrat (voir section 5.5), car la dissipation thermique est significativement réduite lorsque suspendu. Sous vide, le claquage du nanotube par chauffage est repoussé à des températures beaucoup plus élevées ( $\sim 2800\text{K}$ ), ce qui devrait augmenter la stabilité thermique des CNFETs suspendus et ainsi faciliter les mesures d'émission.

### 6.3.2 Injection de spins dans les nanotubes de carbone

Le développement de transistors exploitant le spin plutôt que la charge est un enjeu majeur pour l'industrie de l'électronique attribuable à la vitesse accrue et à la faible dissipation de chaleur généré par ces dispositifs comparativement aux transistors conventionnels.[142] L'élaboration de tels dispositifs nécessite une compréhension profonde des interactions fondamentales du spin des porteurs dans les semi-conducteurs. Le succès de cette approche requiert

---

3. Les températures extraites par cette méthode sont toutes en dessous de la température de vaporisation du carbone qui est de  $\sim 2800\text{K}$  pour les NTCs.[141]

l'injection d'un courant de spins fortement polarisé dans des structures semi-conductrices ainsi que le développement de techniques efficaces de détection de ce courant polarisé. Actuellement, les travaux rapportant une injection de spins significative dans les semi-conducteurs à partir d'électrodes ferromagnétiques sont limités, principalement à cause de la différence de conductivité entre un métal et un semi-conducteur. Il a été suggéré que l'insertion d'une barrière tunnel aux interfaces pourrait permettre de pallier à ce problème.[143, 144]

Les transistors à base de nanotubes de carbone (CNFETs) semblent être les dispositifs idéaux pour tenter de contourner le problème d'injection de spins dans les semi-conducteurs. En effet, la présence de barrières Schottky aux interfaces, la grande longueur de diffusion de spins due au faible couplage spin-orbite du carbone et une vitesse de Fermi de l'ordre de  $0.8 \times 10^6$  m/s, sont des caractéristiques prometteuses pour permettre une injection polarisée de spins dans les CNFETs.

Une perspective intéressante qui pourrait faire suite à cette thèse est la mise en évidence de l'injection de spins dans des CNFETs détectée par des mesures d'électroluminescence. Pour des CNFETs en régime ambipolaire ayant des électrodes ferromagnétiques monodomaines, l'hypothèse de départ est que l'intensité lumineuse émise par électroluminescence soit dépendante du spin des porteurs injectés (électrons et trous). Plus précisément, si les courants d'électrons et de trous sont polarisés avec des spins parallèles (up ou down), le nombre d'excitons triplets générés sera supérieur au nombre d'excitons singulets. De façon similaire, la formation d'états singulets est favorisée lorsque les deux courants polarisés ont des spins antiparallèles. Sachant que les transitions radiatives des états singulets (triplets) sont permises (défendues) selon les règles de sélection dipolaire électrique, une variation de l'intensité lumineuse en fonction de l'aimantation relative des électrodes est prévue. Une approche semblable pour détecter l'injection de spins a déjà été proposée pour les OLEDs.[145]

Parallèlement aux mesures optiques, des mesures électriques de magnétorésistance en configuration *spin-valve* pourraient être réalisées. Dans ce type de mesures, il est attendu que la résistance du dispositif soit plus faible lorsque les électrodes sont en configuration parallèle que dans la configuration antiparallèle. La corroboration des mesures optiques par les mesures électriques démontrerait, sans équivoque, l'injection de spins polarisée dans les CNFETs.

L'annexe 2 présente une revue de littérature exposant la théorie liée à l'injection de spins dans les semi-conducteurs. La première partie de la revue de littérature aborde l'origine du problème d'injection de spins dans les semi-conducteurs et la deuxième partie résume les différents travaux expérimentaux d'injection de spins dans les nanotubes de carbone réalisés à ce jour.

Pour les mesures d'injection de spins détectées optiquement, il est essentiel que les transistors soient ambipolaires et il faut que l'émission lumineuse soit dominée par le mécanisme

d'électroluminescence. Les stratégies envisagées pour y arriver seraient de faire les mesures dans une enceinte à vide à bas courant. Refroidir l'échantillon pourrait aussi s'avérer une solution pour minimiser les effets thermiques et ainsi s'assurer que l'émission soit dominée par l'électroluminescence. En plus d'être ambipolaires, il est préférablement de fabriquer des CNFETs et des NNFETs ayant des électrodes FM monodomaines. Les dimensions de chacune des électrodes se doivent d'être méticuleusement choisies pour réussir à fabriquer des électrodes composées d'un seul domaine magnétique. Les champs coercitifs des deux électrodes se doivent aussi d'être différents pour que l'inversion de l'aimantation des électrodes se produise à des champs magnétiques externes significativement distincts.

En ce sens, nous avons déjà fait le design d'un masque dans le but de fabriquer des CNFETs avec des électrodes monodomaines de cobalt par lithographie e-beam et par lithographie optique. Les détails de la fabrication de ces dispositifs sont présentés à l'annexe 2.

### 6.3.3 CNFETs comme sources de calibration de détecteurs IR

La procédure de calibration spectrale du montage optique en utilisant une source corps noir commerciale développée dans le cadre de cette thèse (voir section 2.2.5) s'est avérée plus ardue que prévu. En effet, la réponse spectrale du montage a dû être extraite par *morceaux* à cause du seuil de saturation du détecteur à basse énergie et du faible rapport signal sur bruit à haute énergie. Ces *morceaux* ont, par la suite, été juxtaposés les uns aux autres. La plage de détection de la réponse spectrale extraite par cette procédure ( $\sim 0.54\text{-}1.3$  eV) est restreinte comparativement à la gamme de détection du détecteur ( $\sim 0.50\text{-}1.55$  eV) et de relativement faible résolution.

Nous croyons qu'une source mieux adaptée qu'un corps noir commercial à ce genre de calibration pourrait augmenter la précision de la réponse spectrale extraite et devrait aussi permettre de diminuer significativement le nombre de spectres à mesurer lors de la calibration et ainsi accélérer l'analyse des images. Les mesures spectrales de sources de calibration macroscopiques à l'aide de notre montage nécessitent l'insertion d'une fente mince ou d'un petit trou dans l'axe optique de l'instrument. Par contre, lorsque la fente (ou le petit trou) a une largeur (diamètre) de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière, des effets de diffraction peuvent complexifier l'extraction de spectres. Ainsi, une fente relativement large est nécessaire pour extraire un spectre pour des longueurs d'onde de l'ordre de  $\sim 2\mu\text{m}$ , ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de photons détectés et ainsi contribuer à la saturation du détecteur. De plus, une source caractérisée par un signal relativement uniforme en fonction de la longueur d'onde est préférable pour pouvoir extraire la réponse spectrale du montage sur toute la plage du détecteur, et ce, en ne mesurant qu'un seul spectre d'émission correspondant à une seule température. La source idéale pour réaliser cette calibration serait

donc une source émettant un spectre relativement uniforme sur toute la plage de détection du détecteur, ayant une forme spectrale connue et caractérisée par une intensité assez faible pour ne pas saturer le détecteur.

Les spectres de CNFETs sous vide présentés à la figure 5.15a ont une forme globale ayant l'allure d'un corps noir à haute température dont l'émission est significative sur toute la gamme d'énergie et sans saturer le détecteur. La réponse spectrale calibrée à partir de ce type de source devrait pouvoir être extraite à partir d'un seul spectre. De plus, comme ce type de source est ponctuel, nul besoin d'insérer une fente ou un trou, ce qui facilite grandement la mesure.

Bien que ces travaux soient encore très préliminaires, nous croyons que l'usage de sources nanoscopiques, tels les CNFETs, pourrait s'avérer très utile pour calibrer des montages optiques expérimentaux dans le proche infrarouge.

#### 6.3.4 Déplacement du front lumineux dans un réseau ambipolaire de nanotubes de carbone

Une autre expérience envisagée pour la suite de cette thèse est de démontrer qu'il est possible de translater le front lumineux d'une électrode à l'autre dans des NNFETs ayant un long canal (voir figure 4.3b-c). En effet, nous croyons que ce type de dispositifs devrait avoir un comportement similaire aux transistors organiques électroluminescents dans lesquels le déplacement du front lumineux a récemment été rapporté.[118] La figure 6.1 présente une série d'images correspondant à différentes tensions de grille appliquées sur le dispositif. On peut constater que le front lumineux a la forme d'une ligne verticale pour ce canal bidimensionnel et que la ligne se déplace d'une électrode à l'autre en variant la tension de grille.

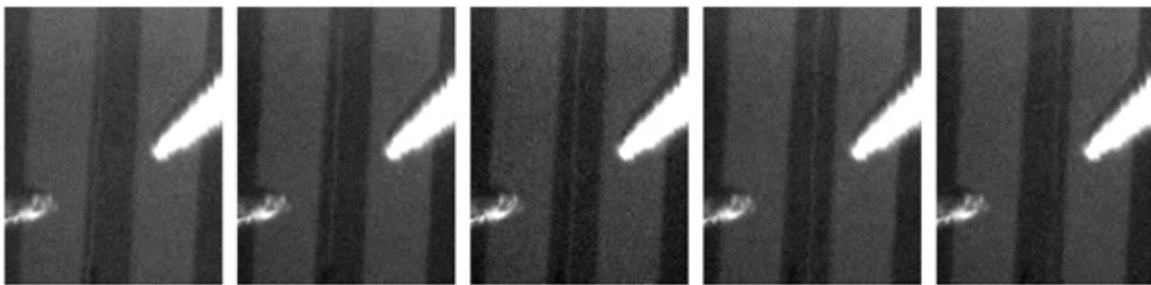


Figure 6.1 Émission lumineuse d'une OLED à différentes tensions de grille et à courant constant. Longueur du canal  $L = 80 \mu\text{m}$ . Tiré de [118].

Ce déplacement du front lumineux dans les transistors à base d'organique rappelle le déplacement observé dans les CNFETs (figure 5.2) et dans le graphène (figure 3.5a).

## Références

- [1] ZUKAUSKAS, A., SHUR, M. S. et GASKA, R. (2002). *Introduction to solid-state lighting*. John Wiley & Sons, Inc.
- [2] KAFABI, Z. H. (2005). *Organic Electroluminescence*. Taylor & Francis Group, LLC.
- [3] IIJIMA, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, vol. 354, pp. 56 – 58.
- [4] ANDO, T. (1997). Excitons in carbon nanotubes. *Journal of the Physical Society of Japan*, 66, 1066–1073.
- [5] WANG, F., DUKOVIC, G., BRUS, L. E. et HEINZ, T. F. (2005). The optical resonances in carbon nanotubes arise from excitons. *Science*, 308, 838–841.
- [6] MAULTZSCH, J., POMRAENKE, R., REICH, S., CHANG, E., PREZZI, D., RUINI, A., MOLINARI, E., STRANO, M. S., THOMSEN, C. et LIENAU, C. (2006). Excitons in carbon nanotubes. *Physica Status Solidi B Basic Research*, 243, 3204–3208.
- [7] YAO, Z., KANE, C. L. et DEKKER, C. (2000). High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 2941–2944.
- [8] LIANG, W., BOCKRATH, M., BOZOVIC, D., HAFNER, J. H., TINKHAM, M. et PARK, H. (2001). Fabry - Perot interference in a nanotube electron waveguide. *Nature*, 411, 665–669.
- [9] KONG, J., YENILMEZ, E., TOMBLER, T. W., KIM, W., DAI, H., LAUGHLIN, R. B., LIU, L., JAYANTHI, C. S. et WU, S. Y. (2001). Quantum interference and ballistic transmission in nanotube electron waveguides. *Phys. Rev. Lett.*, 87, 106801.
- [10] JAVEY, A., GUO, J., WANG, Q., LUNDSTROM, M. et DAI, H. (2003). Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 424, 654–657.
- [11] KATAURA, H., KUMAZAWA, Y., MANIWA, Y., UMEZU, I., SUZUKI, S., OHTSUKA, Y. et ACHIBA, Y. (1999). Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals*, 103, 2555–2558.
- [12] MISEWICH, J. A., MARTEL, R., AVOURIS, P., TSANG, J. C., HEINZE, S. et TERSOFF, J. (2003). Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET. *Science*, 300, 783–786.
- [13] NODA, S. (2006). Seeking the ultimate nanolaser. *Science*, 314, 260.
- [14] HOGELE, A., GALLAND, C., WINGER, M. et IMAMOĞLU, A. (2008). Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube. *Physical review letters*, 100, 217401.

- [15] HERTEL, T. (2010). Carbon nanotubes : A brighter future. *Nature Photonics*, 4, 77–78.
- [16] AVOURIS, P., CHEN, Z. et PEREBEINOS, V. (2007). Carbon-based electronics. *Nature Nanotechnology*, 2, 605–615.
- [17] AGUIRRE, C. M. (2007). *Carbon nanotube networks for thin film electronic applications*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal.
- [18] LOISEAU, A. (2006). *Understanding carbon nanotubes : from basics to applications*, vol. 677. Springer Verlag.
- [19] LIN, H., LAGOUTE, J., REPAIN, V., CHACON, C., GIRARD, Y., LAURET, J., DUCASTELLE, F., LOISEAU, A. et ROUSSET, S. (2010). Many-body effects in electronic bandgaps of carbon nanotubes measured by scanning tunnelling spectroscopy. *Nature Materials*, 9, 235–238.
- [20] ANDO, T. (2004). Excitons in carbon nanotubes revisited : dependence on diameter, aharonov-bohm flux, and strain. *Journal of the Physical Society of Japan*, 73, 3351.
- [21] SPATARU, C., ISMAIL-BEIGI, S., BENEDICT, L. et LOUIE, S. (2004). Excitonic effects and optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 92, 77402.
- [22] CHANG, E., BUSSI, G., RUINI, A. et MOLINARI, E. (2004). Excitons in carbon nanotubes : An ab initio symmetry-based approach. *Physical review letters*, 92, 196401.
- [23] MA, Y., VALKUNAS, L., BACHILO, S. et FLEMING, G. (2005). Exciton binding energy in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109, 15671–15674.
- [24] MAULTZSCH, J., POMRAENKE, R., REICH, S., CHANG, E., PREZZI, D., RUINI, A., MOLINARI, E., STRANO, M., THOMSEN, C. et LIENAU, C. (2005). Exciton binding energies in carbon nanotubes from two-photon photoluminescence. *Physical Review B*, 72, 241402.
- [25] LEFEBVRE, J. et FINNIE, P. (2008). Excited excitonic states in single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 8, 1890–1895.
- [26] WANG, Z., PEDROSA, H., KRAUSS, T. et ROTHBERG, L. (2006). Determination of the exciton binding energy in single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 96, 47403.
- [27] QUATTROPANI, A., BASSANI, F., MARGARITONDO, G. et TINIVELLA, G. (1979). Binding energies of core excitons in semiconductors. *Il Nuovo Cimento B (1971-1996)*, 51, 335–353.

- [28] KANE, C. et MELE, E. (2003). Ratio problem in single carbon nanotube fluorescence spectroscopy. *Physical review letters*, 90, 207401.
- [29] SPATARU, C., ISMAIL-BEIGI, S., BENEDICT, L. et LOUIE, S. (2004). Quasiparticle energies, excitonic effects and optical absorption spectra of small-diameter single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 78, 1129–1136.
- [30] DRESSELHAUS, M., DRESSELHAUS, G., SAITO, R. et JORIO, A. (2007). Exciton photophysics of carbon nanotubes. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, 719–747.
- [31] MARUYAMA, S. (2002). [http ://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/image.gif](http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/image.gif).
- [32] TANS, S., VERSCHUEREN, A. et DEKKER, C. (1998). Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393, 49–52.
- [33] MARTEL, R., SCHMIDT, T., SHEA, H., HERTEL, T. et AVOURIS, P. (1998). Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 73, 2447.
- [34] HEINZE, S., TERSOFF, J., MARTEL, R., DERYCKE, V., APPENZELLER, J. et AVOURIS, P. (2002). Carbon nanotubes as schottky barrier transistors. *Physical Review Letters*, 89, 106801.
- [35] HEINZE, S., RADOSAVLJEVIĆ, M., TERSOFF, J. et AVOURIS, P. (2003). Unexpected scaling of the performance of carbon nanotube schottky-barrier transistors. *Physical Review B*, 68, 235418.
- [36] INFINEON-TECHNOLOGIES-AG (2004). [http ://www.nanotech-now.com/images/infineon-nanotube.jpg](http://www.nanotech-now.com/images/infineon-nanotube.jpg).
- [37] MARTEL, R., DERYCKE, V., LAVOIE, C., APPENZELLER, J., CHAN, K., TERSOFF, J. et AVOURIS, P. (2001). Ambipolar electrical transport in semiconducting single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 87, 256805.
- [38] RADOSAVLJEVIC, M., FREITAG, M., THADANI, K. et JOHNSON, A. (2002). Non-volatile molecular memory elements based on ambipolar nanotube field effect transistors. *Nano Letters*, 2, 761–764.
- [39] CHEN, Z., APPENZELLER, J., KNOCH, J., LIN, Y. et AVOURIS, P. (2005). The role of metal-nanotube contact in the performance of carbon nanotube field-effect transistors. *Nano letters*, 5, 1497–1502.
- [40] MOON, S., LEE, S., SONG, W., LEE, J., KIM, N., KIM, J. et PARK, N. (2007). Fabrication of n-type nanotube transistors with large-work-function electrodes. *Applied Physics Letters*, 90, 092113.



- [41] AGUIRRE, C., LEVESQUE, P., PAILLET, M., LAPOINTE, F., ST-ANTOINE, B., DESJARDINS, P. et MARTEL, R. (2009). The role of the oxygen/water redox couple in suppressing electron conduction in field-effect transistors. *Advanced Materials*, 21, 3087–3091.
- [42] HARANATH, D., SHANKER, V. et R, V. D. (2004). Electroluminescence : an introduction. *Handbook of Electroluminescent Materials*, Taylor & Francis (2004), Bristol. 1–24.
- [43] TANG, C. et VANSLYKE, S. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51, 913–915.
- [44] FRIEND, R., GYMER, R., HOLMES, A., BURROUGHES, J., MARKS, R., TALIANI, C., BRADLEY, D., SANTOS, D., BREDAS, J., LOGDLUND, M. *ET AL.* (1999). Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397, 121–128.
- [45] CAMPBELL, I., HAGLER, T., SMITH, D. et FERRARIS, J. (1996). Direct measurement of conjugated polymer electronic excitation energies using metal/polymer/metal structures. *Physical review letters*, 76, 1900–1903.
- [46] ALVARADO, S., SEIDLER, P., LIDZEY, D. et BRADLEY, D. (1998). Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope. *Physical review letters*, 81, 1082–1085.
- [47] GETTY, A., MATIOLI, E., IZA, M., WEISBUCH, C. et SPECK, J. (2009). Electroluminescent measurement of the internal quantum efficiency of light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 94, 181102.
- [48] YUNUS, M., RUDEN, P. et SMITH, D. (2008). Spin injection effects on exciton formation in organic semiconductors. *Applied Physics Letters*, 93, 123312–123312.
- [49] MUELLER, G. (2000). *Electroluminescence I*. Academic press.
- [50] LASHER, G. et STERN, F. (1964). Spontaneous and stimulated recombination radiation in semiconductors. *Physical Review*, 133, 553–563.
- [51] LI, L., LI, P., WEN, Y., WEN, J. et ZHU, Y. (2009). Temperature dependences of photoluminescence and electroluminescence spectra in light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 94, 261103–261103.
- [52] PANKOVE, J. I. (1977). *Topic in Applied Physics, volume 17, Electroluminescence*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [53] STURGE, M. (1962). Optical absorption of gallium arsenide between 0.6 and 2.75 ev. *Physical Review*, 127, 768.
- [54] SELL, D. (1972). Resolved free-exciton transitions in the optical-absorption spectrum of gaas. *Physical Review B*, 6, 3750.

- [55] LIANG, W. (1970). Excitons. *Physics Education*, 5, 226.
- [56] ALLEN, J. (1973). Electroluminescence in reverse-biased schottky diodes. *Journal of Luminescence*, 7, 228–240.
- [57] NEUFELD, E., MARKMANN, M., V  
"ORCKEL, A., BRUNNER, K. et ABSTREITER, G. (1999). Optimization of erbium-doped light-emitting diodes by p-type counterdoping. *Applied physics letters*, 75, 647.
- [58] CHEN, J., PEREBEINOS, V., FREITAG, M., TSANG, J., FU, Q., LIU, J. et AVOURIS, P. (2005). Bright infrared emission from electrically induced excitons in carbon nanotubes. *Science*, 310, 1171.
- [59] PEREBEINOS, V. et AVOURIS, P. (2006). Impact excitation by hot carriers in carbon nanotubes. *Physical Review B*, 74, 121410.
- [60] FREITAG, M., PEREBEINOS, V., CHEN, J., STEIN, A., TSANG, J. C., MISEWICH, J. A., MARTEL, R. et AVOURIS, P. (2004). Hot carrier electroluminescence from a single carbon nanotube. *Nano Letters*, 4, 1063–1066.
- [61] J. R. HOWELL, R. SIEGEL, M. P. M. (2011). *Thermal radiation heat transfer, fifth edition*. Taylor & Francis Group.
- [62] REIF, F. (1965). *Fundamentals of statistical and thermal physics*. McGraw-Hill Publishing Compagny.
- [63] YANG, Z., CI, L., JAMES, A., LIN, S. et AJAYAN, P. (2008). Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array. *Nano letters*, 8, 446–451.
- [64] ROBITAILLE, P. (2008). Blackbody radiation and the carbon particle. *Prog. in Phys*, 3, 36–55.
- [65] ROBITAILLE, P. (2008). A critical analysis of universality and kirchhoff's law : A return to stewart's law of thermal emission. *Arxiv preprint arXiv :0805.1625*.
- [66] ROBITAILLE, P. (2009). Kirchhoff's law of thermal emission : 150 years. *Progress in Physics*, 4, 3.
- [67] KINGSTON, C. T., JAKUBEK, Z. J., DÉNOMMÉE, S. et SIMARD, B. (2004). Efficient laser synthesis of single-walled carbon nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume. *Carbon*, 42, 1657 – 1664.
- [68] BRONIKOWSKI, M., WILLIS, P., COLBERT, D., SMITH, K. et SMALLEY, R. (2001). 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, 1800.

- [69] KITTYANAN, B., ALVAREZ, W. E., HARWELL, J. H. et RESASCO, D. E. (2000). Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of co on bimetallic co-mo catalysts. *Chemical Physics Letters*, 317, 497 – 503.
- [70] FLAHAUT, E., BACSA, R., PEIGNEY, A. et LAURENT, C. (2003). Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications*, 2003, 1442–1443.
- [71] NANOINTEGRIS (2011). Technical Data Sheet, HiPco Single-Wall Carbon Nanotubes. [www.nanointegris.com/en/downloads/](http://www.nanointegris.com/en/downloads/).
- [72] RESASCO, D. et SILVY, R. (2011). Structure and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) Synthesized Using the CoMoCAT™ Method. [www.swentnano.com/tech/docs/](http://www.swentnano.com/tech/docs/).
- [73] JOST, O., GORBUNOV, A., POMPE, W., PICHLER, T., FRIEDLEIN, R., KNUPFER, M., REIBOLD, M., BAUER, H., DUNSCH, L., GOLDEN, M. *ET AL.* (1999). Diameter grouping in bulk samples of single-walled carbon nanotubes from optical absorption spectroscopy. *Applied physics letters*, 75, 2217.
- [74] O'CONNELL, M., BACHILO, S., HUFFMAN, C., MOORE, V., STRANO, M., HARROZ, E., RIALON, K., BOUL, P., NOON, W., KITTRELL, C. *ET AL.* (2002). Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297, 593.
- [75] HAGEN, A. et HERTEL, T. (2003). Quantitative analysis of optical spectra from individual single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3, 383–388.
- [76] BACHILO, S., BALZANO, L., HERRERA, J., POMPEO, F., RESASCO, D. et WEISMAN, R. (2003). Narrow (n, m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11186–11187.
- [77] BAHR, J., MICKELSON, E., BRONIKOWSKI, M., SMALLEY, R. et TOUR, J. (2001). Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents? *Chemical Communications*, 2001, 193–194.
- [78] WISE, K., PARK, C., SIOCHI, E. et HARRISON, J. (2004). Stable dispersion of single wall carbon nanotubes in polyimide : the role of noncovalent interactions. *Chemical physics letters*, 391, 207–211.
- [79] SHELIMOV, K., ESENALIEV, R., RINZLER, A., HUFFMAN, C. et SMALLEY, R. (1998). Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration. *Chemical physics letters*, 282, 429–434.
- [80] LIU, J., RINZLER, A. G., DAI, H., HAFNER, J. H., BRADLEY, R. K., BOUL, P. J., LU, A., IVERSON, T., SHELIMOV, K., HUFFMAN, C. B., RODRIGUEZ-MACIAS,

- F., SHON, Y.-S., LEE, T. R., COLBERT, D. T. et SMALLEY, R. E. (1998). Fullerene Pipes. *Science*, 280, 1253–1256.
- [81] CHOI, K. H., BOURGOIN, J. P., AUVRAY, S., ESTEVE, D., DUESBERG, G. S., ROTH, S. et BURGHARD, M. (2000). Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate. *Surface Science*, 462, 195 – 202.
- [82] LIU, J., CASAVANT, M., COX, M., WALTERS, D., BOUL, P., LU, W., RIMBERG, A., SMITH, K., COLBERT, D. et SMALLEY, R. (1999). Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates. *Chemical Physics Letters*, 303, 125–129.
- [83] VALENTIN, E., AUVRAY, S., GOETHALS, J., LEWENSTEIN, J., CAPES, L., FILORAMO, A., RIBAYROL, A., TSUI, R., BOURGOIN, J. et PATILLON, J. (2002). High-density selective placement methods for carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering*, 61, 491–496.
- [84] ALBERT, L. (2006). *La recherche de naines brunes autour d'étoiles du voisinage solaire et le spectrographe multi-objets SIMON*. Thèse de doctorat, Université de Montréal.
- [85] LI, P., JIANG, K., LIU, M., LI, Q., FAN, S. et SUN, J. (2003). Polarized incandescent light emission from carbon nanotubes. *Applied physics letters*, 82, 1763–1765.
- [86] WEI, J., ZHU, H., WU, D. et WEI, B. (2004). Carbon nanotube filaments in household light bulbs. *Applied physics letters*, 84, 4869.
- [87] ZHAO, Z., LI, F., LIU, C. et CHENG, H. (2005). Light emission and degradation of single-walled carbon nanotube filament. *Journal of applied physics*, 98, 044306.
- [88] JIN-QUAN, W., JIA-LIN, S., DE-HAI, W., JI-HUA, G., JIAN-BIN, L. et KUN-LIN, W. (2006). Properties of the incandescent light emitted from double-walled carbon nanotube filament. *Chinese Physics*, 15, 2731.
- [89] ZHANG, Y., GONG, T., LIU, W., ZHANG, X., CHANG, J., WANG, K. et WU, D. (2005). Strong visible light emission from well-aligned multiwalled carbon nanotube films under infrared laser irradiation. *Applied Physics Letters*, 87, 173114.
- [90] FREITAG, M., CHIU, H., STEINER, M., PEREBEINOS, V. et AVOURIS, P. (2010). Thermal infrared emission from biased graphene. *Nature nanotechnology*.
- [91] BERCIAUD, S., HAN, M., MAK, K., BRUS, L., KIM, P. et HEINZ, T. (2010). Electron and optical phonon temperatures in electrically biased graphene. *Physical review letters*, 104, 227401.
- [92] YU, D. et DAI, L. (2010). Voltage-induced incandescent light emission from large-area graphene films. *Applied Physics Letters*, 96, 143107.

- [93] ST-ANTOINE, B., MÉNARD, D. et MARTEL, R. (2009). Position Sensitive Photothermoelectric Effect in Suspended Single-Walled Carbon Nanotube Films. *Nano letters*, 9, 3503–3508.
- [94] WU, Z., CHEN, Z., DU, X., LOGAN, J., SIPPEL, J., NIKOLOU, M., KAMARAS, K., REYNOLDS, J., TANNER, D., HEBARD, A. *ET AL.* (2004). Transparent, conductive carbon nanotube films. *Science*, 305, 1273.
- [95] SNOW, E., NOVAK, J., CAMPBELL, P. et PARK, D. (2003). Random networks of carbon nanotubes as an electronic material. *Applied Physics Letters*, 82, 2145.
- [96] SEIDEL, R., GRAHAM, A., UNGER, E., DUESBERG, G., LIEBAU, M., STEINHOEGL, W., KREUPL, F., HOENLEIN, W. et POMPE, W. (2004). High-current nanotube transistors. *Nano letters*, 4, 831–834.
- [97] FUJIWARA, A., MATSUOKA, Y., SUEMATSU, H., OGAWA, N., MIYANO, K., KATAURA, H., MANIWA, Y., SUZUKI, S. et ACHIBA, Y. (2004). Photoconductivity of single-wall carbon nanotube films. *Carbon*, 42, 919–922.
- [98] ITKIS, M., BORONDICS, F., YU, A. et HADDON, R. (2006). Bolometric infrared photoresponse of suspended single-walled carbon nanotube films. *Science*, 312, 413.
- [99] KIM, W., JAVEY, A., VERMESH, O., WANG, Q., LI, Y. et DAI, H. (2003). Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors. *Nano Letters*, 3, 193–198.
- [100] MARTY, L., ADAM, E., ALBERT, L., DOYON, R., MÉNARD, D. et MARTEL, R. (2006). Exciton formation and annihilation during 1D impact excitation of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 96, 136803.
- [101] FREITAG, M., CHEN, J., TERSOFF, J., TSANG, J. C., FU, Q., LIU, J. et AVOURIS, P. (2004). Mobile ambipolar domain in carbon-nanotube infrared emitters. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 076803.
- [102] MANN, D., KATO, Y., KINKHABWALA, A., POP, E., CAO, J., WANG, X., ZHANG, L., WANG, Q., GUO, J. et DAI, H. (2007). Electrically driven thermal light emission from individual single-walled carbon nanotubes. *Nature Nanotechnology*, 2, 33–38.
- [103] FREITAG, M., TSANG, J., KIRTLEY, J., CARLSEN, A., CHEN, J., TROEMAN, A., HILGENKAMP, H. et AVOURIS, P. (2006). Electrically excited, localized infrared emission from single carbon nanotubes. *Nano letters*, 6, 1425–1433.
- [104] ADAM, E., AGUIRRE, C., MARTY, L., ST-ANTOINE, B., MEUNIER, F., DESJARDINS, P., MÉNARD, D. et MARTEL, R. (2008). Electroluminescence from single-wall carbon nanotube network transistors. *Nano letters*, 8, 2351–2355.

- [105] HERTEL, T., PEREBEINOS, V., CROCHET, J., ARNOLD, K., KAPPES, M. et AVOURIS, P. (2008). Intersubband decay of 1-d exciton resonances in carbon nanotubes. *Nano letters*, 8, 87–91.
- [106] TORRENS, O., MILKIE, D., ZHENG, M. et KIKKAWA, J. (2006). Photoluminescence from intertube carrier migration in single-walled carbon nanotube bundles. *Nano letters*, 6, 2864–2867.
- [107] TAN, P., ROZHIN, A., HASAN, T., HU, P., SCARDACI, V., MILNE, W. et FERRARI, A. (2007). Photoluminescence spectroscopy of carbon nanotube bundles : Evidence for exciton energy transfer. *Physical review letters*, 99, 137402.
- [108] GADERMAIER, C., MENNA, E., MENEGHETTI, M., KENNEDY, W., VARDENY, Z. et LANZANI, G. (2006). Long-lived charged states in single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 6, 301–305.
- [109] TSYBOULSKI, D., HOU, Y., FAKHRI, N., GHOSH, S., ZHANG, R., BACHILO, S., PASQUALI, M., CHEN, L., LIU, J. et WEISMAN, R. (2009). Do inner shells of double-walled carbon nanotubes fluoresce? *Nano letters*, 9, 3282–3289.
- [110] ENGEL, M., SMALL, J., STEINER, M., FREITAG, M., GREEN, A., HERSAM, M. et AVOURIS, P. (2008). Thin film nanotube transistors based on self-assembled, aligned, semiconducting carbon nanotube arrays. *ACS nano*, 2, 2445–2452.
- [111] ZAUMSEIL, J., HO, X., GUEST, J., WIEDERRECHT, G. et ROGERS, J. (2009). Electroluminescence from electrolyte-gated carbon nanotube field-effect transistors. *ACS nano*, 3, 2225–2234.
- [112] KINOSHITA, M., STEINER, M., ENGEL, M., SMALL, J., GREEN, A., HERSAM, M., KRUPKE, R., MENDEZ, E. et AVOURIS, P. (2010). The polarized carbon nanotube thin film LED. *Optics Express*, 18, 25738–25745.
- [113] ARNOLD, M., GREEN, A., HULVAT, J., STUPP, S. et HERSAM, M. (2006). Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation. *Nature nanotechnology*, 1, 60–65.
- [114] GUO, J. et ALAM, M. (2005). Carrier transport and light-spot movement in carbon-nanotube infrared emitters. *Applied Physics Letters*, 86, 023105.
- [115] TERSOFF, J., FREITAG, M., TSANG, J. et AVOURIS, P. (2005). Device modeling of long-channel nanotube electro-optical emitter. *Applied Physics Letters*, 86, 263108.
- [116] MCGUIRE, D. et PULFREY, D. (2006). A multi-scale model for mobile and localized electroluminescence in carbon nanotube field-effect transistors. *Nanotechnology*, 17, 5805.

- [117] HSIEH, C., CITRIN, D. et RUDEN, P. (2007). Recombination-mechanism dependence of transport and light emission of ambipolar long-channel carbon-nanotube field-effect transistors. *Applied physics letters*, 90, 012118.
- [118] ZAUMSEIL, J., FRIEND, R. et SIRRINGHAUS, H. (2005). Spatial control of the recombination zone in an ambipolar light-emitting organic transistor. *Nature Materials*, 5, 69–74.
- [119] MUELLER, T., KINOSHITA, M., STEINER, M., PEREBEINOS, V., BOL, A., FARMER, D. et AVOURIS, P. (2009). Efficient narrow-band light emission from a single carbon nanotube p–n diode. *Nature Nanotechnology*, 5, 27–31.
- [120] MA, Y., VALKUNAS, L., DEXHEIMER, S., BACHILO, S. et FLEMING, G. (2005). Femtosecond spectroscopy of optical excitations in single-walled carbon nanotubes : Evidence for exciton-exciton annihilation. *Physical review letters*, 94, 157402.
- [121] LEE, J., GIPP, P. et HELLER, C. (2004). Carbon nanotube pn junction diodes. *Applied physics letters*, 85, 145.
- [122] LEE, J. (2005). Photovoltaic effect in ideal carbon nanotube diodes. *Applied Physics Letters*, 87, 073101.
- [123] POURFATH, M., GEHRING, A., UNGERSBOECK, E., KOSINA, H., SELBERHERR, S., CHEONG, B. et PARK, W. (2005). Separated carrier injection control in carbon nanotube field-effect transistors. *Journal of applied physics*, 97, 106103.
- [124] LI, J., ZHANG, Q. et CHAN-PARK, M. (2006). Simulation of carbon nanotube based pn junction diodes. *Carbon*, 44, 3087–3090.
- [125] LEE, J. (2007). Band-gap renormalization in carbon nanotubes : Origin of the ideal diode behavior in carbon nanotube pn structures. *Physical Review B*, 75, 075409.
- [126] LEE, J., CODELLA, P. et PIETRZYKOWSKI, M. (2007). Direct probe of excitonic and continuum transitions in the photocurrent spectroscopy of individual carbon nanotube pn diodes. *Applied physics letters*, 90, 053103.
- [127] LEFEBVRE, J., FRASER, J., FINNIE, P. et HOMMA, Y. (2004). Photoluminescence from an individual single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 69, 075403.
- [128] XIE, L., FARHAT, H., SON, H., ZHANG, J., DRESSELHAUS, M., KONG, J. et LIU, Z. (2009). Electroluminescence from suspended and on-substrate metallic single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 9, 1747–1751.
- [129] ESSIG, S., MARQUARDT, C., VIJAYARAGHAVAN, A., GANZHORN, M., DEHM, S., HENNRICH, F., OU, F., GREEN, A., SCIASCIA, C., BONACCORSO, F. ET AL. (2010). Phonon-assisted electroluminescence from metallic carbon nanotubes and graphene. *Nano letters*, 10, 1589–1594.

- [130] HIBINO, N., SUZUKI, S., WAKAHARA, H., KOBAYASHI, Y., SATO, T. et MAKI, H. (2011). Short-Wavelength Electroluminescence from Single-Walled Carbon Nanotubes with High Bias Voltage. *ACS nano*, 5, 1215–1222.
- [131] WANG, S., ZENG, Q., YANG, L., ZHANG, Z., WANG, Z., PEI, T., DING, L., LIANG, X., GAO, M., LI, Y. *ET AL.* (2011). High-Performance Carbon Nanotube Light-Emitting Diodes with Asymmetric Contacts. *Nano letters*.
- [132] LIU, Z., BUSHMAKER, A., AYKOL, M. et CRONIN, S. B. (0). Thermal emission spectra from individual suspended carbon nanotubes. *ACS Nano*, 0.
- [133] LEFEBVRE, J., AUSTING, D., BOND, J. et FINNIE, P. (2006). Photoluminescence imaging of suspended single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 6, 1603–1608.
- [134] TSYBOULSKI, D., ROCHA, J., BACHILO, S., COGNET, L. et WEISMAN, R. (2007). Structure-dependent fluorescence efficiencies of individual single-walled carbon nanotubes. *Nano letters*, 7, 3080–3085.
- [135] CARLSON, L., MACCAGNANO, S., ZHENG, M., SILCOX, J. et KRAUSS, T. (2007). Fluorescence efficiency of individual carbon nanotubes. *Nano letters*, 7, 3698–3703.
- [136] COLLINS, P. G., HERSAM, M., ARNOLD, M., MARTEL, R. et AVOURIS, P. (2001). Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 3128–3131.
- [137] KINGSTON, C. T., JAKUBEK, Z. J., DÉNOMMÉ, S. et SIMARD, B. (2004). Efficient laser synthesis of single-walled carbon nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume. *Carbon*, 42, 1657 – 1664.
- [138] ADAM, E., LÉVESQUE, P., PAILLET, M., MÉNARD, D. et MARTEL, R. (2011). Thermal light emission spectra from carbon nanotube transistors. *en préparation*.
- [139] LEFEBVRE, J., AUSTING, D. et FINNIE, P. (2009). Two modes of electroluminescence from single-walled carbon nanotubes. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 3, 199–201.
- [140] KINGSTON, C., JAKUBEK, Z., DENOMMEE, S. et SIMARD, B. (2004). Efficient laser synthesis of single-walled carbon nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume. *Carbon*, 42, 1657–1664.
- [141] COLLINS, P., HERSAM, M., ARNOLD, M., MARTEL, R. et AVOURIS, P. (2001). Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 86, 3128–3131.
- [142] WOLF, S., AWSCHALOM, D., BUHRMAN, R., DAUGHTON, J., VON MOLNAR, S., ROUKES, M., CHTCHELKANOVA, A. et TREGER, D. (2001). Spintronics : A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294, 1488.



- [143] SCHMIDT, G. et MOLENKAMP, L. (2002). Spin injection into semiconductors, physics and experiments. *Semiconductor science and technology*, 17, 310.
- [144] FERT, A., GEORGE, J., JAFFRÈS, H. et MATTANA, R. (2007). Semiconductors between spin-polarized sources and drains. *Electron Devices, IEEE Transactions on*, 54, 921–932.
- [145] RUDEN, P. et SMITH, D. (2004). Theory of spin injection into conjugated organic semiconductors. *Journal of applied physics*, 95, 4898.
- [146] OGAWA, T. et TAKAGAHARA, T. (1991). Optical absorption and sommerfeld factors of one-dimensional semiconductors : An exact treatment of excitonic effects. *Physical Review B*, 44, 8138.
- [147] LOUDON, R. (1959). One-dimensional hydrogen atom. *American Journal of Physics*, 27, 649.
- [148] HE, X. (1991). Excitons in anisotropic solids : The model of fractional-dimensional space. *Physical Review B*, 43, 2063.
- [149] CHANG, E., PREZZI, D., RUINI, A. et MOLINARI, E. (2006). Dark excitons in carbon nanotubes. *Arxiv preprint cond-mat/0603085*.
- [150] ANDO, T. (2006). Effects of valley mixing and exchange on excitons in carbon nanotubes with aharonov-bohm flux. *Journal of the Physical Society of Japan*, 75.
- [151] ZARIC, S., OSTOJIC, G., SHAVER, J., KONO, J., PORTUGALL, O., FRINGS, P., RIKKEN, G., FURIS, M., CROOKER, S., WEI, X. ET AL. (2006). Excitons in carbon nanotubes with broken time-reversal symmetry. *Physical review letters*, 96, 16406.
- [152] HUANG, L. et KRAUSS, T. (2006). Quantized bimolecular auger recombination of excitons in single-walled carbon nanotubes. *Physical review letters*, 96, 57407.
- [153] MA, Y., STENGER, J., ZIMMERMANN, J., BACHILO, S., SMALLEY, R., WEISMAN, R. et FLEMING, G. (2004). Ultrafast carrier dynamics in single-walled carbon nanotubes probed by femtosecond spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 120, 3368.
- [154] VALKUNAS, L., MA, Y. et FLEMING, G. (2006). Exciton-exciton annihilation in single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73, 115432.
- [155] FUJIWARA, A. (2001). Photoconductivity in semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Japanese Journal of Applied Physics*.
- [156] QIU, X., FREITAG, M., PEREBEINOS, V. et AVOURIS, P. (2005). Photoconductivity spectra of single-carbon nanotubes : Implications on the nature of their excited states. *Nano letters*, 5, 749–752.

- [157] PEREBEINOS, V., TERSOFF, J. et AVOURIS, P. (2005). Effect of exciton-phonon coupling in the calculated optical absorption of carbon nanotubes. *Physical review letters*, 94, 27402.
- [158] PLENTZ, F., RIBEIRO, H., JORIO, A., STRANO, M. et PIMENTA, M. (2005). Direct experimental evidence of exciton-phonon bound states in carbon nanotubes. *Physical review letters*, 95, 247401.
- [159] TSUKAGOSHI, K., ALPHENAAR, B. et AGO, H. (1999). Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube. *Nature*, 401, 572–574.
- [160] ORGASSA, D., MANKEY, G. et FUJIWARA, H. (2001). Spin injection into carbon nanotubes and a possible application in spin-resolved scanning tunnelling microscopy. *Nanotechnology*, 12, 281.
- [161] ZHAO, B., MONCH, I., MUHL, T., VINZELBERG, H. et SCHNEIDER, C. (2002). Spin-dependent transport in multiwalled carbon nanotubes. *Journal of applied physics*, 91, 7026.
- [162] KIM, J., SO, H., KIM, J. et KIM, J. (2002). Spin-dependent transport properties in a single-walled carbon nanotube with mesoscopic Co contacts. *Physical Review B*, 66, 233401.
- [163] CHAKRABORTY, S., WALSH, K., ALPHENAAR, B., LIU, L. et TSUKAGOSHI, K. (2003). Temperature-mediated switching of magnetoresistance in Co-contacted multi-wall carbon nanotubes. *Applied physics letters*, 83, 1008–1010.
- [164] SAHOO, S., KONTOS, T., FURER, J., HOFFMANN, C., GRABER, M., COTTET, A. et SCHONENBERGER, C. (2005). Electric field control of spin transport. *Nature Physics*, 1, 99–102.
- [165] JENSEN, A., HAUPTMANN, J., NYGÅRD, J. et LINDELOF, P. (2005). Magnetoresistance in ferromagnetically contacted single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 72, 035419.
- [166] TOMBROS, N., VAN DER MOLEN, S. et VAN WEES, B. (2006). Separating spin and charge transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 73, 233403.
- [167] NAGABHIRAVA, B., BANSAL, T., SUMANASEKERA, G., ALPHENAAR, B. et LIU, L. (2006). Gated spin transport through an individual single wall carbon nanotube. *Applied physics letters*, 88, 023503.
- [168] HUESO, L., PRUNEDA, J., FERRARI, V., BURNELL, G., VALDÉS-HERRERA, J., SIMONS, B., LITTLEWOOD, P., ARTACHO, E., FERT, A. et MATHUR, N. (2007). Transformation of spin information into large electrical signals using carbon nanotubes. *Nature*, 445, 410–413.

- [169] JEDEMA, F., HEERSCHE, H., FILIP, A., BASELMANS, J. et VAN WEES, B. (2002). Electrical detection of spin precession in a metallic mesoscopic spin valve. *Nature*, 416, 713–716.

## ANNEXE A

### Effets excitoniques dans les nanotubes de carbone

*Cet annexe est un extrait qui provient intégralement d'un travail de session qui a été réalisé dans un cours de physique mésoscopique à l'hiver 2006 à la Polytechnique de Montréal.*

#### Introduction

Les semiconducteurs quasi unidimensionnels ont des propriétés optiques très différentes des semi-conducteurs macroscopiques résultant de l'effet du confinement. Lorsque les dimensions de la structure deviennent de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Fermi, ces effets de confinement doivent obligatoirement être considérés. En plus de donner lieu à la formation de sous-bandes, le confinement augmente considérablement l'interaction entre les porteurs dans la structure, car l'écrantage est fortement diminué. De tels systèmes où la corrélation entre porteurs est importante ont des propriétés optiques dominées par les effets excitoniques. Ces effets sont négligeables dans les systèmes macroscopiques d'où l'utilisation de méthodes du type *particule indépendante* pour déduire les propriétés optiques. Pour les systèmes confinés, des techniques plus sophistiquées sont nécessaires pour prédire les spectres d'absorption.

Un exemple de système où le confinement joue un rôle important est un nanotube de carbone (NTC). L'existence de sous-bandes découlant de calculs de structure de bande montre de façon très explicite que le confinement joue un rôle d'importance. Il est donc attendu que les propriétés optiques soient profondément modifiées par les effets excitoniques dans ce matériau.

Suite à leur découverte, les propriétés optiques des NTCs ont été calculées, dans un premier temps, en négligeant les interactions entre les porteurs, mais plusieurs inconsistances avec les résultats expérimentaux ont remis en doute cette approche. Néanmoins depuis quelques années, plusieurs résultats théoriques et expérimentaux soutiennent que les propriétés optiques sont gouvernées par les effets excitoniques.

Actuellement, bien que l'existence d'excitons fortement liés (paires électron-trou soumis à l'interaction coulombienne) dans les NTCs n'est plus remise en question, l'interprétation des résultats expérimentaux d'un point de vue excitonique laisse encore place à la controverse. La difficulté majeure vient du fait que les effets excitoniques sont fortement dépendants de la géométrie et que les nanotubes se présentent sous plusieurs géométries (différents diamètres et différentes chiralités).

Cette annexe a pour but de présenter différentes approches théoriques et expérimentales qui ont été développées pour traiter les effets excitoniques dans les nanotubes de carbone et les semi-conducteurs confinés d'une façon générale. La première section introduit le modèle de l'atome d'hydrogène unidimensionnel et dans un espace de dimension fractionnaire. Dans le cadre de cette approximation, les paramètres caractéristiques des excitons (niveau d'énergie, rayon de Bohr et force d'oscillateur) sont obtenus de manière analytique. La deuxième section de ce travail présente différentes approches théoriques qui traitent des excitons dans les NTCs. Une discussion sur l'origine de la faible efficacité quantique qui caractérise les NTCs, des temps de vie des différents niveaux excitoniques et les effets non linéaires dans les NTCs fait l'objet de la section suivante. Finalement, un aperçu critique de quelques résultats expérimentaux qui ont été publiés au cours de la dernière année est présenté dans la dernière section.

## Modèle hydrogéoïde

### Atome d'hydrogène unidimensionnel

Pour calculer les états excitoniques liés et non liés dans un matériau unidimensionnel dans l'approximation de la masse effective, il faut résoudre l'équation de Schrödinger suivante [146] :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + U_e(r_e) + U_h(r_h) + V(r_e, r_h) \right] \Phi(r_e, r_h) = \tilde{E} \Phi(x) \quad (\text{A.1})$$

où  $m_e$  ( $m_h$ ) est la masse effective de l'électron (trou),  $U_e$  ( $U_h$ ) est le potentiel de confinement de l'électron (trou) et  $V(r_e, r_h)$  est potentiel d'interaction Coulombien électron-trou. Si le confinement quantique est suffisamment important pour qu'un seul canal soit permis pour le transport, la fonction d'onde excitonique peut s'écrire sous la forme :

$$\Phi(r_e, r_h) = e^{iKX} f_e^0(y_e, z_e) f_h^0(y_h, z_h) \psi(r_e - r_h) \quad (\text{A.2})$$

où le suffixe  $e$  ( $h$ ) dénote les coordonnées cartésiennes de l'électron (trou),  $X$  ( $K$ ) est la coordonnée  $x$  (nombre d'onde) du centre de masse de l'exciton. Le premier facteur représente le mouvement du centre de masse le long de l'axe  $x$  (onde plane) et  $\psi$  est la fonction enveloppe qui décrit le mouvement relatif entre l'électron et le trou. Les facteurs  $f_e^0$  et  $f_h^0$  sont les fonctions d'onde de l'électron et du trou confinées dans les directions latérales qui satisfont aux équations de Schrödinger suivantes :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \left[ \frac{\partial^2}{\partial y_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_e^2} \right] + U_e(y_e, z_e) \right] f_e^0(y_e, z_e) = \epsilon_e^0 f_e^0(y_e, z_e) \quad (\text{A.3})$$

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_h} \left[ \frac{\partial^2}{\partial y_h^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_h^2} \right] + U_h(y_h, z_h) \right] f_h^0(y_h, z_h) = \epsilon_h^0 f_h^0(y_h, z_h) \quad (\text{A.4})$$

où  $\epsilon_e^0$  et  $\epsilon_h^0$  sont les énergies quantifiées des sous-bandes. En assumant un confinement parfait, c'est-à-dire que l'on peut approximer le mouvement des porteurs comme étant unidimensionnel, et en sachant que le potentiel ne dépend que de la distance entre les porteurs, on obtient que  $\psi(r_e - r_h) = \psi(x_e - x_h)$ . Dans ce cas, l'équation A.1 peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_{eff}(x) \right] \psi(x) = E\psi(x) \quad (\text{A.5})$$

où  $\mu$  est la masse réduite ( $\mu^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ ) de l'électron et du trou,  $x = x_e - x_h$ ,

$$E \equiv \tilde{E} - \epsilon_e^0 - \epsilon_h^0 - \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e + m_h)} \quad (\text{A.6})$$

et

$$V_{eff}(x) \equiv \int dy_e dz_e dy_h dz_h V(r_e, r_h) |f_e^0(y_e, z_e)|^2 |f_h^0(y_h, z_h)|^2 \quad (\text{A.7})$$

Les états excitoniques dans un matériau fortement confiné dans les dimensions latérales sont obtenus en résolvant l'équation A.5. L'équation de Schrödinger sous cette forme modélise le mouvement relatif entre l'électron et le trou, approximé comme étant purement unidimensionnel. Dans le cas où cette approximation n'est pas valide, c'est-à-dire lorsque le confinement latéral n'est pas suffisant, le couplage entre les différentes sous-bandes ainsi que le mouvement tridimensionnel entre l'électron et le trou doivent être explicitement tenus en compte et augmentent considérablement la complexité du problème.

Le potentiel attractif entre l'électron et le trou donné par l'équation A.7 ne peut généralement être obtenu que par des calculs numériques. Une première approximation dans le but de trouver une solution analytique est de remplacer le potentiel effectif par le potentiel *vu* par un électron créé par la présence d'une charge positive, un trou dans un système strictement unidimensionnel. L'équation de Schrödinger devient dans ce cas particulier :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} - \frac{e^2}{\epsilon|x|} \right] \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (\text{A.8})$$

où  $\epsilon$  est la constante diélectrique du matériau. Bien que cette équation semble assez simple à résoudre à première vue, sa résolution exacte a suscité la controverse pendant une quarantaine d'années. Les difficultés surviennent principalement à cause de la présence d'une

singularité dans le potentiel, un objet qui n'est pas très convivial en mécanique quantique. Ce problème a été surnommé *l'atome d'hydrogène unidimensionnel*. Cette singularité est absente dans l'équation A.7 étant donné que les fonctions d'onde de l'électron et du trou ont une étendue spatiale.

Pour contourner ce problème apparent, l'idée est de résoudre l'équation A.5 en utilisant un potentiel Coulombien sans singularité défini de telle sorte que sa limite permet d'approcher le potentiel réel.[147] La figure A.1 donne quelques exemples de tels potentiels sans singularité et fréquemment utilisés. Résoudre l'équation A.5 avec ces types de potentiel ne pose aucune difficulté. Comme illustré à la figure A.1a, les fonctions d'onde propres sont une alternance de fonctions paires et impaires. En prenant la limite ( $\alpha \rightarrow 0$  pour le cas 1b et  $x_0 \rightarrow 0$  pour le cas 1c), il est possible d'obtenir les fonctions d'onde et les énergies propres qui s'approchent de celles de l'atome d'hydrogène unidimensionnel .

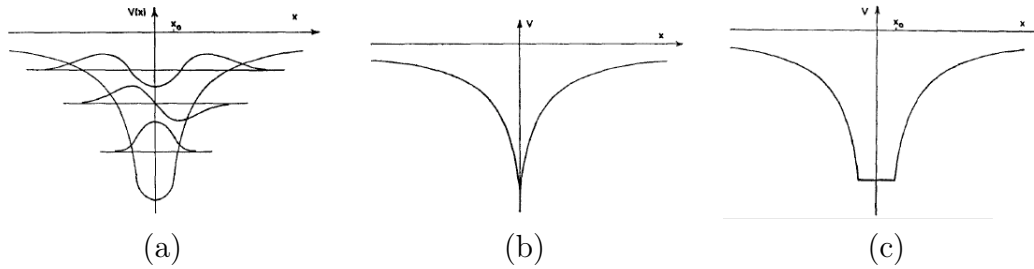


Figure A.1 a) Potentiel de Coulomb modifié avec les trois fonctions propres de plus basse énergie b) potentiel modifié de la forme  $V = -e^2/(\alpha + |x|)$  c) potentiel modifié de la forme  $V = -e^2/x_0$ . [147]

À partir de cette méthode, on obtient que tous les états d'énergie liés de l'atome d'hydrogène sont doublement dégénérés excepté le niveau fondamental qui a une énergie de liaison infinie. Cette énergie de liaison anormalement élevée en 1D suggère que la force d'attraction entre l'électron et le trou est beaucoup plus importante qu'en deux et trois dimensions. Les énergies des états liés (en excluant celle du niveau fondamental) sont les énergies de Balmer,  $E = -\hbar^2/2\mu a_0^2 n^2$  où  $a_0$  est le rayon de Bohr ( $a_0 = \hbar^2/\mu e^2$ ) et  $n = 1, 2, 3, \dots$ . Ainsi, les atomes d'hydrogène 1D et 3D partagent des états d'énergie communs. Chaque niveau d'énergie est dégénéré et est associé à une fonction d'onde propre paire et une impaire. Seules les fonctions d'onde paires permettent des transitions optiquement permises pour des raisons de symétrie. La fonction d'onde propre du niveau fondamental est paire et à la forme d'un pic de Dirac localisé en  $x = 0$ .

Le caractère unidimensionnel d'un matériau est perceptible par la réponse optique du matériau. Par exemple, en 1D, une concentration anormalement élevée de force d'oscillateur est transférée sur le niveau excitonique de plus basses énergies. En effet, cette particularité

propre au système 1D pourrait être à l'origine de la très faible valeur du facteur de Sommerfeld prédit théoriquement [2]. Ce facteur est défini comme étant le ratio entre l'intensité d'absorption du continuum excitonique par rapport à l'intensité d'absorption des porteurs libres (sans considérer les effets excitoniques) au dessus du gap. Lorsque l'on fait tendre le système quasi-1D vers un système 1D, ce facteur tend vers zéro, ce qui suggère que l'interaction Coulombienne supprime la présence de singularités de Van Hove. Lorsque l'interaction Coulombienne est négligée, ce sont ces singularités qui gouvernent les propriétés optiques. En revanche, le facteur de Sommerfeld est toujours supérieur à l'unité en 3D et 2D, ce qui veut dire que l'interaction Coulombienne tend à augmenter le coefficient d'absorption au dessus du gap.

La suppression des singularités de Van Hove en 1D rend difficile l'identification de l'énergie du gap et par conséquent l'énergie de liaison de l'exciton. Cette difficulté rend problématique la compréhension du spectre d'absorption dans les NTCs. Néanmoins, il est suggéré dans les travaux de *Ogawa et al.* [146] que lorsque le nombre d'excitons est considérable, il pourrait devenir possible d'augmenter le facteur de Sommerfeld dans un système quasi-1D. L'idée est que lorsque le nombre d'excitons devient élevé dans la structure, l'effet d'écrantage augmente résultant en une diminution de l'absorption des excitons liés et une augmentation de l'absorption du continuum.

### Modèle d'espace de dimensions fractionnaires

Étant donné qu'un NTC possède une certaine étendue spatiale malgré le fort confinement, une approche dépendante de la géométrie est nécessaire pour avoir une meilleure représentation des effets excitoniques. Dans cette section, une approche basée sur le modèle d'espace à dimension fractionnaire sera présentée dans le but de résoudre un exciton du type Wannier-Mott dans un système confiné.[148] Cette approche consiste à traiter un système qui est anisotrope en 3D comme un système isotrope dans un espace de dimension fractionnaire dans lequel la dimension de l'espace est dépendante du degré d'anisotropie du système. Résoudre l'équation de Schrödinger dans un espace de dimension non entière permet d'obtenir les fonctions d'onde, les énergies des états liés et le spectre optique en fonction de la dimensionnalité.

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène dans un espace de dimension  $\alpha$  ( $1 < \alpha < 3$ ) est :

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2\mu r^{\alpha-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{\alpha-1} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{l^2}{2\mu r^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \right] \psi(r, \theta) = (E - E_g) \psi(r, \theta) \quad (\text{A.9})$$

où  $l^2$  est l'opérateur moment angulaire.



Résoudre l'équation de Schrödinger précédente permet d'obtenir les énergies propres et les rayons de Bohr des différents niveaux excitoniques :

$$E_n = E_g - \frac{E_e}{\left(n + \frac{\alpha-3}{2}\right)^2} \quad (\text{A.10})$$

$$a_n = \left(n + \frac{\alpha-3}{2}\right)^2 a_e \quad (\text{A.11})$$

où  $n = 1, 2, 3, \dots$ , est le nombre quantique principale,  $E_e$  et  $a_e$  sont respectivement la constante de Rydberg et le rayon de Bohr effectif,  $E_e = (\mu/\epsilon^2 m_e) E_H$  et  $a_e = (m_e \epsilon / \mu) a_H$  où  $E_H$  et  $a_H$  sont la constante de Rydberg et le rayon de Bohr. Il est maintenant possible de déduire l'énergie de liaison des différents niveaux excitoniques en fonction de la dimension (voir figure A.2). Pour le niveau fondamental, l'énergie de liaison est définie par l'équation suivante :

$$E_b = \left(\frac{2}{\alpha-1}\right)^2 E_e \quad (\text{A.12})$$

Comme on peut s'y attendre,  $E_b(\alpha = 3) = E_e$ , c'est-à-dire que l'énergie de liaison est égale à la constante de Rydberg effective. En 2D, on a  $E_b(\alpha = 2) = 4E_e$ , l'énergie de liaison est quatre fois plus élevée qu'en 3D. Finalement,  $E_b(\alpha = 1) = \infty$ , l'énergie de liaison devient infinie en 1D. Les rayons de Bohr effectifs pour les cas 3D, 2D et 1D sont respectivement  $a_e$ ,  $a_e/4$  et 0 pour le premier état excitonique. Comme discuté dans la section précédente, la fonction d'onde pour le niveau fondamental de l'atome d'hydrogène 1D est une fonction de Dirac. Il n'est donc pas surprenant que le rayon de Bohr effectif soit nul.

Bien que cet aspect soit omis dans ce travail, il est aussi possible de déterminer les spectres d'absorption en fonction de la dimension. Dans le papier de *X.F. He* [148], il est proposé qu'un modèle plus complet devrait faire intervenir une statistique qui considère une distribution dimensionnelle des excitons qui donnerait lieu à un élargissement des pics d'absorption. Dans le contexte des NTCs, l'élargissement des pics observés sur un ensemble de NTCs (par rapport au tube unique) pourrait être interprété en considérant la distribution de dimensionalité des NTCs.

Cette approche permet donc d'étudier de façon continue les principales propriétés excitoniques dans un solide en fonction de la dimensionnalité, lesquelles se sont avérées fortement dépendre de la géométrie du système. Il devient alors critique de connaître avec précision la dimensionnalité du système. Même si la dimension absolue d'un NTC reste très difficile à déterminer en pratique, ce modèle confirme avec une certaine originalité que l'on s'attend à mesurer des spectres d'absorption différents dépendamment du diamètre du NTC considéré.

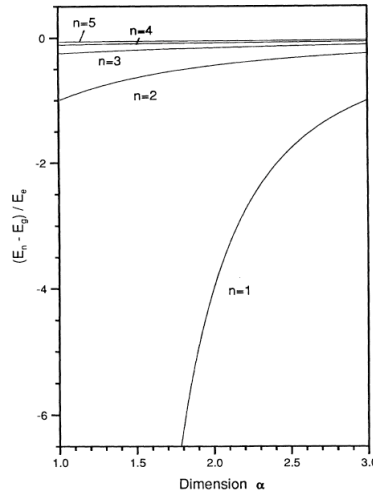


Figure A.2 Énergie de liaison des premiers excitons liés en fonction de la dimension  $\alpha$ . [148]

## Calculs numériques des effets excitoniques dans les Nanotubes de Carbone

Le premier à avoir prédit de forts effets excitoniques au niveau des propriétés optiques dans les NTCs est *Ando* en 1997.[4] Préalablement à ces travaux, les propriétés optiques des NTCs étaient uniquement obtenues par la méthode des liaisons fortes et par la théorie k·p, deux méthodes dites de *particules indépendantes* négligeant complètement les effets excitoniques. Les travaux théoriques de *Ando* ont montré que cette approche n'est pas applicable aux NTCs étant donné la forte interaction entre les porteurs dus au caractère unidimensionnel. Cette nouvelle approche s'harmonisait mieux avec les résultats expérimentaux disponibles à l'époque. Depuis ces travaux pionniers, un certain nombre d'approches, basées sur différentes approximations, tenant compte de la l'interaction entre porteurs ont été développées pour prédire le spectre d'absorption. Étant donné le nombre considérable de travaux sur la question, seulement un survol des travaux de T. Ando [4, 20], du groupe de S.G Louie [21] et du groupe de E. Molinari [22] seront présentés dans cette section. À ce jour, les méthodes numériques utilisées par ces deux derniers groupes sont ce qui se fait de mieux pour prédire les effets excitoniques dans les solides.

### Approche de *T. Ando*

Les premiers travaux de *Ando* ont profondément remis en question l'interprétation des résultats expérimentaux reliés aux propriétés optiques des NTCs.[4, 20] Ces travaux ont montré, pour la première fois, que les interactions électrons-électrons (é-é) modifient considérablement l'allure du spectre d'absorption dû au caractère 1D de la structure.

Ces calculs ont été faits dans le cadre de l'approximation de Hartree-Fock écrantée dans le contexte de la méthode k-p, une théorie de la masse effective. Étant donné les nombreuses approximations à la base de cette méthode, les résultats obtenus ne peuvent être interprétés que d'un point de vue qualitatif.

Le premier résultat obtenu est une augmentation considérable de l'énergie du gap lorsque l'interaction é-é est considérée comparativement au modèle des liaisons fortes. Le deuxième changement d'importance est l'apparition d'états excitoniques fortement liés dans le gap, une autre conséquence directe de la forte interaction entre porteurs.

Ce type d'état excitonique n'est pas propre aux nanotubes de carbone, car ils sont présents dans la plupart des semi-conducteurs conventionnels (3D). Néanmoins, ces effets excitoniques peuvent habituellement être négligés à 300K dans les semi-conducteurs macroscopiques étant donné que l'énergie de liaison excitonique est de l'ordre de quelques meV. En effet, à 300K, étant donné que l'énergie thermique est suffisante pour dissocier l'exciton ( $\sim 25$  meV), les excitons sont thermiquement instables et conséquemment les propriétés optiques sont dominées par les porteurs libres. Néanmoins, dans les structures quasi unidimensionnelles, l'écrantage est à plus longue portée (moins efficace) que dans les structures 3D. Conséquemment, l'électron et le trou sont plus fortement liés. Ainsi, les propriétés optiques des nanotubes de carbone sont dominées par les effets excitoniques stables à la température de la pièce.

Une autre observation découlant des travaux de Ando est que l'intensité optique est beaucoup plus importante pour les niveaux excitoniques que pour le continuum, une autre caractéristique typique des matériaux unidimensionnels. Cette observation a déjà été déduite dans la section précédente via le facteur de Sommerfeld pour l'atome d'hydrogène 1D. La figure A.3b illustre les spectres d'absorption attendus avec et sans interaction.

### Approche du groupe de *S.G. Louie*

En 2004, de nouveaux travaux théoriques sur les effets excitoniques dans les NTCs basés sur des calculs *ab initio* ont été publiés pour la première fois par le groupe de *S.G. Louie*. [21, 29] Cette nouvelle approche permet de calculer le spectre d'absorption de façon quantitative.

La procédure utilisée se divise en trois étapes. Dans un premier temps, le niveau électronique fondamental est obtenu par un calcul *ab initio* de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Les fonctions d'onde de Kohn-Sham ( $\psi_{nk}$ ) sont obtenues en résolvant l'équation suivante :

$$\left[ \frac{-\Delta^2}{2} + V_{ion} + V_{Hartree} + V_{xc}^{LDA} \right] \psi_{nk} = E_{nk}^{LDA} \psi_{nk} \quad (\text{A.13})$$

où  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange-corrélation obtenu dans l'approximation de la densité locale (LDA). Par la suite, les niveaux d'énergie des quasi-particules ( $E_{nk}$ ) sont obtenus en

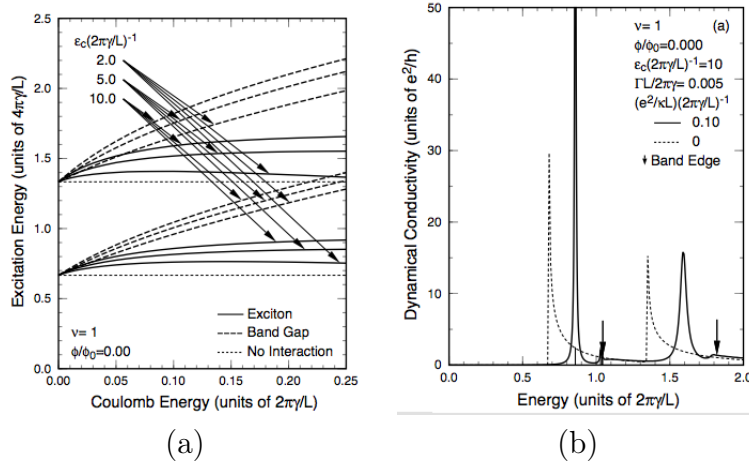


Figure A.3 a) Énergie du gap (ligne pointillée) et énergie des niveaux excitoniques (ligne continue) de la première et de la deuxième transition en fonction de l'énergie de Coulomb effective pour différente énergie de coupure b) Spectre d'absorption calculé en considérant l'interaction entre porteurs (ligne continue) et sans interaction (ligne pointillée).[20]

résolvant l'équation de Dyson suivante en approximant les fonctions d'onde par les fonctions d'onde de Kohn-Sham obtenues à l'étape précédente :

$$\left[ \frac{-\Delta^2}{2} + V_{ion} + V_{Hartree} + \Sigma(E_{nk}) \right] \psi_{nk} = E_{nk} \psi_{nk} \quad (A.14)$$

Le terme de *self-energy* ( $\Sigma(E_{nk})$ ) est calculé dans l'approximation GW, c'est-à-dire :

$$\Sigma(E_{nk}) = iGW \quad (A.15)$$

où  $G$  est la fonction de Green à une particule et  $W$  représente l'interaction de Coulomb écrantée dans l'approximation RPA (*random-phase approximation*).

Finalement, il faut calculer l'énergie de couplage des excitations électron-trou ( $\Omega^S$ ) et le spectre optique en résolvant l'équation de Bethe-Salpeter(BS) :

$$(E_{c\mathbf{k}} - E_{v\mathbf{k}})A_{v\mathbf{c}\mathbf{k}}^S + \sum_{\mathbf{k}'v'c'} \langle cv\mathbf{k}|K^{eh}|v'c'\mathbf{k}'\rangle A_{v'c'\mathbf{k}'}^S = \Omega^S A_{v\mathbf{c}\mathbf{k}}^S \quad (A.16)$$

Il est à noter que cette méthode pour résoudre des problèmes à plusieurs corps est la méthode la plus exacte actuellement.

En suivant cette procédure, ce groupe a calculé le spectre d'absorption pour les nanotubes suivants : (3,3), (5,0) et (8,0). Les deux premiers sont des nanotubes métalliques et le troisième un nanotube semiconducteur. Bien que ces calculs reportent des effets excitoniques dans les deux types de nanotubes (métallique et semi-conducteur), je me concentrerai seulement sur

le cas des semi-conducteurs.

La figure A.4a montre le spectre d'absorption pour le NTC (8,0) de 0 à 4 eV. Cette figure illustre le spectre obtenu sans interaction électron-trou (e-h), c'est-à-dire sans résolution de l'équation de BS, (ligne pointillée) et avec interaction e-h (ligne continue). Les pics d'absorption (A, B et C) sur le spectre sans interaction représentent les trois premiers gaps pour ce tube. Suite à la résolution de l'équation de BS, on remarque l'apparition de séries de pics excitoniques ( $A'_1, A'_2, A'_3$ -  $B'_1, B'_2, B'_3$ - $C'_1, C'_2, C'_3$ ) associés respectivement aux gaps (A-B-C).

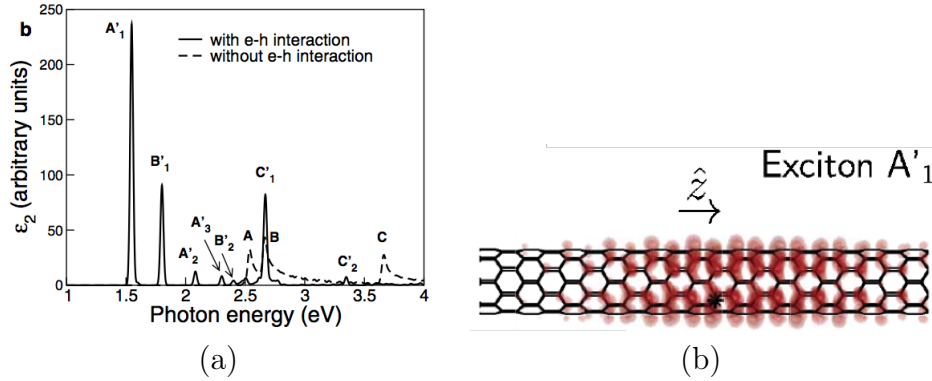


Figure A.4 a) Spectre d'absorption obtenu par des calculs *ab initio* avec interactions (ligne continue) et sans interaction (ligne pointillée) pour le tube (8,0) b) Distribution de probabilité  $|\Phi|^2$  de trouver l'électron lorsque la position du trou est fixée sur le dessus d'un atome de carbone (étoile noire) pour l'exciton A' du tube (8,0).[29]

Ces résultats sont semblables à ceux obtenus par Ando soient : une augmentation de l'énergie du gap comparativement au modèle des liaisons fortes et l'apparition de pics excitoniques dans le gap. On remarque aussi que tout comme les résultats obtenus par Ando, l'intensité des pics de plus faible énergie de chacune des séries ( $A'_1$ ,  $B'_1$ ,  $C'_1$ ) sont beaucoup plus intenses que tous les autres. On observe aussi que les pics d'absorption de plus basse énergie ( $A'_1$  et  $B'_1$ ) n'appartiennent pas à la même série. Cette observation remet en question la validité du modèle de l'atome d'hydrogène, car les calculs *ab initio* démontre qu'il y a un couplage entre les différentes sous-bandes. Ce couplage n'est pas tenu en compte dans l'approximation de l'atome d'hydrogène.

La figure A.4b représente la fonction d'onde de l'électron qui compose l'exciton pour laquelle la position du trou a été fixée. Cette représentation permet d'approximer la distance entre le trou et l'électron. La probabilité de trouver un exciton est uniforme sur toute la surface du tube, mais le rayon de Bohr de l'exciton, c'est-à-dire la distance moyenne entre l'électron et le trou est de l'ordre de 2,5 nm pour un NTC (8,0). Il est aussi important de mentionner que la fonction d'onde de l'exciton est délocalisée sur la circonférence du tube, mais localisée le long de l'axe. D'après ces valeurs numériques, les excitons dans les NTCs sont

à mi-chemin entre un exciton de type Wannier (fonction d'onde complètement délocalisée) et un exciton de type Frenkel (localisé sur une longueur comparable à la distance interatomique).

Pour terminer, il est à noter que bien que cette méthode soit considérée comme très précise, elle est tout de même basée sur un certain nombre d'approximations. Par exemple, l'obtention des fonctions d'onde de Kohn-Sham est basée sur le choix d'un pseudopotentiel. Un autre choix de potentiel aurait donné des résultats quelque peu différents. Une incertitude sur l'énergie des pics d'absorption de l'ordre de 100 meV doit donc être considérée dans l'interprétation des résultats. De plus, la précision de ces calculs est accompagnée d'une complexité qui surpasse très rapidement les capacités des ordinateurs actuels. Ainsi, ce type de calcul n'est applicable que pour des nanotubes de très faibles diamètres, car le nombre d'atomes considéré dans le calcul doit être faible.

### Approche du groupe de *E. Molinari*

Indépendamment des travaux précédents, un deuxième groupe a utilisé une méthode semblable pour calculer les spectres d'absorption.[22] La différence majeure dans cette procédure par rapport à la méthode décrite précédemment est qu'il n'y a pas de correction de l'énergie du gap dû au fait que les électrons sont des quasi-particules (correction sur la *self-energy*). Néanmoins, le grand avantage de cette méthode est que la base utilisée est une base gaussienne (contrairement aux ondes planes) qui possède la symétrie hélicoïdale du NTC. Ces différences réduisent considérablement le temps de calcul comparativement aux méthodes des ondes planes, ce qui permet de résoudre des systèmes plus complexes.

La figure A.5 (gauche) montre les spectres d'absorption pour le NTC (4,2) lorsque l'onde incidente est polarisée linéairement par rapport à l'axe du tube. Sur cette figure, trois spectres sont représentés : le spectre obtenu par le calcul de l'équation de BS (terme direct et d'échange), le spectre obtenu en considérant le terme d'échange seulement et le spectre obtenu en négligeant complètement les effets excitoniques. Ainsi, il devient évident que les effets excitoniques modifient radicalement le spectre d'absorption. La contribution principale des effets excitoniques provient du terme direct tandis que le terme d'échange ne modifie que très légèrement le spectre. Les deux pics de plus basse énergie correspondent à des énergies de liaison de 0,8 et 0,2 eV respectivement. Le troisième pic le plus intense se situe dans le continuum et conséquemment donne lieu à un exciton résonant.

La figure A.5 (droite) montre le spectre d'absorption lorsque la lumière est polarisée circulaire droite (le plan de polarisation est perpendiculaire à l'axe du tube). Dans cette configuration, on constate une diminution marquée de l'intensité pour le spectre obtenu en résolvant l'équation de BS. On peut voir sur cette figure que cette suppression est largement attribuable au terme d'échange.

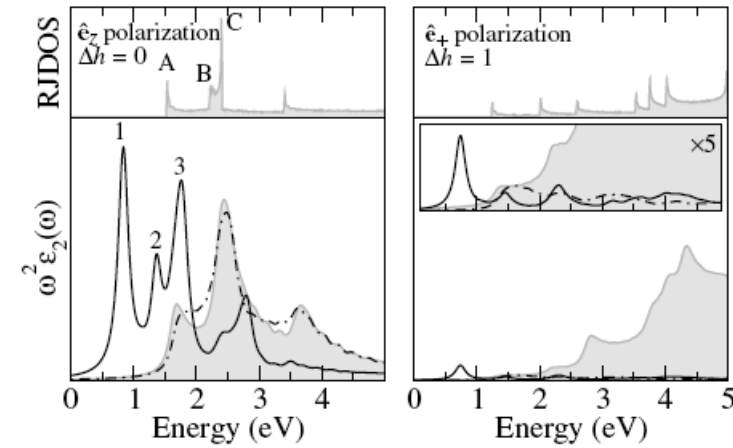


Figure A.5 La figure de gauche (droite) montre la densité d'états et le spectre d'absorption obtenu pour le tube (4,2) pour une lumière polarisée linéairement (circularément). La zone grise représente le spectre sans interaction, la ligne continue le spectre obtenu par la résolution de l'équation de BS et la ligne pointillée représente le spectre avec le terme d'échange seulement.[22]

Ainsi, l'ensemble des approches numériques adaptées aux NTCs calcule des spectres d'absorption qui sont fortement modifiés par rapport aux spectres obtenus par la méthode des liaisons fortes dues aux fortes interactions entre les porteurs. Malheureusement, peu d'approximation peut être faite lors du traitement de systèmes fortement corrélés ce qui augmente rapidement la complexité des calculs.

## Caractéristiques des excitons dans les Nanotubes de Carbone

### Efficacité quantique

Les spectres d'absorption présentés dans les sections précédentes ne montrent que les niveaux d'absorption qui sont optiquement actifs. Néanmoins, dans les nanotubes, la présence de deux points K non équivalents (K et K') dans la zone de Brillouin induit une dégénérescence des niveaux dans une approche qui néglige l'interaction entre porteurs. Cependant, les travaux du groupe de *E. Molinari* ont montré que la contribution du terme direct dans l'équation de BS engendre une levée de dégénérescence de quelques dizaines de meV due à l'interaction coulombienne entre les porteurs situés aux points *K* et *K'* tel qu'illustré sur la figure A.6.[149] Cette différence d'énergie diminue lorsque le diamètre du NTC augmente. Indépendamment, *T. Ando* a obtenu des résultats qualitativement similaires en considérant l'effet du terme de courte portée dans l'approximation  $k \cdot p$  dérivée d'un modèle des liaisons fortes.[150]

En considérant la dégénérescence des points K et K' en incluant le spin, 16 combinaisons

possibles de niveaux excitoniques au total sont possibles :

$$|(v, \sigma)(v', \sigma')\rangle \quad (\text{A.17})$$

où  $v, v' = K \text{ ou } K'$  et  $\sigma, \sigma' = \uparrow \text{ ou } \downarrow$ . Par exemple l'état excitonique  $|(K, \uparrow)(K', \downarrow)\rangle$  représente un exciton résultant de l'interaction entre un électron de spin up dans la bande de conduction du point K avec un trou de spin down de la bande de valence du point K' (16 combinaisons similaires sont possibles). Dépendamment de leurs spins totaux, ces états peuvent être classés en états singulets et triplets (4 sont des états singulets et 12 sont des états triplets). Les deux états singulets  $|KK'\rangle$  et  $|K'K\rangle$  ont une énergie supérieure par rapport au niveau  $|KK\rangle$  et  $|K'K'\rangle$  suite à la conservation de la quantité de mouvement. Une levée de dégénérescence résulte de la formation d'un état liant et d'un état anti-liant entre les états  $|KK\rangle$  et  $|K'K'\rangle$  générant des niveaux de la forme :

$$|KK - K'K'(\pm)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|KK\rangle \pm |K'K'\rangle) \quad (\text{A.18})$$

où (+) réfère au niveau liant et (-) au niveau anti-liant. Ces niveaux sont appelés respectivement (1u) et (1g) dans la notation adoptée par *Molinari et al.* Étant donné que les niveaux singulets de plus basse énergie (1g) et (1u) ont des parités différentes, il en résulte que la transition entre le niveau 1g et le niveau fondamental est optiquement défendue tandis que la transition entre 1u et le niveau fondamental est permise. Tous les autres niveaux (singulets et triplets) sont optiquement défendus.

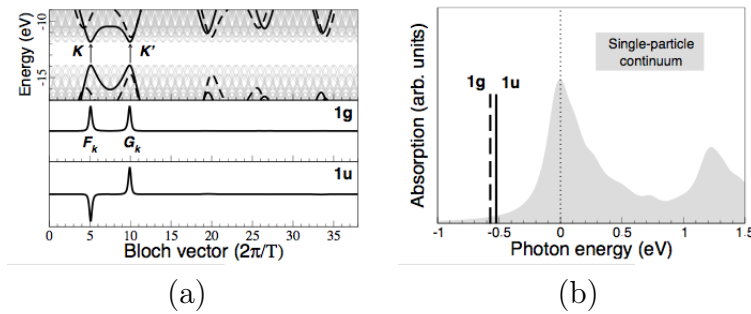


Figure A.6 a) Structure de bande (zone de Brillouin étendue) autour des points K et K' pour le tube (6,4) et les fonctions d'onde des excitons 1g et 1u b) Position des niveaux 1u et 1g par rapport au spectre d'absorption sans effets excitoniques (zone grise).[149]

Expérimentalement, l'efficacité quantique des NTCs est anormalement faible, de l'ordre de  $k_r/k_{nr} \approx 10^{-4}$ , où  $k_r$  est le taux de recombinaison radiatif et  $k_{nr}$  est le taux de recombinaison non radiatif. Un calcul *ab initio* a montré que pour les NTCs dont le diamètre est de l'ordre de  $\sim 0,4 - 0,8$  nm, le niveau de plus basse énergie est le niveau optiquement inactif [149]



mais ceci n'est pas nécessairement vrai pour tous les diamètres.[150] Le fait que ce niveau soit optiquement inactif pourrait donner une explication à la faible émission des NTCs. Étant donné que le temps de vie d'un niveau optiquement interdit est très long, la probabilité que ce niveau recombinde de façon non radiative est grande. En supposant que les excitons de hautes énergies relaxent principalement vers le niveau de plus basse énergie, ceci pourrait être à l'origine de la faible efficacité quantique observée expérimentalement.

La théorie prédit que l'application d'un champ magnétique suffisamment intense le long de l'axe du tube réduit considérablement le couplage entre les points K et K' dû à l'effet Aharonov-Bohm (levée de dégénérescence).[150] Lorsque le couplage est détruit, les deux niveaux (1u et 1g) deviennent optiquement actifs. Cette prédiction a récemment été démontrée expérimentalement sur des NTCs individuels en suspension de diamètre 0.6-1.3 nm.[151] Ces travaux ont montré que l'application d'un champ magnétique de l'ordre de  $\sim 55$  T est nécessaire pour rendre optiquement actif le niveau 1g. La figure A.7 montre les principaux résultats obtenus par ce groupe.

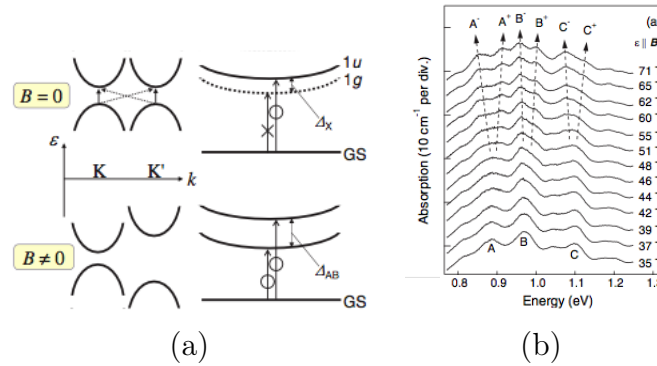


Figure A.7 a) Schéma du couplage entre les vallées K et K' avec et sans champ magnétique et b) spectre d'absorption en fonction du champ magnétique (lumière polarisée le long de l'axe du tube).[150]

Ainsi, le nombre de niveaux optiquement défendus est très élevé dans les nanotubes de carbone. Leur présence, bien que difficile à sonder, joue possiblement un rôle d'importance au niveau de l'efficacité quantique des NTC.

## Temps de vie

Il est aussi important de noter que chaque niveau excitonique dans le spectre d'absorption a un temps de vie qui lui est propre. De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont tenté de déterminer le temps de vie respectif de chaque niveau. Les résultats obtenus sont de l'ordre de quelques dizaines de ps pour le niveau  $E_{11}$  et de l'ordre de 100 fs pour

le niveau  $E_{22}$ , qui représentent respectivement les deux premiers niveaux excitoniques optiquement permis.[152, 153] Ainsi, la relaxation du niveau  $E_{22}$  vers les niveaux inférieurs est très rapide. Il est attendu que les niveaux excitoniques de plus hautes énergies relaxent très rapidement ( $\sim fs$ ) étant donné l'augmentation des canaux de relaxation possibles à haute énergie. Conséquemment, les spectres d'émission mesurés par différentes techniques sont généralement constitués d'un seul pic d'émission associée à la transition  $E_{11}$ .

### Effets non-linéaires

Lorsque le nombre d'excitons par nanotube est supérieur à l'unité, il devient alors probable que des interactions exciton-exciton deviennent importantes et conséquemment de nouveaux canaux de relaxation peuvent être activés. Un certain nombre de travaux reportent de tels effets dans les NTCs. Selon les travaux expérimentaux de *L.Huang et T.D. Krauss*, le temps de vie d'un niveau excitonique est dépendant du nombre d'excitons sur ce niveau.[152] Ces travaux reportent des temps de vie du niveau  $E_{11}$  de 50 ps, 3.2 ps et 1.9 ps lorsqu'il y a 1, 2 ou 3 excitons respectivement sur le niveau. Il est donc proposé que des recombinaisons biexcitoniques jouent un rôle important lors des recombinaisons non radiatives.

Un autre processus faisant état d'effets non linéaires a été reporté récemment par *Y.-Z. Ma et al.* par des expériences de spectroscopie résolue en temps (absorption et fluorescence).[23, 120, 153, 154] Principalement, ces travaux démontrent que suite à l'excitation du niveau  $E_{11}$  avec un laser de forte intensité, il y a un processus rapide ( $\sim 20ps$ ) d'annihilation exciton-exciton qui permet de peupler les niveaux excitoniques de hautes énergies. La figure A.8 schématise l'approche la plus appropriée pour traiter les transitions multiexcitoniques. Un modèle stochastique a récemment été développé pour expliquer en détail le phénomène d'annihilation exciton-exciton.[154]

Il a aussi été observé que la relaxation du niveau excitonique de hautes énergie,  $E_n$ , relaxe rapidement vers deux niveaux radiatifs inférieurs soient le niveau  $E_{11}$  et un continuum de paires électron-trou. La figure A.9 illustre le modèle proposé par ce groupe. L'expérience ayant donné lieu à ce modèle consiste à exciter une solution de nanotube de carbone à une énergie en résonance avec le niveau  $E_{11}$  (ou  $E_{22}$ ) des nanotubes (8,3) dans une solution de tubes individuels. Dans ce cas, la création de paires électron-trou libre (continuum) est possible que par la dissociation d'excitons. L'énergie nécessaire à la dissociation de l'exciton est l'énergie de liaison, laquelle peut être transférée par différents mécanismes dépendamment du niveau excitonique pompé par le laser. Premièrement, si le laser fait résonner le niveau  $E_{11}$ , l'annihilation exciton-exciton va peupler le niveau  $E_n$ . Ensuite, ce niveau relaxe rapidement vers les niveaux  $E_{22}$  et  $E_{ch}$ . La relaxation vers les porteurs libres résulte de la dissociation d'excitons chauds formés suite à la relaxation  $E_n$  vers  $E_{11}$ . La création de porteurs libres

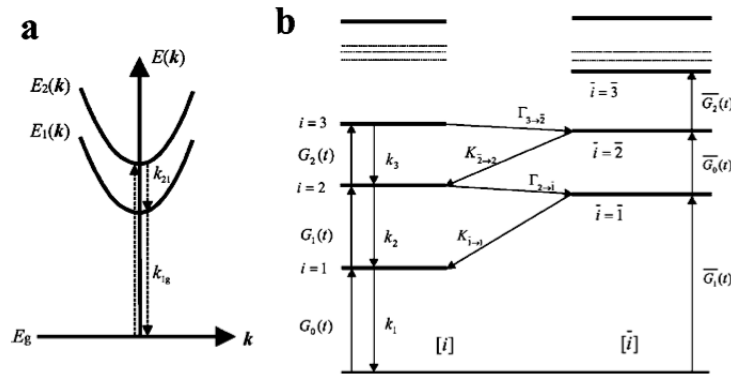


Figure A.8 a) Schéma des niveaux excitoniques généralement considérés pour interpréter les résultats expérimentaux b) Modèle cinétique des transitions multiexcitoniques possibles.  $i$  représente le nombre d'excitons sur la bande excitonique optiquement permise ( $E_{11}$ ) et  $\tilde{i}$  représente le nombre d'excitons sur un niveau couplé au niveau actif optiquement ( $E_{11}$ , continuum, etc...). Le taux de transition entre ces deux niveaux est donné par  $\Gamma_{i+1 \rightarrow \tilde{i}}$  et  $K_{\tilde{i} \rightarrow i}$ ,  $k_i$  définit la constante de relaxation linéaire tandis que  $G_i(t)$  et  $\bar{G}_i(t)$  représentent les taux de génération d'excitons dans les niveaux respectifs.[154]

est aussi possible lorsque le laser est en résonance avec le niveau  $E_{22}$ , le mécanisme est cependant différent. La relaxation rapide  $E_{22} \rightarrow E_{11}$  engendrent une accumulation d'excitons sur le niveau  $E_{11}$ . Lorsque la concentration est suffisante, le mécanisme d'annihilation peut alors avoir lieu et créer des porteurs libres.

La présence de ce continuum entre le niveau  $E_{11}$  et  $E_{22}$  n'est pas perceptible sur les spectres d'absorption théoriques obtenus par les groupes de *S. G. Louie* et *E. Molinari* présentés dans la section précédente. Néanmoins, ces calculs *ab initio* ne considèrent pas les effets non linéaires dynamiques qui peuvent potentiellement modifier les spectres d'absorption. De plus, ces calculs, bien qu'assez précis, sont basés sur un certain nombre d'approximations et les spectres d'absorption des nanotubes de diamètre plus propices pour les expériences ( $\sim 1.0 - 1.5nm$ ) ne peuvent être calculés étant donné la capacité limitée des ordinateurs actuellement. Finalement, le rapport des changements d'absorbance du niveau  $E_{11}$  par rapport au continuum mesuré par *Ma et al.* est  $\sim 40$ . Cette faible intensité est cohérente avec le faible facteur de Sommerfeld obtenu précédemment dans la section traitant l'atome d'hydrogène 1D. Cette faible valeur pourrait aussi expliquer que le continuum n'est pas visible sur les spectres théoriques.

Un autre effet non linéaire qui a été observé dans les NTCs est l'absorption à deux photons. Étant donné que les règles de sélection diffèrent lorsqu'il y a absorption à un et à deux photons, des niveaux excitoniques optiquement interdits pour la spectroscopie à un photon deviennent alors observables avec la spectroscopie à deux photons. Certaines caractéristiques des excitons peuvent ainsi être sondées par cette méthode. Une expérience de ce type sera

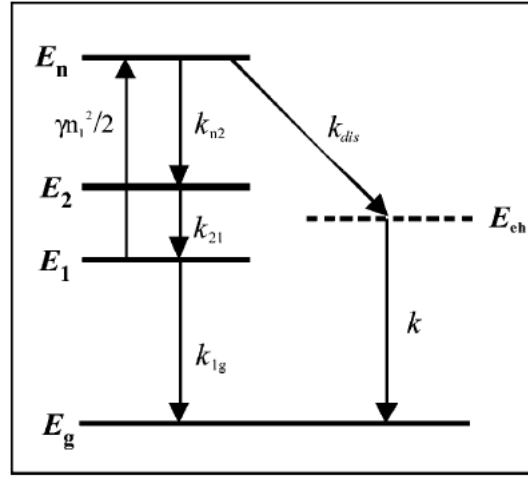


Figure A.9 Description schématique des canaux de relaxation proposée par *Ma et al.*.  $E_g$  et  $E_i$  et  $E_{eh}$  représente respectivement le niveau fondamental, le  $i^e$  niveau excitonique excité et le continuum.[23]

discutée dans la section suivante.

### Évidences expérimentales des excitons dans les nanotubes de carbone

Cette section a pour but de présenter quelques expériences clefs qui démontrent la présence d'effets excitoniques dans les NTCs. Bien que les prédictions théoriques annonçant le rôle important des excitons sur les propriétés optiques des NTCs ont été initiées depuis plusieurs années déjà, la grande majorité des expériences sur ce sujet ont été réalisées récemment (après 2005). Dans le cas des propriétés optiques des NTCs, il n'existe à ce jour aucune théorie appuyée par des calculs en accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux. Néanmoins, de nombreuses pistes sont proposées par différents groupes pour expliquer les résultats. Le but ici est de présenter certaines expériences et de discuter d'un point de vue critique les modèles proposés par les différents auteurs.

### Photoconductivité

Les expériences de photoconductivité consistent à mesurer le courant généré suite à l'absorption d'un photon à une énergie donnée. De telles expériences peuvent donner de précieuses informations sur le couplage entre les niveaux excitoniques et les continums. En effet, étant donné qu'un exciton ne peut pas générer de courant, car sa charge nette est nulle, il doit nécessairement être couplé à un continuum pour qu'il y ait création de porteurs libres.

Les travaux de *Fujiwara et al.* présentent des spectres de photoconductivité entre 0 et 3 eV sur des films de nanotubes (voir fig A.10).[155] Sur ce spectre, deux pics principaux (0,7

eV et 1.2 eV) sont observés. Le spectre d'absorption est aussi illustré sur cette figure (ligne pointillée). Les auteurs attribuent le premier pic d'absorption à une transition excitonique tandis que l'autre pic est associé à une transition inter-bande (continuum). Ceci implique que le mécanisme de photoconductivité est différent pour les deux pics. Étant donné que le second pic est identifié comme étant l'absorption directement par le continuum, la création de porteurs est automatiquement générée.

Bien que le premier pic soit associé à la création de porteurs libres suite à l'absorption du niveau excitonique  $E_{11}$ , aucun mécanisme de dissociation de l'exciton n'est mentionné. Le modèle de *Y.-Z. Ma* introduit dans la section précédente peut expliquer cette dissociation. En effet, lorsque l'intensité du laser est suffisante pour que quelques excitons soient simultanément présents sur le niveau  $E_{11}$ , l'annihilation exciton-exciton est alors possible et engendre un peuplement du niveau  $E_n$  qui relaxe vers le niveau  $E_{11}$ . Les excitons chauds sur le niveau  $E_{11}$  ainsi créés sont ceux qui peuvent se dissocier et par conséquent créer les porteurs libres à l'origine du courant détecté. L'utilisation d'un laser pulsé dans cette expérience porte à croire que le nombre d'excitons générés est considérable. La tension appliquée aux bornes du nanotube nécessaire à la détection du courant pourrait aussi être à l'origine de la création de porteurs. En effet, si le champ électrique  $vu$  par l'exciton est supérieur à l'énergie de liaison, l'exciton pourrait alors se dissocier. Néanmoins, une telle chute de tension à proximité de l'exciton est peu probable étant donné que pour les NTCs, la chute de tension se produit principalement aux contacts.

Le modèle de *Y.-Z. Ma* propose aussi une interprétation alternative de l'origine du deuxième pic de photoconductivité observé près de 1.2 eV. En effet, comme discuté dans la section précédente, l'excitation directe du niveau  $E_{22}$  peut aussi générer des porteurs libres par un processus d'annihilation exciton-exciton. La relaxation très rapide du niveau  $E_{22}$  vers le niveau  $E_{11}$  engendre une accumulation d'exciton sur ce dernier niveau. Le processus d'annihilation exciton-exciton est alors activé et mène à la création de porteurs libres.

Une deuxième expérience de photoconductivité a aussi été effectuée par le groupe de *IBM* sur un nanotube de carbone individuel entre 1.2 et 1.6 eV.[156] Un pic principal est observé à 1.35 eV et un pic satellite décalé de 200 meV vers les hautes énergies est aussi observé. L'existence de ce pic satellite est attribuée à l'excitation simultanée d'un exciton et d'un phonon. Cette interprétation est basée sur un calcul de l'équation de Bethe-Salpeter à partir du modèle des liaisons fortes qui tient compte des interactions exciton-phonon.[157]

La génération de courant suite à l'excitation du niveau  $E_{22}$  dans cette expérience est fort probablement liée au même mécanisme que dans l'expérience précédente. Pour sa part, le pic satellite pourrait aussi être originaire de la création de porteurs libres suite à une résonance avec un niveau  $E_n$  défini par le modèle de Ma. Ce niveau est à l'origine de la création de porteurs.

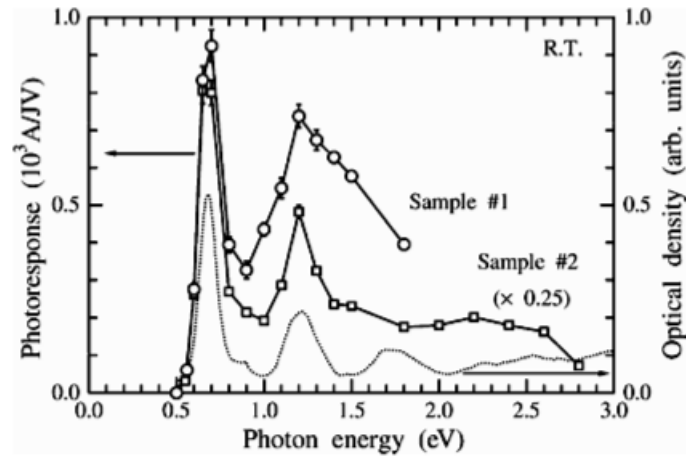


Figure A.10 Spectre de photoconductivité mesuré sur deux films de NTCs à la température de la pièce.[155]

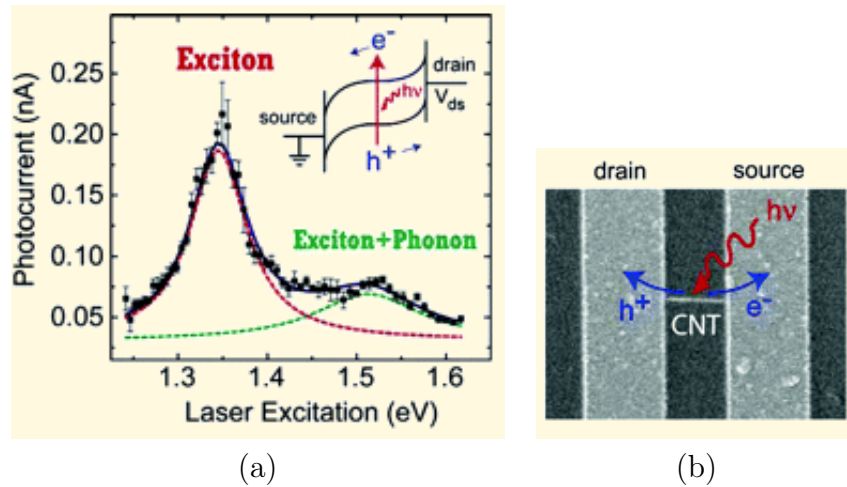


Figure A.11 Spectre de photoconductivité ( $V_{ds} = -1V, V_g = -0.5V$ ) généré par un laser polarisé linéairement selon l'axe du tube. Ce spectre est une moyenne de plusieurs spectres. b) Image MEB du dispositif analysé.[156]

## Photoluminescence

La photoluminescence est une technique complémentaire à la photoconductivité pour sonder les états excitoniques dans les NTCs. Cette technique consiste à obtenir le spectre d'émission suite à l'absorption de photons à une énergie donnée.

La première expérience reportant une valeur quantitative de l'énergie de liaison des excitons dans les NTCs a été réalisée par *F. Wang et al.* en 2005.[5] Cette expérience exploite la spectroscopie d'excitation à deux photons pour sonder l'énergie de liaison des excitons. Comme il a été mentionné dans la section précédente, l'absorption de deux photons peut peupler des niveaux excitoniques optiquement interdits par la spectroscopie à un photon. La figure A.12a illustre le schéma de principe de l'expérience. D'après la figure, lorsque deux photons sont absorbés il est possible de créer un exciton sur le niveau 2p et aussi d'exciter des états dans le continuum dépendamment de l'énergie du photon. Une fois excités, ces excitons relaxent sur le niveau 1s avant d'émettre un photon à l'énergie associée à ce niveau. La figure A.12b présente la carte de l'énergie d'émission pour différentes énergies d'excitation données ( $E_{excitation} = 2E_{laser}$ ). Comme l'énergie d'émission ( $\sim 1.3$  eV) est supérieure à l'énergie du laser utilisé (0.6 à 1 eV), l'excitation est attribuée à l'absorption de deux photons simultanément. Les spectres d'absorption pour différents NTCs sont présentés sur la figure A.12c. À partir de cette figure, la différence d'énergie entre les niveaux 2p et 1s est obtenue par soustraction. Ces valeurs sont respectivement 280, 310 et 300 meV pour les tubes (7,5), (6,5) et (8,3). Finalement, à partir d'un calcul théorique basé sur le modèle hydrogénoïde unidimensionnel dont le potentiel utilisé est un potentiel tronqué de la forme :

$$V(z) = \frac{e^2}{\epsilon(|z| + z_0)} \quad (\text{A.19})$$

où  $z_0 = 0.30d$ . L'énergie du niveau 2p par rapport au continuum obtenue est  $E_{2p} = -120 \text{ meV}$ . À partir de ces valeurs, une énergie de liaison de l'ordre de 400 meV est déduite.

Comme discuté dans la première section de ce travail, le modèle hydrogénoïde unidimensionnel tronqué est un modèle qui permet d'avoir une idée qualitative des niveaux excitoniques dans les NTCs. Une analyse quantitative est fortement risquée étant donné que l'énergie des niveaux dépend fortement du potentiel effectif choisi et que ce potentiel est fortement approximé lors du traitement analytique de l'atome d'hydrogène quasi-1D. À ma connaissance, seuls les calculs *ab initio* peuvent être fiables pour prédire des valeurs quantitatives via une incertitude d'environ 100 meV. Comme la différence d'énergie entre le continuum et le niveau 2p a été obtenue directement du modèle hydrogénoïde et que cette valeur constitue une composante importante de l'énergie de liaison calculée, il est permis de remettre en question la validité de la valeur obtenue de 400 meV. De plus, il n'est pas impossible que l'absorption de deux photons excite un niveau excitonique résonant dans le continuum. En effet, comme

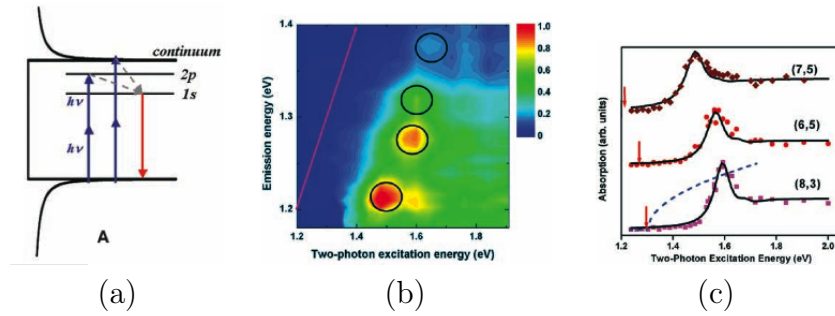


Figure A.12 a) Représentation schématique de la DOS et des niveaux excitoniques accessibles par l'absorption à deux photons b) Carte de photoluminescence obtenue par l'absorption à deux photons c) Spectre d'excitation à deux photons.[5]

l'énergie du continuum n'a pas directement été mesurée par cette expérience, cette possibilité ne peut être écartée.

Une étude très similaire à l'expérience précédente a été publiée peu de temps après par *Maultzsch et al.*[6] Néanmoins, l'analyse quantitative des niveaux d'énergie est appuyée par des calculs *ab initio* basé sur l'approche de E. Molinari. Pour sa part, l'énergie de liaison des excitons est obtenue par l'approche de Molinari et par une approche variationnelle. Les différents calculs donnent une énergie de liaison de 0.5 eV et de 0,42 eV pour les NTCs (6,4) pour le calcul *ab initio* et pour le calcul variationnel respectivement. Bien que ces valeurs soient semblables à celle obtenue par l'expérience précédente, les résultats sont appuyés par des calculs beaucoup plus fiables que précédemment. Cependant, l'approche de Molinari ne fait aucune correction sur la *self-energy* et conséquemment l'énergie du continuum est sous-estimée. Omettre cette correction remet en cause la validité d'une approche quantitative.

Une autre expérience de photoluminescence effectuée par *F. Plentz et al.* reporte un pic d'absorption décalé de 200 meV vers les hautes énergies par rapport au niveau  $E_{11}$ . La carte de l'énergie d'absorption versus l'énergie d'émission ainsi que les spectres de photoluminescence pour différents nanotubes sont reportés sur la figure A.13.

La présence du pic satellite est attribuée à un complexe exciton-phonon. L'interprétation se base sur les calculs effectués par le groupe de *IBM*. [157] Ces calculs montrent que ce type d'état est stable et suffisamment intense pour être observé expérimentalement lorsque les propriétés optiques sont dominées par les effets excitoniques. Comparativement avec l'énergie des niveaux purement excitoniques tels  $E_{11}$  et  $E_{22}$ , l'énergie de ce niveau ne varie que faiblement avec le diamètre du tube. Cette expérience propose donc que les phonons puissent avoir un rôle d'importance à jouer dans les propriétés optiques des NTCs.



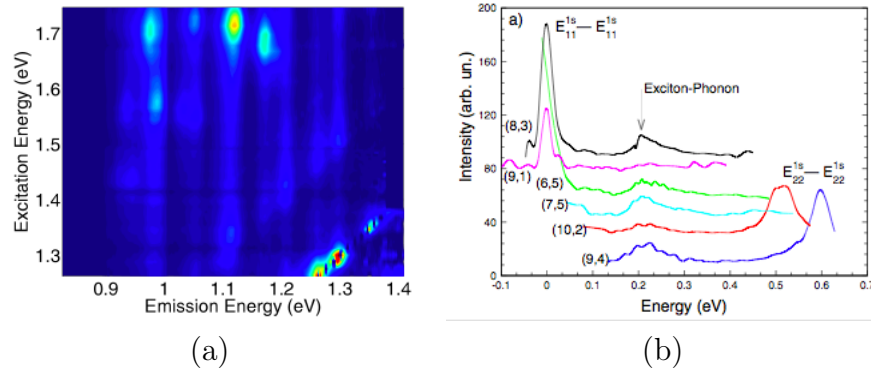


Figure A.13 a) Carte de photoluminescence obtenue à partir d'une suspension de tubes dans le SDS  
b) Profil de photoluminescence pour différents NTC.[158]

## Électroluminescence

Une autre méthode permettant de sonder les niveaux excitoniques est l'électroluminescence. Cette technique de caractérisation consiste à injecter des porteurs dans le tube et de regarder le spectre d'émission de ce dernier. À ce jour, deux groupes ont publié des spectres d'électroluminescence.[58, 100]

La figure A.14 regroupe les différents spectres d'électroluminescence mesurés. Dans les deux cas, on remarque une forte résonance près de 0.6-0.7 eV associée à la transition  $E_{11}$ . Pour les deux expériences, un pic d'émission satellite est visible aux alentours de 1.1 eV. Les travaux de *Chen et al.* associent ce pic d'émission satellite à la transition  $E_{22}$  tandis que dans les travaux de *Marty et al.*, ce pic est associé à des transitions du continuum. Dans les deux cas, l'excitation de ces niveaux de hautes énergies ( $E_{22}$  et continuum) résulte du processus d'annihilation exciton-exciton préposé par *Ma et al.*.

Selon le modèle phénoménologique de *Ma* (voir figure A.9), suite à l'annihilation exciton-exciton, il y a une rapide relaxation vers le niveau  $E_{11}$  et vers le continuum. Les pics d'absorption observés par *Marty et al.* sont associés à la recombinaison radiative de ces deux niveaux respectivement. La faible intensité du pic associé au continuum par rapport à celui du niveau  $E_{11}$  est probablement lié au faible facteur de Sommerfeld qui caractérise les systèmes quasi 1D. D'un autre côté, le faible temps de vie du niveau  $E_{22}$  ( $\sim 100fs$ ) donne lieu à une relaxation très rapide vers les niveaux de plus faible énergie. Il devient alors peu probable d'observer la recombinaison radiative de ce niveau comme suggéré par *Chen et al.*.

## Conclusion

Au terme de cette étude, il ne fait nul doute que les effets excitoniques jouent un rôle de premier plan sur les propriétés optiques des NTC. Néanmoins, aucune théorie complète en

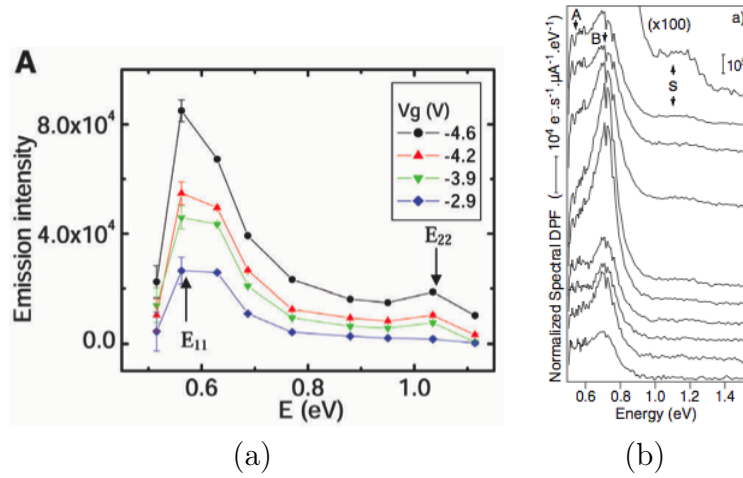


Figure A.14 a) Spectres d'émission infrarouges d'un transistor à base de NTC (CNFET) suspendu à différentes tensions de grille [58] b) Spectre d'émission infrarouge à partir d'un CNFET à différente tension de drain.[100]

accord avec l'ensemble des résultats expérimentaux n'est encore fermement établie, seulement des pistes de réponses sont actuellement disponibles.

Dans un premier temps, la résolution de l'atome d'hydrogène dans un espace unidimensionnel et dans un espace de dimension fractionnaire démontre que les effets excitoniques modifient radicalement les propriétés optiques des semiconducteurs quasi unidimensionnels de façon générale étant donné que les excitons sont fortement liés dans ce type de structure. Néanmoins, l'application de ce modèle aux NTCs est remise en question, car il néglige le couplage entre sous-bandes. Les calculs *ab initio* montrent que ce couplage est important dans les NTCs. Les calculs *ab initio* permettent d'obtenir de façon quantitative les spectres d'absorption seulement pour des nanotubes de très faibles diamètres. Le développement de techniques numériques plus efficaces est souhaité pour obtenir les spectres d'absorption de NTCs plus propices aux expériences.

Bien que l'énergie des niveaux excitoniques et des continuums est sujette à la controverse, il est connu que la grande majorité des niveaux excitoniques dans les nanotubes de carbone sont optiquement inactifs. La présence de ces excitons noirs pourrait expliquer la faible efficacité quantique des NTCs. De plus, le mécanisme d'annihilation exciton-exciton semble jouer un rôle d'importance lorsque la densité d'excitons dans le NTC est élevée. Le modèle empirique développé par *Ma et al.* apparaît être une avenue prometteuse pour expliquer plusieurs résultats expérimentaux.

En ce moment, différentes techniques sont utilisées pour sonder les propriétés optiques des NTCs. Les plus répandues sont la photoluminescence, la photoconductivité, l'électroluminescence et la spectroscopie résolue en temps. Le raffinement de ces techniques, le développement

de nouvelles techniques spectroscopiques de même que la mise en commun des mesures obtenues par différentes techniques sur un même échantillon sont souhaitables pour sonder plus en profondeur les effets excitoniques dans les nanotubes de carbone.

## ANNEXE B

### Injection de spins dans les semi-conducteurs

*Cet annexe est un extrait qui provient intégralement du document rédigé pour l'examen de synthèse oral qui a eu lieu à l'été 2008.*

#### Théorie sur l'injection de spins dans les semi-conducteurs

Un dispositif de base couramment utilisé pour détecter l'injection de spins, appelé *spin-valve*, est constitué d'un semi-conducteur (SC) en contact avec deux électrodes ferromagnétiques (FM) (voir figure B.1a).[143, 144] L'utilisation d'électrodes ferromagnétiques est motivée par le fait que la densité d'états au niveau de Fermi est dépendante du spin pour ce type de matériau. Il en résulte que les électrodes FM ont une conductivité qui diffère pour chacune des populations de spins.

Une première approche pour détecter l'injection de spins dans ce type de dispositifs est par des mesures électriques. Lorsque la longueur de diffusion de spin est supérieure à la longueur du SC, une des électrodes du dispositif agit comme un injecteur de spins dans le SC tandis que l'autre électrode agit comme un détecteur de spins. La résistance du dispositif sera plus faible lorsque la deuxième électrode a une aimantation parallèle à la première que dans le cas où les électrodes ont une aimantation antiparallèle.

La présence de deux électrodes FM est nécessaire pour faire des mesures électriques de magnétorésistance. Le courant traversant un dispositif constitué d'une seule électrode FM pourrait être polarisé, mais aucune variation de résistance du dispositif ne sera mesurée lorsque l'aimantation de l'électrode sera renversée. Dans ce cas, l'injection de spins sera alors indétectable par des mesures de magnétorésistances, mais pourrait, par exemple, être détectable par des mesures optiques. Dans certains types de matériaux, l'injection de spins peut donner lieu à une variation d'intensité ou de polarisation de la lumière émise par électroluminescence.

Dans une première approche, le phénomène de magnétorésistance peut être traité par le modèle des deux courants. Une des hypothèses de ce modèle est qu'il n'y a pas d'interaction entre les spins dans le dispositif (pas de renversement de spin). Ainsi, les courants associés aux deux populations de spins peuvent être analysés séparément. Les circuits équivalents du dispositif pour les deux différentes configurations de l'aimantation sont présentés sur les figures B.1b et B.1c. Les résistances d'une électrode FM pour chacune des populations de spins sont définies de la façon suivante :

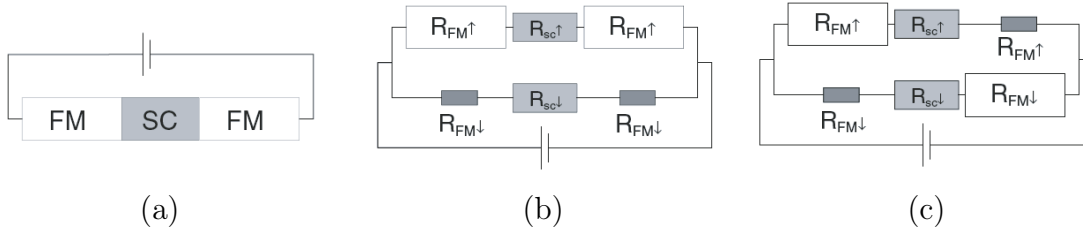


Figure B.1 a) Dispositif en configuration *spin-valve*. Circuits équivalents du dispositif d'après le modèle des deux courants b) en configuration parallèle c) en configuration antiparallèle.[143]

$$R_{fm}^{\uparrow} = \frac{2R_{fm}}{1 - \beta} \quad R_{fm}^{\downarrow} = \frac{2R_{fm}}{1 + \beta} \quad (\text{B.1})$$

où  $\beta$  est la polarisation de spin ( $\beta = \rho^{\uparrow} - \rho^{\downarrow} / \rho^{\uparrow} + \rho^{\downarrow}$ ) avec  $\rho^{\uparrow\downarrow}$  qui représente la densité d'états au niveau de Fermi pour une population de spins donnée dans un FM. Comme on peut le voir sur les circuits équivalents, la résistance du SC est la même pour les deux courants, car un SC se comporte comme une résistance qui ne présente pas de dépendance vis-à-vis du spin des porteurs.

À partir de la figure, on remarque que pour la configuration antiparallèle, les résistances équivalentes des deux canaux sont les mêmes et par conséquent, la polarisation totale du courant est nulle. Cependant, elles diffèrent lorsque l'aimantation des électrodes est parallèle. En calculant la résistance équivalente du circuit, on peut obtenir l'expression de la polarisation du courant total associée à la configuration parallèle :

$$\alpha = \beta \frac{R_{fm}}{R_{sc}} \frac{2}{2 \frac{R_{fm}}{R_{sc}} + (1 - \beta^2)} \quad (\text{B.2})$$

et l'expression de la différence de résistance relative entre les deux configurations (magnétorésistance) :

$$\frac{\Delta R}{R_{par}} = \frac{\beta^2}{1 - \beta^2} \frac{R_{fm}^2}{R_{sc}^2} \frac{4}{4 \frac{R_{fm}^2}{R_{sc}^2} + 2 \frac{R_{fm}}{R_{sc}} + (1 - \beta^2)} \quad (\text{B.3})$$

On constate que la polarisation totale du courant dépend de la polarisation du FM ( $\beta$ ) ainsi que du rapport des résistances entre le FM et le SC ( $R_{fm}/R_{sc}$ ). Dans le cas où les électrodes FM sont constituées d'un semiconducteur magnétique dilué, on a  $R_{fm}/R_{sc} \rightarrow 1$ , ce qui permet d'obtenir une injection de spins significative. Néanmoins, la température de Curie de ce type de matériau est actuellement bien en dessous de 300K.

Pour un dispositif constitué d'électrodes FM métalliques et d'un SC en régime diffusif, le rapport  $R_{fm}/R_{sc}$  a une valeur typique de  $10^{-4}$ , ce qui limite énormément la polarisation

du courant pour des polarisations de spins typiques associées aux FM soit  $\beta \approx 60 - 70\%$ . Par ailleurs, la magnétorésistance, qui est la valeur mesurable expérimentalement, varie en fonction de  $(R_{fm}/R_{sc})^2$  ce qui rend pratiquement indétectable l'injection de spins. D'après ce modèle, on peut conclure que l'injection de spins dans les SC est très faible pour le dispositif considéré (sauf pour des électrodes telles que  $\beta \rightarrow 0$ ) dû à la grande différence de conductivité (ou de résistance) entre le FM (métal) et le SC pour la plupart des métaux FM. Ce modèle simple permet donc de mettre en évidence la principale difficulté liée à l'injection de spins dans les SC à partir d'électrodes métalliques.

La seule façon d'injecter significativement des spins dans des SC à partir d'électrodes ferromagnétiques métalliques est d'introduire une grande résistance dépendante du spin aux interfaces. Ceci nous amène à discuter de l'ajout d'une barrière tunnel aux interfaces FM/SC. Il est possible de démontrer que la probabilité de transmission à travers ce type de barrières dépend de la densité d'états des deux côtés de la barrière. Comme la densité d'états dans un FM est dépendante du spin, une barrière tunnel se trouve à être une résistance dépendante du spin. Ainsi, on peut définir les résistances tunnel de la façon suivante :

$$R_T^\uparrow = \frac{2R_T}{1-\delta} \quad R_T^\downarrow = \frac{2R_T}{1+\delta} \quad (\text{B.4})$$

où  $\delta$  est l'asymétrie de spin de la barrière. Physiquement, si on applique une différence de potentiel sur un dispositif possédant une barrière tunnel sur chaque interface, la chute de potentiel se fera principalement à travers les barrières plutôt que dans le FM étant donné que  $R_T \gg R_{fm}$ . Ainsi, on peut modifier le modèle précédent et obtenir la polarisation du courant suivante :

$$\alpha = \delta \frac{R_T}{R_{sc}} \frac{2}{2 \frac{R_T}{R_{sc}} + (1 - \delta^2)} \quad (\text{B.5})$$

L'expression pour la magnétorésistance devient :

$$\frac{\Delta R}{R_{par}} = \frac{\delta^2}{1 - \delta^2} \frac{R_T^2}{R_{sc}^2} \frac{4}{4 \frac{R_T^2}{R_{sc}^2} + 2 \frac{R_T}{R_{sc}} + (1 - \delta^2)} \quad (\text{B.6})$$

Comme la résistance du SC est faible comparativement à une résistance tunnel typique, on obtient un courant tel que  $\alpha \rightarrow \delta$ . On peut donc conclure que la présence d'une double barrière tunnel pourrait s'avérer très bénéfique pour l'injection de spins. Différents types de barrières tunnel sont possibles telles une mince couche d'oxyde aux interfaces ou encore une barrière Schottky qui se forme naturellement pour certaines jonctions métal/SC.

L'existence d'une barrière tunnel aux contacts est une condition nécessaire, mais pas suffisante pour réaliser une injection de spins significative dans les SC. La seconde condition qui doit être respectée est que le temps de parcours des électrons dans le SC doit être inférieur

au temps de vie du spin. La présence de barrière Schottky dans les CNFETs pourrait s'avérer utile pour contourner le problème d'injection de spins dans les semi-conducteurs à partir d'électrodes métalliques.

## Travaux sur l'injection de spins dans les nanotubes de carbone

Quelques groupes ont fait des mesures de magnétorésistance sur les NTCs au cours des dernières années. La figure B.2 résume les différents résultats obtenus.[159–168]

Dans tous les travaux répertoriés à ce jour, l'injection de spins dans les NTCs est sondée par des mesures électriques, aucune publication ne reporte une détection optique. À la lumière de ces résultats, on constate une grande diversité dans les résultats publiés. En effet, l'intensité et le signe de la magnétorésistance mesurés varient beaucoup d'un groupe à l'autre. La température à laquelle la magnétorésistance s'estompe semble aussi fluctuer dépendamment des travaux. Enfin, aucune expérience ne fait mention d'un contrôle judicieux des barrières Schottky aux contacts pour optimiser l'injection de spins dans les NTCs semi-conducteurs.

Auteurs	NTC	métaux	$L_{\text{canal}}$	$R_{\text{max}}$	$\Delta R/R_{\text{max}}$	$T (\Delta R/R=0)$
K. Tsukagoshi <i>et al.</i> (1999)	MWNTs (d=10-40 nm)	film cobalt	250 nm	$\sim 250\text{k}\Omega$	9% (T=4.2K)	20 K
D. Orgassa <i>et al.</i> (2001)	MWNT	NiFe, Co	1 $\mu\text{m}$	$\sim 100\text{k}\Omega$	2.2% (T=17K)	-
B. Zhao <i>et al.</i> (2002)	MWNT (d=40 nm)	Co	200 nm	$\sim 500\text{k}\Omega$	-36% (4.2 K)	-
J.-R. Kim <i>et al.</i> (2002)	SWNT (d=3nm)	Co	400 nm	$\sim \text{M}\Omega$	2.6 à 3.4% (T=0.2-8.2K)	-
S. Chakraborty <i>et al.</i> (2003)	MWNT (d=20nm) MWNT (d=20nm)	Co Co	200 nm 200 nm	$\sim \text{M}\Omega$ $\sim 200\text{k}\Omega$	2.5% (T=4.2K) 9% (T=4.2K)	$\sim 40\text{K}$ >50K
S. Sahoo <i>et al.</i> (2005)	MWNT SWNT	$\text{Pd}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$ $\text{Pd}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}$	400 nm 500 nm	$\sim 50\text{k}\Omega$ $\sim 180\text{k}\Omega$	-5% à +6% (T=1.85K) -7% à +17% (T=1.85K)	- -
A. Jensen <i>et al.</i> (2005)	SWNT met SWNT met	Fe (Ga,Mn)As	450 nm 450 nm	$\sim \text{M}\Omega$ $\sim \text{M}\Omega$	-150% à 100% (T=350 mK) -150% à 60% (T=350 mK)	>20K 10K
N. Tombros <i>et al.</i> (2006)	SWNT (d=3.4nm)	Co	150 nm	$\sim 20\text{k}\Omega$	6% (T=4.2K)	-
B. Nagabhiravaet <i>et al.</i> (2006)	SWNT (d=1-2 nm)	Ni	10 nm	$\sim \text{M}\Omega$	-10% à +15% (4.2K)	-
L. E. Hueso <i>et al.</i> (2007)	MWNT	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	1.5 $\mu\text{m}$	$\sim 10\text{-}100\text{M}\Omega$	61% (T=5K)	>120K

Figure B.2 a) Résumé des différents travaux sur l'injection de spins dans les NTCs.

## Fabrication de CNFETs monodomaines

La fabrication de CNFETs par lithographie e-beam a été réalisée par A. Stein, un collaborateur du Brookhaven National Laboratory, NY. Une image AFM et MFM (Microscopie à Force Magnétique) de ces dispositifs est présentée sur la figure B.3a. Ce dispositif est constitué de quatre électrodes ayant deux géométries différentes ( $0,4 \times 4 \mu\text{m}^2$  et  $0,2 \times 12 \mu\text{m}^2$ ). D'après les travaux de Jedema *et al.*, il est attendu que ces électrodes soient monodomaines et que l'aimantation s'inverse à des champs magnétiques externes appliqués de 19 mT et 25mT respectivement à la température de la pièce.[169] La présence de zones sombres et claires aux extrémités des électrodes sur l'image MFM confirme que les deux géométries d'électrodes

sont monodomaines. Ce dispositif serait donc adapté pour faire des mesures d'injection de spins.

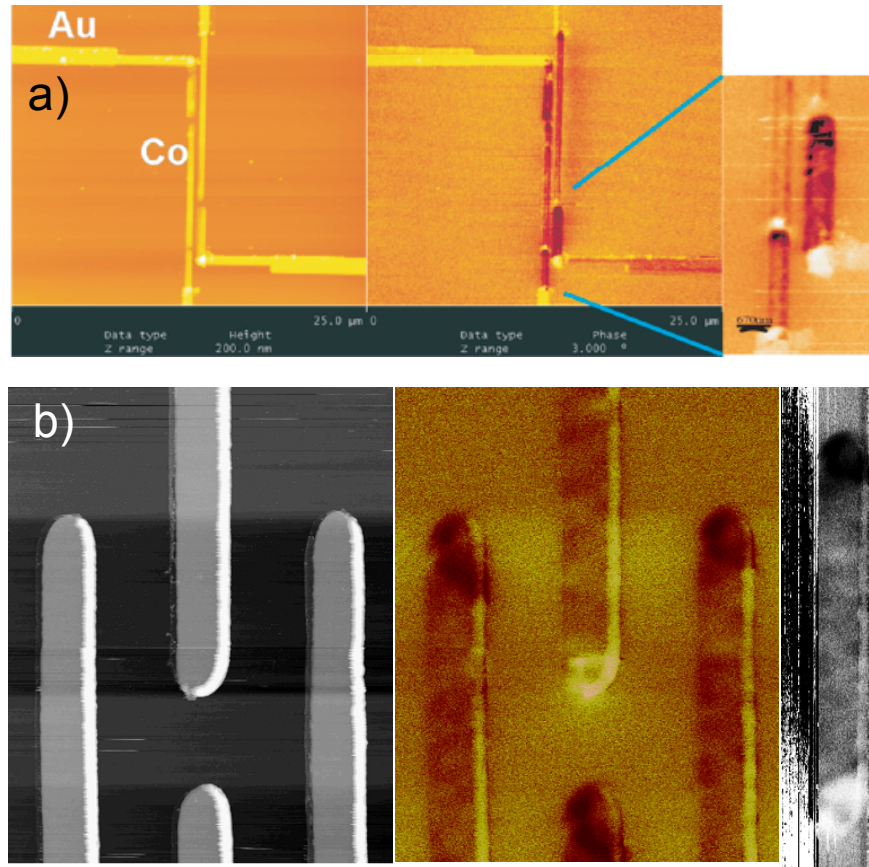


Figure B.3 Images par microscopie à force atomique (gauche) et par microscopie à force magnétique (droite) de CNFETs avec des électrodes de cobalt monodomaines fait par (a) lithographie électronique. Dimensions des électrodes :  $0.2 \times 12 \mu\text{m}$ ,  $0.4 \times 4 \mu\text{m}$  et (b) lithographie optique. Dimensions des électrodes :  $1 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ .

Cependant, l'absence d'équipement de lithographie par faisceau d'électrons dans nos laboratoires nous a amenés à explorer la fabrication d'échantillons par lithographie optique plutôt que par faisceau d'électrons. Dans ce contexte, nous avons conçu un masque optique avec différentes dimensions d'électrodes dans le but de vérifier s'il était possible d'obtenir des électrodes monodomaines avec ce type de lithographie et dans l'affirmative, de déterminer les dimensions optimales pour avoir des CNFETs monodomaines. La figure B.3b présente une image MFM d'électrodes de cobalt que nous avons réalisées dans nos laboratoires à partir de ce masque optique. Cette image démontre qu'il est effectivement possible de fabriquer des CNFETs avec des électrodes monodomaines par lithographie optique. Une étude plus complète sur l'ensemble des géométries présentes sur le masque devra être réalisée pour dé-



terminer les dimensions optimales et s'assurer que ces électrodes aient des champs coercitifs significativement différents. Par contre, ces résultats préliminaires laissent présager qu'il ne devrait pas y avoir d'obstacles majeurs au niveau de la fabrication de CNFETs et de NNFETs avec des électrodes monodomaines fabriquées par lithographie optique.

Pour détecter l'injection de spins dans les CNFETs et les NNFETs par électroluminescence, un champ magnétique externe variable est nécessaire pour inverser l'aimantation des électrodes. Actuellement, toutes les mesures d'EL étaient réalisées sans champ magnétique. La stratégie envisagée est l'introduction d'une bobine de Helmholtz permettant d'appliquer un champ magnétique parallèlement à la surface de l'échantillon. Il faudra un champ de l'ordre de quelques dizaines de mT pour inverser le domaine des électrodes de la figure B.3b.