

Université de Montréal

# **Étude de films de nanotubes de carbone dans le domaine de fréquences térahertz : propriété antiréfléchissante**

par

Maria Dekermenjian

Département de physique

Faculté des arts et de sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de maîtrise  
en physique

septembre 2011

© Maria Dekermenjian, 2011



Université de Montréal  
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Ce mémoire intitulé :

Étude de films de carbone dans le domaine de fréquences térahertz : propriété  
antiréfléchissante.

Présenté par :  
Maria Dekermenjian

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Richard Leonelli, président-rapporteur  
Richard Martel, directeur de recherche  
Carlos Silva, co-directeur de recherche  
Sjoerd Roorda, membre du jury



## Résumé

Le présent projet de maîtrise a pour but d'étudier les interactions optiques des films de nanotubes de carbone (FNTCs) avec les ondes THz. Des expériences d'absorption térahertz faites par spectroscopie THz dans le domaine temporel ont été entreprises sur les films dont l'épaisseur varie. Les films d'épaisseurs allant de 14 à 145 nm, sont des couches minces de nanotubes de carbone (NTCs) empilés les uns sur les autres et sont déposés sur substrats (GaAs et silicium). Une caractérisation comparative des épaisseurs des films est entreprise dans un premier temps par AFM et par ellipsométrie spectroscopique. À cause de la rugosité de la surface et de porosité des films qui compliquent les interactions de la lumière avec les films, les épaisseurs déterminées par AFM sont gardées au détriment de celles d'ellipsométrie. La relation entre les épaisseurs mesurées par AFM en fonction des épaisseurs nominales s'est révélée linéaire. Les couleurs des FNTC sont aussi caractérisées en fonction de leurs épaisseurs. L'expérience d'absorption THz sur les films consiste à enregistrer la transmission d'une impulsion THz à large bande à travers les échantillons. Sur les spectres, on détecte aussi l'impulsion de réflexion, l'écho de réflexion de l'impulsion principale THz à l'intérieur du substrat séparé par un délai temporel. La diminution du pic de l'impulsion principale THz en fonction de l'épaisseur est non linéaire et atteint une saturation pour les films les plus épais. Ce résultat est en lien direct avec les mesures quatre pointes de conductivité dc des films où l'inverse de la résistivité de feuille sature à partir des mêmes épaisseurs de film. L'écho de réflexion de l'impulsion principale à l'intérieur du substrat perd de l'amplitude plus rapidement en fonction de l'épaisseur à cause de près de deux passages supplémentaires de l'impulsion dans le film au moment de la réflexion. Finalement, une disparition de l'impulsion de réflexion à une épaisseur particulière de film (100 nm pour le GaAs et 60 nm pour le Si) démontre les propriétés antiréfléchissantes des FNTCs.

Mots-clés : nanotube de carbone ; AFM ; filtration sous vide ; spectroscopie térahertz ; domaine temporel ; antiréflexion ; absorption, coefficient de Fresnel, impédance optique.



## Abstract

In the present masters project, the goal is to study the optical interactions of carbon nanotube films (CNTFs) with terahertz (THz) waves. The THz absorption experiments made by time domain THz spectroscopy have been undertaken on thickness-variable films. CNTFs, which have their thicknesses range from 14 to 145 nm, are thin CNT layers that are piled one on another are deposited on a substrate (GaAs or silicon). First, a comparative characterization of film thicknesses is undertaken with AFM and with spectroscopic ellipsometry. Because of surface rugosity and film porosity which has the effect of complexifying the interaction of light with the films, AFM thicknesses are held for the rest of the analysis instead of those determined with ellipsometry. AFM measured thicknesses scale linearly with respect to nominal thicknesses that are proportional to the CNT density. CNTFs' colors reveal to be correlated with their thicknesses. THz absorption experiments consist of taking the transmission spectrum of a broad band THz pulse through the samples. On the spectra, we also detect the reflection pulse, which is the echo of the main THz pulse inside the substrate separated by a time delay. The decrease of the main THz pulse with respect to the film thickness is non linear and reaches a saturation plateau for the thickest films. This finding is in direct relationship with four-point probe sheet conductivity measurements made on the films where a saturation is also observed from the same thicknesses. The reflection pulse loses amplitude more rapidly as the film thickness increases because of two additional wave passages in the film during reflection. Lastly, a quenching of the reflection pulse which is observed at a particular film thickness (100 nm for GaAs and 60 nm for silicon) demonstrates antireflection properties for the CNTFs.

Key words: carbon nanotube, AFM, vacuum filtration, time domain terahertz spectroscopy, antireflection, Fresnel coefficient, optical impedance.



# Table des matières

Chapitre 1 Introduction, théorie et revue de littérature .....	1
1.1. Introduction et objectif général .....	1
1.2. Nanotubes de carbone .....	2
1.2.2 États électroniques de NTCs individuels .....	5
1.2.3 NTCs en configuration de films.....	6
1.3. Propriétés optiques des films de NTCs .....	6
1.3.1 Les NTCs dans l'infrarouge lointain .....	7
1.3.1.1 L'infrarouge lointain - définition.....	7
1.3.1.2 Le cas des nanotubes de carbone et les transitions THz.....	9
1.4. Bases théoriques de l'interaction lumière-matière .....	10
1.4.1 Formalisme de Drude.....	10
1.4.2 Modèle de Maxwell-Garnett.....	16
1.5. Absorption des NTCs dans les THz : revue de littérature .....	17
1.5.1 Hypothèse des porteurs libres (dopage).....	19
1.5.2 Hypothèse basée sur les NTCs à petit gap.....	20
1.5.3 Hypothèse de l'interaction dans un fagot .....	20
1.5.4 Hypothèse des phonons .....	21
1.5.5 Hypothèse des défauts et impuretés.....	22
1.5.6 Influence de la géométrie et de l'orientation .....	23
1.5.7 Densité de films .....	24
1.5.8 Résonance plasmon.....	25
1.6. En bref .....	26
1.7. Objectifs et structure du mémoire .....	26
2 Chapitre 2 Fabrication de films de nanotubes de carbone sur substrat et leur caractérisation .....	29
2.1 Introduction .....	29
2.2 Principes de fonctionnement .....	29
2.2.1 AFM .....	29
2.2.2 Ellipsométrie spectroscopique .....	33
2.3 Partie expérimentale .....	37

2.3.1	Source des NTCs.....	37
2.3.2	Purification des NTCs.....	37
2.3.3	Calibration grossière de la solution.....	38
2.3.4	Filtration des films.....	39
2.3.5	Nettoyage du substrat.....	41
2.3.6	Dépôt des films.....	41
2.3.7	Caractérisation.....	42
2.4	Résultats.....	45
2.4.1	Mise en forme.....	45
2.4.2	Mesures par AFM et par ellipsométrie.....	48
2.4.3	Couleur apparente des films de NTCs.....	51
2.5	Conclusion.....	54
3	Chapitre 3 Démonstration des propriétés anti-réfléchissantes des films de nanotubes de carbone par spectroscopie THz dans le domaine temporel.....	55
3.1	Introduction.....	55
3.2	Principes de la spectroscopie térahertz dans le domaine temporel.....	55
3.2.1	Généralités.....	55
3.2.2	Description du montage.....	57
3.2.3	Génération de l'impulsion THz.....	58
3.2.4	Couplage avec l'air.....	59
3.2.5	Détection électro-optique.....	60
3.2.6	Échantillonnage dans le temps.....	61
3.2.7	Limitations et résolution.....	63
3.3	Théorie : passage d'une onde d'un milieu 1 $\rightarrow$ 2.....	64
3.3.1	Transmission et réflexion.....	64
3.3.2	Loi de Beer-Lambert.....	66
3.3.3	Accord d'impédance.....	67
3.3.4	Suppression de la réflexion.....	68
3.4	Partie expérimentale.....	72
3.5	Résultats.....	72
3.5.3	Spectres d'absorption.....	72
3.6	Discussion.....	78

3.6.1	Rapports des transmissions et des réflexions .....	78
3.6.1.1	Décroissance et saturation des rapports .....	80
3.6.1.2	Pente abrupte des rapports de réflexion .....	83
3.6.2	Coefficient d'atténuation selon Drude .....	84
3.6	Applications : couche antireflet.....	88
3.7	Conclusion et applications.....	91
	Conclusion générale .....	92
	Bibliographie.....	95



## Liste des figures

Figure 1- 1 Réseau déroulé du nanotube. La circonférence est suivant le vecteur de chiralité $C_h$ en superposant les points O et A et B et B' .	2
Figure 1- 2 a) Vecteurs du réseau direct du graphène ; b) vecteurs du réseau réciproque du graphène. Points de symétrie $\Gamma$ , K et M. c) Structure de bande calculée par la méthode de <i>tight-binding</i> du graphite dans la zone de Brillouin. En retrait, la relation de dispersion en énergie est tracée pour les points de symétrie. Tiré de <i>Physical Properties of Carbon Nanotubes</i> , Saito R., Dresselhaus G., M. S. Dresselhaus, droits d'auteurs (1998) Imperial College Press.	3
Figure 1- 3 Les NTCs représentés par leur chiralité. Les cercles blancs sont les nanotubes métalliques tandis que les cercles noirs sont les semi-conducteurs. Tiré de <i>Physical Properties of Carbon Nanotubes</i> , Saito R., Dresselhaus G., M. S. Dresselhaus, droits d'auteurs (1998) Imperial College Press.	4
Figure 1- 4 Densité d'états calculée pour des nanotubes a) semi-conducteurs et b) métalliques. Les pics sont les singularités de van Hove.	5
Figure 1- 5 a) Spectre d'absorption dans le lointain infrarouge d'un film de NTCs synthétisés par ablation laser intégré dans une matrice de polyéthylène ; b) spectre d'absorption dans le visible/proche infrarouge d'une solution aqueuse de NTCs synthétisés par ablation laser (diamètres 1,1 à 1,4 nm).	7
Figure 1-6 Partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence. $\omega_j$ est la fréquence sur laquelle est centré le pic de la partie imaginaire.	13
Figure 1- 7 a) Constante diélectrique réelle et b) réflectivité d'un matériau métallique en fonction de la fréquence.	15
Figure 1- 8 Conductivité réelle théorique de a) Drude et de b) Lorentz en fonction de la fréquence.	16
Figure 1- 9 a) Données expérimentales et ajustements théoriques de la réflectance d'un film de NTC à température ambiante ; b) Partie réelle de la constante diélectrique et c) conductivité réelle obtenues par transformations de Kramers-Kronig de la mesure en (a) pour des températures de 7.8 et 298 K. Tirés de [11]. Réimprimé avec la permission de Ugawa, A., A.G. Rinzler, and D.B. Tanner, <i>Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes</i> . <i>Physical Review B</i> , <b>60</b> (1999), p. R11305-R11308. Droits d'auteur (1999) American Physical Society.	18

- Figure 1- 10 a) Spectre d'un film de NTCs purifiées au  $\text{HNO}_3$  (courbe avant recuit) et après recuit. En retrait, le pic de singularité  $S_{11}$  est agrandi pour mieux montrer le décalage ; b) diagramme de la densité d'états d'un nanotube 1) non dopé et 2) dopé p. Réimprimé avec la permission de Applied Physics Letters, **80**, Jeon T.-I. et al., *Terahertz conductivity of anisotropic single walled carbon nanotube films*, p.3403-3405, droits d'auteurs (2002), American Institute of Physics. ....20
- Figure 1- 11 a) Dessin en perspective d'un nanofil composé de NTCs de chiralité (10,10) disposés en arrangement hexagonal ; b) calculs de densité d'états pour le nanofil en (a). On impose l'énergie zéro au niveau de Fermi. Réimprimés avec la permission de Macmillan Publishers Ltd : [http://www.nature.com] Delaney, P., et al., *Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes*, Nature, **391** (1998), p.466-468. Droits d'auteur (1998). ....21
- Figure 1- 12 Spectre d'absorption infrarouge pour deux échantillons de NTCs alignés et déposés aléatoirement par une voie aérosol. Droits d'auteur (2006) Wiley. Utilisé avec la permission de Akima, N. et al., *Strong Anisotropy in the Far-Infrared Absorption Spectra of Stretch-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes*. Advanced Materials, **18**, p. 1166-1169, John Wiley and Sons. ....22
- Figure 1- 13 Spectre d'absorption polarisé de NTCs alignés sur substrat de silicium. Les deux courbes sont des mesures où la polarisation de la lumière est parallèle et perpendiculaire au sens d'alignement des nanotubes. Droits d'auteur (2006) Wiley. Utilisé avec la permission de Akima, N. et al., *Strong Anisotropy in the Far-Infrared Absorption Spectra of Stretch-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes*. Advanced Materials, **18**, p. 1166-1169, John Wiley and Sons. ....23
- Figure 1- 14 Coefficient d'absorption déterminée par STHz DT d'échantillons de NTCs avant et après purification. Les orientations parallèle,  $45^\circ$  et perpendiculaire réfèrent à l'orientation de l'impulsion THz par rapport à l'alignement des NTCs. Réimprimé avec la permission de Applied Physics Letters, **80**, Jeon T.-I. et al., *Terahertz conductivity of anisotropic single walled carbon nanotube films*, p.3403-3405, droits d'auteurs (2002), American Institute of Physics. ....24
- Figure 1- 15 Conductivité réelle de MG tracée en comparaison de celle de Drude. L'élargissement de la bande de MG est le double de celui de Drude. Réimprimé de Solid State Communications, **99**, Bommeli, F. et al., *Evidence of anisotropic metallic behaviour in the optical properties of carbon nanotubes*, p.513-517, droits d'auteurs (1996), avec la permission de Elsevier. ....25
- Figure 2-1 a) Dessin des composantes du système de détection de l'AFM ; b) schéma du principe de fonctionnement de l'AFM. (b) tiré de [34]. ....30

Figure 2-2 Potentiel d'interaction du bout de la pointe avec la surface.....	32
Figure 2-3 a) Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie spectroscopique ; b) 1) champ électrique polarisée linéairement ; 2) champ électrique polarisée elliptiquement ; c) ondes réfléchies dans une couche mince déposée sur substrat. Adapté de [36].....	35
Figure 2- 4 a) Montage utilisé pour la filtration des NTCs 1) Erlenmeyer 2) bouchon de verre poreux 3) papier filtre en cellulose 4) bécher contenant la solution ; b) schéma du montage.....	40
Figure 2- 5 a) Image AFM de la bordure d'un film. La zone uniforme foncée est le substrat ; b) Distribution en histogramme de l'image en a ; c) profil de l'image en (a). ....	43
Figure 2- 6 Illustration du système utilisé pour la modélisation en vue de déterminer l'épaisseur de la couche de NTCs par ellipsométrie .....	45
Figure 2- 7 Absorbance dans le visible/proche infrarouge des échantillons de GaAs nommée par leur épaisseur nominale.....	46
Figure 2-8 a) Image par microscopie optique de l'apparence d'un film ; b) image AFM de la topographie d'un film ; c) représentation 3 D d'une image AFM d'une marche créée par le film sur le substrat de GaAs.....	47
Figure 2-9 Épaisseurs mesurées sur des substrats de GaAs par ellipsométrie et microscopie de force atomique (AFM) en fonction des épaisseurs nominales. AFM, ellipso et nominal désignent les épaisseurs par AFM, par ellipsométrie et nominale. Les barres verticales sont des barres d'incertitude. Toutes les mesures sont en nm. Le symbole r est le coefficient de corrélation linéaire. ....	48
Figure 2-10 Couleurs de chaque film de NTCs déposé sur du GaAs (il y a présence d'oxyde natif d'environ 5 nm) avec la valeur de l'épaisseur respective.....	52
Figure 3- 1 a) Champ électrique $E(t)$ d'une impulsion THz généré par un STHz DT dans le domaine temporel ; b) transformée de Fourier de $E(t)$ .....	56
Figure 3- 2 Montage typique de STHz DT avec génération par émetteur photoconducteur et détection électro-optique par cristal ZnTe. Inspiré de [17]......	58
Figure 3- 3 a) Schéma d'un émetteur photoconducteur THz ; b) lentille hyper hémisphérique installée sur l'émetteur. La double flèche indique le sens du courant transitoire. La figure b) est adaptée de [45]. ....	59

Figure 3- 4 a), b) et c) décrivent l'échantillonnage du champ électrique dans le temps à différents moments ( $t_A$ ,  $t_B$  et  $t_C$ ) entre l'arrivée de l'impulsion THz et de la sonde. Inspiré de [17]. .....62

Figure 3- 5 Schémas de la transmission (a) et de la réflexion (b) d'une onde dans un échantillon formé d'un film mince sur un substrat. ....65

Figure 3- 6 Schéma du parcours d'une onde subissant des allers-retours Fabry-Pérot dans la couche anti-reflet (AR). Les rayons sont dessinés non superposés afin de mieux voir leur parcours. Les dimensions de la couche et du substrat ne sont pas à l'échelle. ....69

Figure 3- 7 Schéma du 1) faisceau principal THz qui traverse l'échantillon directement vers le détecteur ; 2) faisceau de réflexion Fabry-Pérot à travers le substrat ; 3) faisceau du détecteur à travers le cristal de ZnTe. Les flèches en pointillés illustrent la partie du signal qui retourne vers la source et qui est transmise à travers l'interface, généralement, elle est de plus faible amplitude et n'est évidemment pas détectée. ....73

Figure 3- 8 Spectre d'absorption THz des échantillons GaAs d'épaisseurs allant de (a) 14 à 81 nm, (c'est-à-dire GaAs14nm à GaAs81nm), (b) 81 à 145 nm (c'est-à-dire GaAs81nm à GaAs145nm) et (c) 24 nm à 81 nm (c'est-à-dire Si24nm à Si119nm). ....74

Figure 3- 9 Agrandissement des spectres d'absorption THz : impulsions principales THz des deux parties des échantillons de GaAs ((a) et (c)) et des échantillons de silicium (e) et impulsions de réflexion des deux parties des échantillons de GaAs ((b) et (d)) et des échantillons de silicium (f). ....77

Figure 3- 10 Rapports des transmissions et facteur  $r_{32}\bar{A}_2/r_{31}$  pour les échantillons de (a) GaAs et de (b) silicium. Les droites sont des ajustements linéaires dans le régime décroissant seulement. Pour (a), la pente de la droite tracée pour les rapports de transmission est de  $(-0,0030 \pm 0,0005) \text{ nm}^{-1}$  et celle tracée pour le facteur  $r_{32}\bar{A}_2/r_{31}$  est de  $(0,0085 \pm 0,0008) \text{ nm}^{-1}$ . Pour (b), la pente de la droite tracée pour les rapports de transmission est de  $(-0,0061 \pm 0,0001) \text{ nm}^{-1}$  et celle tracée pour le facteur  $r_{32}\bar{A}_2/r_{31}$  est de  $(-0,0163 \pm 0,0008) \text{ nm}^{-1}$ . ....79

Figure 3- 11 L'inverse de la résistivité de feuille en fonction de l'épaisseur pour les échantillons de (a) GaAs et de (b) silicium. Les lignes en pointillés ne sont pas un ajustement de fonction mais seulement une aide visuelle pour illustrer la tendance de la courbe. ....82

Figure 3- 12 Coefficient d'atténuation calculé en fonction de la fréquence pour les échantillons de (a) GaAs et de (b) silicium. Toutes les courbes ont été lissées. ....87

## Liste des tableaux

Tableau 1- 1 Zones limites des différents domaines du spectre électromagnétique .....	8
Tableau 2-1 Absorbances optiques du spectre de calibration pour un parcours optique de 1cm, aperture du spectromètre a un diamètre de 1,5mm .....	39
Tableau 2- 2 Épaisseurs et rugosités mesurées par AFM pour les échantillons sur substrat de silicium .....	50
Tableau 2-3 Codes des couleurs RGB pour chaque épaisseur de film des échantillons de GaAs.....	53
Tableau 2- 4 Couleurs de l'oxyde de silicium en fonction de son épaisseur [43] .....	54



## Liste des abbréviations

$\varepsilon$	permittivité d'un matériau
$\dot{x}, \ddot{x}$	première, deuxième dérivée temporelle de x.
$\varepsilon_0$	Constante de permittivité du vide $8.85 \times 10^{-12} \text{ A s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
°	degré
°C	degré Celsius
$\mu\text{m}$	micromètre
Å	Angström ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ )
AFM	microscopie à force atomique (de l'anglais <i>atomic force microscopy</i> )
AR	anti-reflet
c	Vitesse de la lumière $3 \times 10^8 \text{ m/s}$
$\text{cm}^{-1}$	longueur d'onde réciproque (unité de nombre d'onde k)
dc	courant continu
DCB	dichlorobenzène
DL	Drude-Lorentz
DOS	densité des états (de l'angl. <i>density of states</i> )
<b>E</b>	champ électrique
eV	electron volt
fs	femtoseconde
GaAs	arséniure de gallium
$\hbar$	constante de Planck réduite ( $\hbar = h/2\pi$ , où $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J.s}$ )
H <sub>2</sub> O	eau
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	peroxyde d'hydrogène
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	acide sulfurique
HCl	acide chlorhydrique

HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
$i$	$\sqrt{-1}$
Im( $\tilde{\epsilon}$ )	Imaginaire réelle de la constante diélectrique complexe
IPA	isopropanol
K	Kelvin
Log	logarithme
meV	millielectron volt
MG	Maxwell-Garnett
mg	milligramme
MHz	mégahertz
min	minute
mL	millilitre
MSE	erreur moyenne au carré (de l'anglais <i>mean square error</i> )
mW	milliwatt
Nd : YAG	neodymium-doped yttrium aluminium garnet; Nd:Y <sub>3</sub> A <sub>15</sub> O <sub>12</sub>
nm	nanomètre
NTC	nanotube de carbone
O.D.	densité optique (de l'angl. <i>optical density</i> )
ps	picoseconde
PTFE	polytetrafluoroéthylène
Re( $\tilde{\epsilon}$ )	Partie réelle de la constante diélectrique complexe
rpm	rotation par minute
s	seconde
STHz DT	spectroscopie THz dans le domaine temporel
THz	téraherz
$\omega$	fréquence angulaire





À Sarkis Dekermenjian,  
Arouciak Sonbouljian,  
et Asbed et Bedig Dekermenjian  
et à la tribu prospérité de l'ÉÉPH



## Remerciements

Je voudrais tout d'abord rendre grâces à Dieu le Père Tout Puissant, le Seigneur Jésus-Christ et le Saint-Esprit pour la grâce qu'Il m'a fait de sauver mon projet de maîtrise et de le faire resplendir. Sans l'aide de Dieu, je n'aurais jamais pu finir ce projet et ce mémoire. Je voudrais aussi remercier mes frères et sœurs de la tribu prospérité de l'Église Évangélique du Plein Héritage (ÉÉPH), les membres de l'ÉÉPH, et le pasteur Aïssi. Je voudrais remercier le Groupe Chrétien Mahanaïm qui a changé ma vie.

Je voudrais remercier aussi mes parents pour leur soutien, leur compréhension et leur patience pendant la durée de mes études et particulièrement de ma maîtrise. Je ne pourrais jamais assez reconnaître leur rôle dans mes études. Je voudrais remercier chaleureusement mes directeurs de recherche Richard Martel et Carlos Silva. Comme j'ai surtout travaillé dans le groupe de Richard, je veux souligner que Richard m'a beaucoup soutenue moralement dans les moments difficiles et critiques et professionnellement et dont sans l'expertise et l'aide précieuse je n'aurais pas achevé mon mémoire. Je veux donc le remercier pour sa patience envers moi.

Je voudrais remercier Khalid Laaziri pour son soutien moral et professionnel, sa bonne humeur et sa bonté envers moi. Un gros merci à Jean-François Allard et Denis Morris, nos collaborateurs de l'Université de Sherbrooke. Je voudrais remercier François Lapointe, Per Löthman, Benoît Cardin St-Antoine, Philippe Gagnon, Élyse Adam, Delphine Bouilly, Saman Choubek, Janie Cabana, Carla M. Aguirre, Matthieu Paillet, Pierre Lévesque et Joël Bouchard pour leur aide avec les appareils, leur bonne humeur et pour leur patience envers moi à travers les épreuves. Vous avez été d'une aide précieuse.

Je voudrais dire merci à Phillip Colon III pour sa présence dans ma vie et pour ses encouragements à finir ma maîtrise.

Je voudrais dire merci à Philippe Vasseur et Richard Vernes pour leur aide en microfabrication et en mesures d'ellipsométrie respectivement.



# Chapitre 1 Introduction, théorie et revue de littérature

## 1.1. Introduction et objectif général

L'étude des nanotubes de carbone (NTCs) suscite un grand intérêt depuis leur découverte par Iijima en 1991 [1]. Les chercheurs explorent les propriétés exceptionnelles de ces matériaux unidimensionnels, dont la structure s'apparente à celle d'un cylindre de graphène de diamètre nanométrique. Malgré que les NTCs aient été très étudiés, ils demeurent néanmoins mystérieux à plusieurs égards. Les nanotubes de carbone sont connus pour absorber efficacement les photons du visible et du proche infrarouge, mais aussi ceux du lointain infrarouge [2-8], plus particulièrement des fréquences térahertz (THz), qui sont de l'ordre de  $10^{12}$  Hz. À titre d'exemple, l'absorption des photons du visible génère des excitons dans les NTCs semi-conducteurs [5,9,10]. Par contre, l'absorption des NTCs dans les fréquences THz implique des processus dont les mécanismes font aujourd'hui encore l'objet de débats [2-8,11,12].

Dans ce contexte, ce mémoire vise à explorer les propriétés des NTCs dans le domaine de fréquence des THz et à améliorer notre compréhension des phénomènes optiques présents dans des films minces de NTCs. L'expertise de notre groupe sur la fabrication des films de NTCs, orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres, nous a permis de fabriquer une série de films de NTCs de différentes épaisseurs. Les échantillons sont formés de ces films déposés sur substrat de Si et de GaAs sans oxyde. Sachant que les NTCs absorbent aux alentours de 4 THz [2-8, 11,12], nous avons ensuite fait des expériences de transmission THz sur ces films. Ces expériences ont permis de mettre en évidence les propriétés antiréfléchissantes de films de NTCs dans les THz.

En guise d'introduction, ce chapitre fera l'entrée en matière des NTCs en films dans le domaine de fréquences des THz : leurs propriétés électriques et optiques seront explicitées. Les bases théoriques de l'interaction lumière-matière décrits par le formalisme de Drude-Lorentz et le modèle de Maxwell-Garnett seront présentées. Finalement, une revue de littérature portant sur les propriétés des NTCs dans le domaine de fréquence des THz situera les travaux du mémoire dans la dynamique de la recherche en cours.

## 1.2. Nanotubes de carbone

### 1.2.1 Structure électronique

Les nanotubes de carbone ont la structure d'une feuille de graphène enroulée en un cylindre (Figure 1- 1) de manière à ce que deux atomes de carbone puissent coïncider [13]. Pour un nanotube typique, le rapport de sa longueur par rapport à son diamètre est de l'ordre de 1000:1. Ainsi, dans la Figure 1- 1, l'atome de carbone placé au point O est rejoint à l'atome de carbone en A. Comme il existe plusieurs manières différentes d'enrouler la feuille de graphène, le NTC est défini par son vecteur chiral qui est le vecteur qui relie les points O et A. Ce vecteur, perpendiculaire à l'axe longitudinal du nanotube, définit la circonférence du nanotube et est représenté par les indices  $r$  et  $q$  :

$$\mathbf{C}_h = r\mathbf{a}_1 + q\mathbf{a}_2 \quad (1-1),$$

où  $r$  et  $q$  sont des entiers définis tels que  $0 \leq |r| \leq q$ . Les vecteurs  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  sont les vecteurs primitifs du réseau cristallin du graphène (voir Figure 1- 2a). Le diamètre du nanotube est donné par la norme du vecteur chiral.

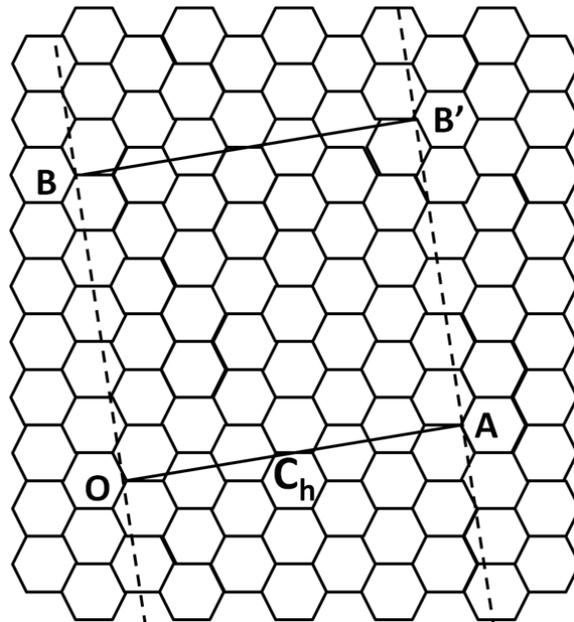


Figure 1- 1 Réseau déroulé du nanotube. La circonférence est suivie le vecteur de chiralité  $\mathbf{C}_h$  en superposant les points O et A et B et B'.

La structure électronique des NTs est dérivée de celle du graphène et elle dépend de la direction du vecteur de chiralité [13]. Pour une feuille de graphène, la relation de dispersion de l'énergie  $E(\mathbf{k})$  dépend de la direction du vecteur d'onde de l'électron. Dans la zone de Brillouin du graphène, les points symétriques  $\Gamma$ , K et M sont considérés (voir Figure 1- 2 b et c). La Figure 1- 2c est une représentation tridimensionnelle de la structure calculée selon la méthode *tight-binding*. Les bandes inférieure et supérieure représentent respectivement celle de chacune des électrons  $\pi$  et  $\pi^*$  de la cellule primitive. La Figure 1- 2 montre en retrait la relation de dispersion dans les directions de haute symétrie du vecteur d'onde de l'électron. Les bandes inférieure et supérieure sont séparées par une bande interdite au point M.

Tandis qu'il y a une bande interdite au point M, le point K est un point de dégénérescence puisque les bandes inférieure et supérieure se touchent. Ainsi, au niveau de Fermi, la largeur de la bande interdite au point K est nulle. C'est pourquoi le graphène est considéré comme un semi-conducteur à bande interdite nulle.

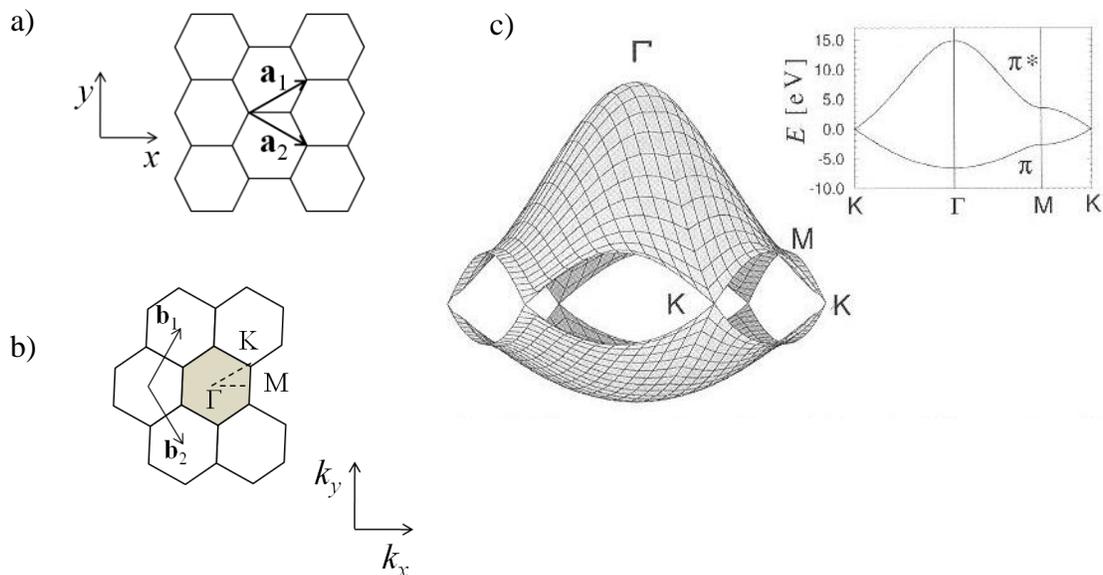


Figure 1- 2 a) Vecteurs du réseau direct du graphène ; b) vecteurs du réseau réciproque du graphène. Points de symétrie  $\Gamma$ , K et M. c) Structure de bande calculée par la méthode de *tight-binding* du graphite dans la zone de Brillouin. En retrait, la relation de dispersion en énergie est tracée pour les points de symétrie. Tiré de *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Saito R., Dresselhaus G., M. S. Dresselhaus, droits d'auteurs (1998) Imperial College Press.

Tandis que les composantes du vecteur d'onde  $k_x$  et  $k_y$  dans la feuille de graphène sont continus, tous les vecteurs d'onde  $\mathbf{k}$ , lors de l'enroulement de la feuille de graphène, ne sont pas permis aux électrons. En effet, la série de vecteurs d'ondes permis aux électrons est quasi continue dans la direction longitudinale du nanotube, seul un nombre discret de vecteurs d'ondes est accessible à l'électron dans la direction transversale, car les conditions frontières périodiques se doivent d'être respectées. Donc, selon la technique du repliement de zone des relations de dispersion en énergie (de l'anglais *zone folding of energy dispersion relations*), la structure de bande des NTCs consiste en une série de relations de dispersion unidimensionnelles  $E(k)$ , où les valeurs de  $k$  continues sont accessibles dans la direction axiale du nanotube. Ces relations de dispersion  $E(k)$  sont des sections transversales de la relation de dispersion tridimensionnelle du graphène (Figure 1- 2c). Ainsi, la présence d'une bande interdite dans la structure de bande d'un NTC dépend de la direction d'enroulement de la feuille de graphène qui constitue le nanotube, par extension elle dépend du vecteur de chiralité. La condition pour obtenir une structure de bande métallique est que  $r - q$  où  $r$  et  $q$  sont les indices du vecteur chiral soient des multiples de 3. Parmi les nombreux vecteurs chiraux existants, on distingue deux classes de nanotubes métalliques : les armchairs définis par un vecteur chiral  $(r, r)$  et les zigzags définis par un vecteur chiral  $(r, 0)$  où  $r$  est un multiple de 3. Toutes les autres chiralités donnent des nanotubes semi-conducteurs. La Figure 1- 3 montre de nombreuses chiralités qui donnent une propriété métalliques aux NTCs.

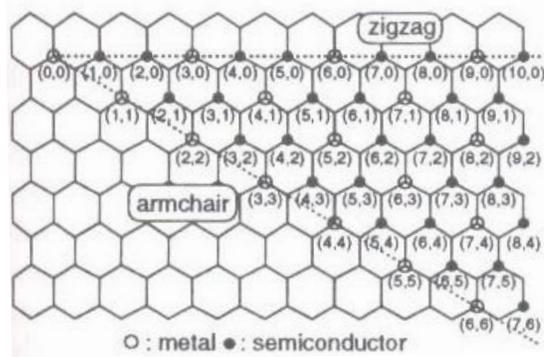


Figure 1- 3 Les NTCs représentés par leur chiralité. Les cercles blancs sont les nanotubes métalliques tandis que les cercles noirs sont les semi-conducteurs. Tiré de *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Saito R., Dresselhaus G., M. S. Dresselhaus, droits d'auteurs (1998) Imperial College Press.

## 1.2.2 États électroniques de NTCs individuels

La densité d'états d'un NTC semi-conducteur et métallique est représentée sur les Figures 1-4 a et b respectivement. Pour les NTCs semi-conducteurs et métalliques, la présence électronique est concentrée dans les pics surélevés appelés singularités de van Hove. Le niveau de Fermi ( $E=0$ ) sépare symétriquement ces singularités de sorte que les transitions entre la bande de valence et de conduction se font symétriquement par rapport au niveau de Fermi (voir  $S_{11}$ ,  $S_{22}$  et  $M_{11}$  dans la Figure 1-4). Pour un NTC semi-conducteur, les transitions  $S_{11}$  et  $S_{22}$  ont lieu lorsqu'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle requise pour la transition est absorbé. Les indices 11 (ou 22) signifient que la transition a lieu entre les premières (ou deuxièmes) singularités de part et d'autre du niveau de Fermi. Pour un NTC métallique, la transition de plus faible énergie qui a lieu est la  $M_{11}$ . Les énergies des photons qui déclenchent les transitions sont dans le domaine du visible et du proche infrarouge. D'autres transitions requérant des énergies supérieures à celles mentionnées ont lieu, selon l'énergie du photon absorbé. La structure de bande des NTCs métalliques sont caractérisés par une densité électronique constante près du niveau de Fermi, tandis que celle des NTCs semi-conducteurs est caractérisée par une densité électronique nulle au niveau de Fermi.

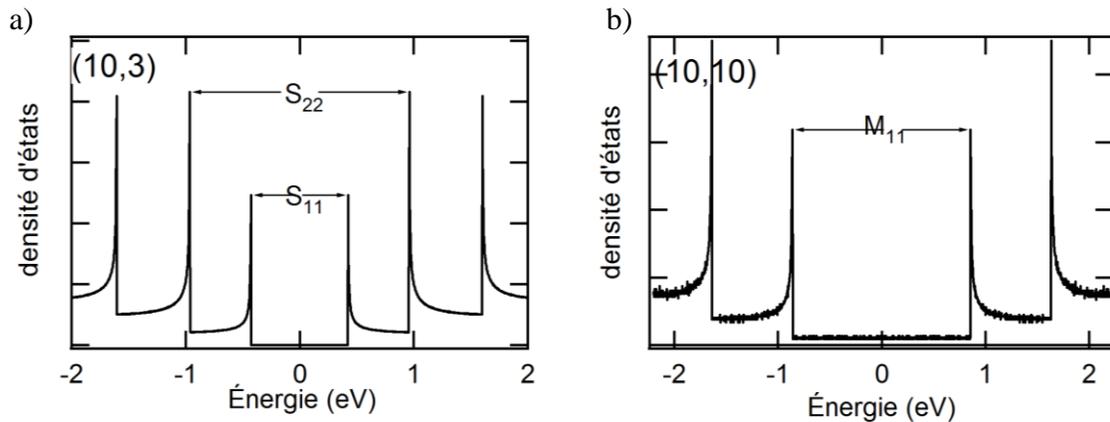


Figure 1- 4 Densité d'états calculée pour des nanotubes a) semi-conducteurs et b) métalliques. Les pics sont les singularités de van Hove.

### 1.2.3 NTCs en configuration de films

Dans le cadre de ce mémoire, les NTCs sont manipulés en configuration de films, c'est-à-dire en matelas de NTCs, empilés les uns sur les autres, de chiralités et de longueurs différentes. Les propriétés électriques et optiques des films dépendent d'une part des NTCs individuels et de l'effet de rassemblement des NTCs en film, tandis que les propriétés optiques sont la somme des absorptions des NTCs métalliques et semi-conducteurs.

En dépit de leurs propriétés électriques intrinsèques (métalliques ou semi-conducteurs), le transport électrique dans les films de NTCs est surtout dominé par de la résistance électrique créée à la jonction NTC/NTC [14]. À l'intérieur d'un réseau de NTCs, les NTCs se touchent et créent donc des jonctions pour lesquelles la résistance électrique est plus élevée que celle à l'intérieur d'un NTC. Ces jonctions représentent des barrières pour la conduction électrique d'un bout à l'autre du réseau. Le transport électrique dans de tels réseaux est régi par la théorie de percolation selon laquelle le film devient conducteur à partir d'un seuil de densité de NTCs [14-15]. Ce seuil, qui est d'environ  $2,6 \text{ NTC}/\mu\text{m}^2$  [15], correspond à une densité inférieure à une monocouche. Sans l'application d'un champ électrique à la grille, les nanotubes métalliques transportent le courant tandis que les NTCs semi-conducteurs agissent comme des conducteurs ayant peu de porteurs (ou quasi-isolants). À partir d'une densité critique de NTCs dans le réseau, le seuil de percolation est atteint, c'est-à-dire la concentration des NTCs est assez grande pour qu'il y ait une connectivité entre les NTCs et un chemin conducteur pour les porteurs à travers tout le film [15]. Dans ces conditions, le film se comporte comme un métal.

### 1.3. Propriétés optiques des films de NTCs

Le spectre optique d'un film de NTCs composé de NTCs de différentes chiralités et de longueurs est la somme de l'absorption de chaque NTC individuel. Le spectre résultant pour un film de NTCs dont les diamètres sont dans la gamme 1,1 à 1,4 nm contient des pics aux énergies 0,7, 1,3 et 1,8 eV. Étant donné que chaque transition dépend de la chiralité du NTC, un pic sur le spectre d'un film de NTCs est la somme de toutes les transitions  $S_{11}$  des NTCs composant le film. La largeur du pic rend compte de la diversité des chiralités présentes dans le film. La position des pics dépend de l'environnement chimique des

NTCs, selon qu'ils sont incorporés dans une solution ou qu'ils soient en fagots. Elle dépend aussi de la densité d'électrons dans les bandes, *i.e.* du dopage.

La figure 1-5 montre des spectres typiques d'absorption par FTIR d'un film de NTCs. La distribution de NTCs dans ces films s'étend de 1,1 à 1,4 nm et la largeur de chaque pic du spectre en (b) semble démontrer que le film est plutôt en fagots. Avant de faire cette mesure, les NTCs ont été préalablement purifiés par  $\text{HNO}_3$  et recuit sous vide pour enlever les dopants résiduels laissés par la procédure de nettoyage [15]. Tel que mentionné plus haut, les NTCs absorbent aussi dans le lointain infrarouge, plus précisément dans la gamme de fréquence des THz. Cette bande est clairement visible dans le spectre de la figure 1-5a et des observations similaires ont aussi été rapportées dans la littérature [2-6,11,12].

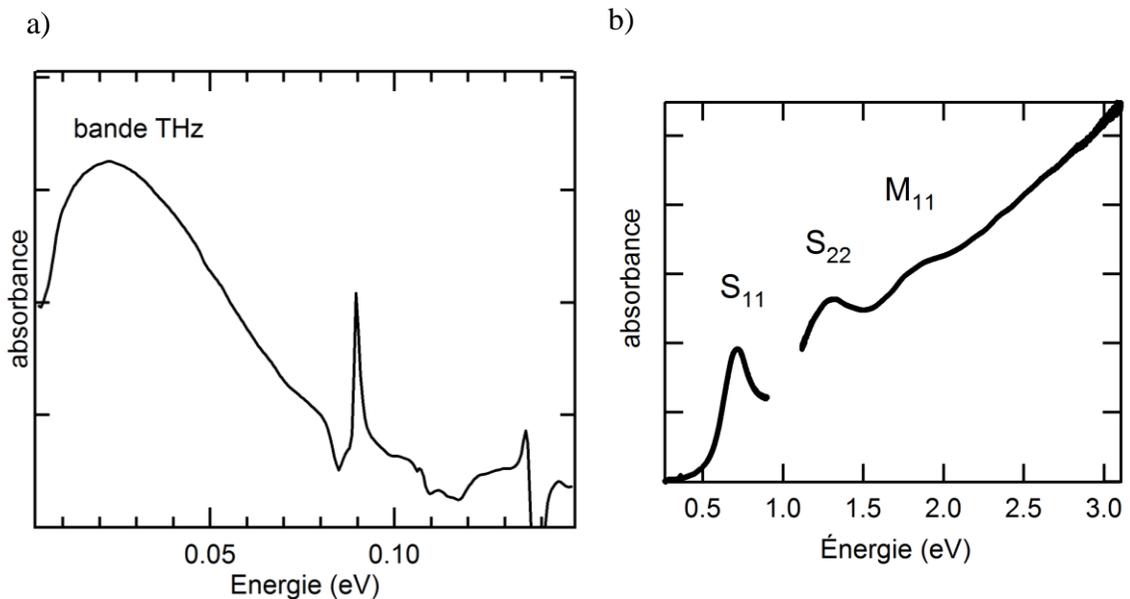


Figure 1- 5 a) Spectre d'absorption dans le lointain infrarouge d'un film de NTCs synthétisés par ablation laser intégré dans une matrice de polyéthylène ; b) spectre d'absorption dans le visible/proche infrarouge d'une solution aqueuse de NTCs synthétisés par ablation laser (diamètres 1,1 à 1,4 nm).

### 1.3.1 Les NTCs dans l'infrarouge lointain

#### 1.3.1.1 L'infrarouge lointain - définition

Dans le spectre électromagnétique, la région THz est l'intervalle de fréquences allant de 0,1 THz à 10 THz. Ces fréquences sont d'environ 1000 fois moins énergétiques que celles du

visible. En effet, tandis qu'un photon ayant une énergie dans le visible ( $\sim 1,77$  à  $3,1$  eV) est susceptible d'exciter un électron, c'est-à-dire de le promouvoir de la bande de valence à la bande de conduction, un photon ayant une énergie dans l'infrarouge lointain n'est pas suffisamment énergétique pour exciter des porteurs libres dans un NTC semi-conducteur non-dopé. Un photon dont la fréquence est dans l'infrarouge lointain peut tout au plus induire des vibrations intermoléculaires ou intramoléculaires (par exemple des phonons) [16], ou encore exciter des bandes de faible énergie pour un semi-conducteur à petit gap [16]. Les longueurs d'ondes pertinentes sont de l'ordre de la centaine de micromètre, les nombres d'onde sont de l'ordre de la centaine de  $\text{cm}^{-1}$  (voir Tableau 1- 1). Parmi les réponses des matériaux soumis à des ondes THz, figurent également l'excitation de porteurs libres dans les bandes des semi-conducteurs dopés et les transitions inter-bande [17].

Tableau 1- 1 Zones limites des différents domaines du spectre électromagnétique [16]

Région	Fréquence (THz)	Longueur d'onde	Nombre d'onde <sup>1</sup> ( $\text{cm}^{-1}$ )	Energie
Visible	750	400 nm	25 000	3,1 eV
	428	700 nm	14 290	1,77 eV
Proche infrarouge	400	750 nm	13 333	1,65 eV
	120	2 500 nm	4 000	500 meV
Moyen infrarouge	30	10 $\mu\text{m}$	1000	124 meV
Infrarouge lointain	0,3	1000 $\mu\text{m}$	10	1,24 meV

<sup>1</sup> Le nombre d'onde est défini comme  $k = 1/\lambda$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde.

### 1.3.1.2 Le cas des nanotubes de carbone et les transitions THz

Quant aux NTCs, les expériences montrent qu'ils absorbent de manière intense dans le lointain infrarouge autour des fréquences 1-4 THz (c.-à.-d. 0.01-0.05 eV - voir Figure 1-5a). Les structures dans le spectre de la figure 1-5a, situées entre 0,08 eV et 0,15 eV, sont caractéristiques du polyéthylène. Les pics de transitions associés aux singularités de van Hove sont plutôt aux fréquences supérieures (env. 1 eV – voir figure 1-5b). La bande à 4 THz est plus large que les pics de singularités de van Hove. La discussion sur la bande d'absorption THz sera reprise plus bas dans le chapitre. À cause de leurs positions spectrales respectives, les pics associés aux singularités de van Hove et la bande d'absorption THz sont communément appelés pics de haute et basse énergie, respectivement.

Il existe toutefois des NTCs qui présentent une bande interdite de très faible énergie (de l'ordre de la dizaine du meV). Ces NTCs de petits gaps sont souvent désignés comme des semi-métalliques et présentent des transitions possibles dans la gamme du THz. L'effet de courbure de la feuille de graphène, à cause de la forme cylindrique du nanotube, explique dans ces cas particuliers l'ouverture d'une bande interdite étroite. Plus précisément, les NTCs dont les chiralités satisfont la condition  $r - q = 3j$ , où  $j$  est un entier non nul, ont une bande interdite de l'ordre du meV, dont la largeur est inversement proportionnelle au carré du rayon du NTC [7,8,13,18-19]. En effet, dans l'approximation du modèle de repliement de bande, les NTCs dont les chiralités satisfont la condition que  $r - q$  est un multiple de 3 sont considérés comme des métaux. Cependant, en tenant compte de la courbure de la feuille de graphène lors de l'enroulement en cylindre, les NTCs qui ont de petits diamètres sont enclins à avoir une paroi plus polygonale car moins d'atomes de carbone composent sa circonférence. Seuls les NTCs armchair ( $r, r$ ) sont réellement métalliques car la symétrie de leur structure annule cet effet de courbure [13,18-19]. La largeur en énergie de cette bande interdite est donnée par [20]

$$\varepsilon_g = \hbar v_F a_{C-C} \cos(3\theta) / 8\rho^2 \quad (1-22),$$

où  $a_{C-C} = 2.49 \text{ \AA}$ ,  $v_F$  est la vitesse de Fermi,  $\rho$  est le rayon du nanotube et  $\theta = \arctan(q\sqrt{3}/(2r+q))$ .

## 1.4. Bases théoriques de l'interaction lumière-matière

Dans la première partie du mémoire, les expériences portent sur les NTCs à l'état de film. Un film est une mince couche de NTCs orientés aléatoirement empilés les uns sur les autres. Les méthodes de synthèse actuelles ne permettant pas de faire le tri des chiralités, des nanotubes semi-conducteurs et métalliques de diamètres différents sont emmêlés les uns sur les autres. Dans le but de comprendre les phénomènes qui régissent le comportement des nanotubes dans les THz, il convient de se servir de modèles basés sur la fonction diélectrique. Dans la littérature, deux modèles sont couramment utilisés à cet effet : le modèle de Drude-Lorentz (DL) [2,11,21] et celui de Maxwell-Garnett (MG) [4,12,21-22]. Le premier modèle décrit les propriétés intrinsèques, c'est-à-dire associées à la structure de bande des NTCs à l'intérieur du film [11]. La constante diélectrique DL est dans ce cas la somme des contributions des nanotubes métalliques (terme de Drude) et semi-conducteurs (terme de Lorentz) [2,11,21]

$$\varepsilon_{DL} = \varepsilon_S + \varepsilon_M \quad (1-2).$$

Le modèle de MG, quant à lui décrit une constante diélectrique effective d'un milieu hétérogène tel que des NTCs enchâssés dans un milieu diélectrique, l'air. Ce modèle servira à expliquer les propriétés émergentes de l'effet d'assemblage des NTCs en film et tient compte de la géométrie unidimensionnelle des NTCs. Un développement théorique du formalisme de Drude et un survol de la théorie de MG sont proposés afin d'assurer une meilleure compréhension de la suite.

### 1.4.1 Formalisme de Drude

#### 1.4.1.1 Cas d'un semi-conducteur : calcul de $\varepsilon_L$

Considérons le cas d'un matériau semi-conducteur massif [23-24]. Les électrons, initialement liés à leur noyau avec une constante de rappel  $k_{res}$  sont accélérés par le champ

électrique de la lumière incidente. Sous l'effet de ce champ, ils acquièrent une vitesse et subissent des collisions avec les atomes immobiles à un temps caractéristique  $\tau$ . Suite à une collision, l'électron perd toute sa quantité de mouvement. Il s'immobilise alors abruptement et il perd la mémoire de sa quantité de mouvement de sorte qu'il repart à zéro et est à nouveau accéléré. L'effet des collisions est représenté par un terme d'amortissement  $\mathbf{p}/\tau$ , où  $\mathbf{p}$  est la quantité de mouvement. L'équation du mouvement est donc

$$m\ddot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) - \frac{m\dot{\mathbf{x}}}{\tau} - k_{res}\mathbf{x} \quad (1-3),$$

où  $m\dot{\mathbf{x}}$  est la quantité de mouvement de l'électron et  $m$  et  $e$  sont la masse et la charge de l'électron respectivement. Le champ électrique d'une onde électromagnétique est de la forme  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  donc on pose

$$\mathbf{x} = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t} \quad (1-4)$$

dans l'équation 1-4, et en isolant  $\mathbf{x}_0$ , on obtient

$$\mathbf{x}_0 = \frac{-e/m}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E}_0 \quad (1-5).$$

Dans l'équation 1-5,  $\omega_0^2 = k_{res}/m$  et  $\gamma = m/\tau$ . Sachant que  $\boldsymbol{\mu} = -e\mathbf{x}$  et en substituant l'éq.1-5 dans l'éq. 1-4, le moment dipolaire produit par chaque électron de fréquence de liaison  $\omega_j$  et un coefficient d'amortissement  $\gamma_j$  est donné par

$$\boldsymbol{\mu}_j = -e\mathbf{x} = \frac{e^2/m}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1-6).$$

On suppose qu'il y a  $N$  molécules dans un volume  $V$  et que chaque molécule a  $f_j$  électrons ayant un moment dipolaire  $\boldsymbol{\mu}_j$ . Le moment dipolaire total dans le volume  $V$  est donc :

$$\mathbf{\mu}_{\text{tot}} = N \sum_j f_j \mathbf{\mu}_j = N \sum_j \frac{f_j e^2 / m}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1-7)$$

et selon la définition de la polarisation  $\mathbf{P} = \mathbf{\mu}_{\text{tot}} / V$  et de celle de la densité d'électrons  $n_e = N/V$ ,

$$\mathbf{P} = n_e \sum_j \frac{f_j e^2 / m}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1-8).$$

La polarisation est reliée au champ électrique par [22]

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \tilde{\chi}_e \mathbf{E} \quad (1-9).$$

Et la constante diélectrique  $\varepsilon$  est reliée à la susceptibilité électrique  $\chi_e$  par la relation  $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi_e)$ . Ces relations permettent de déduire la constante diélectrique par identification des équations 1-8 et 1-9

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left( 1 + \sum_j \frac{\Omega_{p,j}^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \right) \quad (1-10),$$

où  $\Omega_{p,j}^2 = n_e e^2 f_j / m \varepsilon_0$ , le deuxième terme de l'équation 1-10 étant le terme de Lorentz.

Les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique sont illustrées sur la Figure 1-6. On voit qu'au voisinage de  $\omega_j$  les parties réelle et imaginaire subissent de fortes variations. Plus précisément, à  $\omega = \omega_j$ , la partie réelle s'annule tandis que la partie imaginaire atteint un maximum. La constante diélectrique est alors purement imaginaire. Cette situation est une absorption par résonance puisque l'onde est à la même fréquence que la fréquence naturelle d'oscillation des électrons. L'amplitude d'oscillation des électrons augmente alors que l'onde électromagnétique dissipe son énergie dans le matériau.

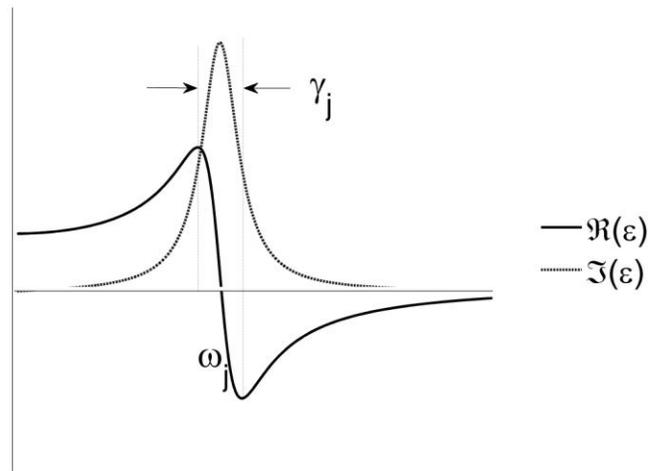


Figure 1-6 Partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la fréquence.  $\omega_j$  est la fréquence sur laquelle est centré le pic de la partie imaginaire.

On peut faire le parallèle de l'atténuation de l'onde avec la loi de Beer-Lambert [25].

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (1-11)$$

Le champ électrique ayant un vecteur d'onde complexe a la forme :

$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-k_I x) \exp\{i(k_R x - \omega t)\}$ . Les indices R et I réfèrent à la partie réelle et imaginaire du nombre d'onde. La loi de Beer-Lambert s'écrit

$$|\mathbf{E}|^2 = |\mathbf{E}_0|^2 e^{-2k_I x} \quad (1-12)$$

Parce que l'intensité lumineuse est liée au carré du champ électrique, par identification de 1-11 et de 1-12, on trouve

$$\alpha = 2k_I \quad (1-13)$$

Sachant que [26]

$$\tilde{k} = \omega^2 \mu \left( \varepsilon + i \frac{\tilde{\sigma}}{\omega} \right) \quad (1-14)$$

où  $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon + i(\tilde{\sigma}/\omega)$ , et en supposant le nombre d'onde, la constante diélectrique et la conductivité complexes, on trouve par identification :

$$\operatorname{Re}(\tilde{\varepsilon}) = \varepsilon - \frac{\sigma_I}{\omega} \quad (1-15),$$

$$\operatorname{Im}(\tilde{\varepsilon}) = \frac{\sigma_R}{\omega} \quad (1-16).$$

Le coefficient d'atténuation  $\alpha$  de l'onde, qui peut s'écrire comme

$$\alpha = 2k_I = \frac{\omega \varepsilon_I}{n_R c \varepsilon_0} = \frac{\sigma_R}{n_R c \varepsilon_0} \quad (1-17).$$

Dans l'équation 1-17,  $n_R$  est la partie réelle de l'indice de réfraction. Il est à noter que le coefficient d'atténuation est proportionnel à la partie réelle de la conductivité. Un pic dans la conductivité réelle signifie donc une absorption.

### 1.4.1.2 Cas d'un métal

Le cas d'un métal découle en prenant un cas limite du terme de semi-conducteur où la fréquence de liaison  $\omega_0$  des électrons de valence est nulle [23,25] (étant donné que, par définition, un métal n'a pas de bande interdite). À partir du terme de Lorentz (éq 1-10), on obtient le terme de Drude :

$$\varepsilon_M = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{n_e e^2 f_0 / m \varepsilon_0}{i \gamma_j \omega + \omega^2} \right) \quad (1-18).$$

À de basses fréquences, la constante diélectrique et par extension la conductivité ne dépendent plus de la fréquence; c'est le régime de la conductivité électrique *dc*. Dans le cas limite où les électrons sont très faiblement liés à leurs noyaux, ou de façon équivalente, dans le cas de fréquences très inférieures par rapport aux fréquences de résonance des porteurs libres, la constante diélectrique est approximée par

$$\varepsilon(\omega) \approx \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (1-19),$$

où  $\omega_p^2 = n_e e^2 / m \epsilon_0$  est la fréquence plasma au carré en prenant  $f_0 = 1$  dans l'équation 1-18. La constante diélectrique associée aux porteurs libres est caractérisée par de larges valeurs négatives (Figure 1- 7a). La courbe associée de la réflectivité illustrée à la Figure 1- 7b montre qu'en bas d'une fréquence seuil, appelée fréquence plasma, le matériau est hautement réfléchissant. Lorsque la fréquence de l'onde incidente est égale à la fréquence plasma, la constante diélectrique est nulle et une onde longitudinale se propage dans le matériau. Concrètement, les électrons libres oscillent collectivement en phase avec une forte amplitude à la fréquence plasma : c'est la résonance plasmon. À cette fréquence, la réflectivité du métal chute abruptement.

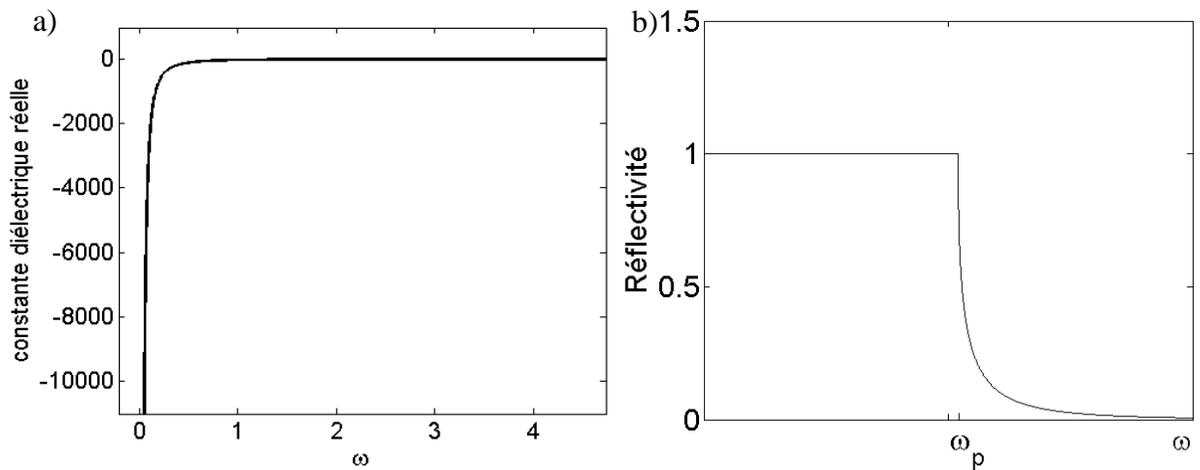


Figure 1- 7 a) Constante diélectrique réelle et b) réflectivité d'un matériau métallique en fonction de la fréquence.

Selon la mécanique quantique, le terme de Drude équivaut à une transition intrabande [23,27]. Les électrons font une transition d'un état au-dessous du niveau de Fermi à un état au-dessus tout en restant dans la même bande d'énergie. Il est la contribution des charges libres. Le terme de Lorentz représente une transition interbande [23,27]. L'électron qui subit ce type de transition passe de la bande de valence à la bande de conduction en absorbant un photon à une fréquence  $\omega_{j0}$  associée à la transition entre les états fondamental et excité  $j$ . Cet état présente un élargissement et le passage entre cet état  $j$  et le fondamental 0 se caractérise par une force d'oscillateur,  $f_{j0}$ , qui est une mesure de la probabilité de transition.

Le comportement des charges libres est caractérisé par une conductivité réelle décroissante à partir de la valeur  $\sigma_{DC}$  de la conductivité avec l'augmentation de fréquences (Figure 1- 7a). Tandis que la présence de charges liées est marquée par un pic dans la conductivité à la fréquence d'absorption  $\omega_{j0}$  (Figure 1- 8b).

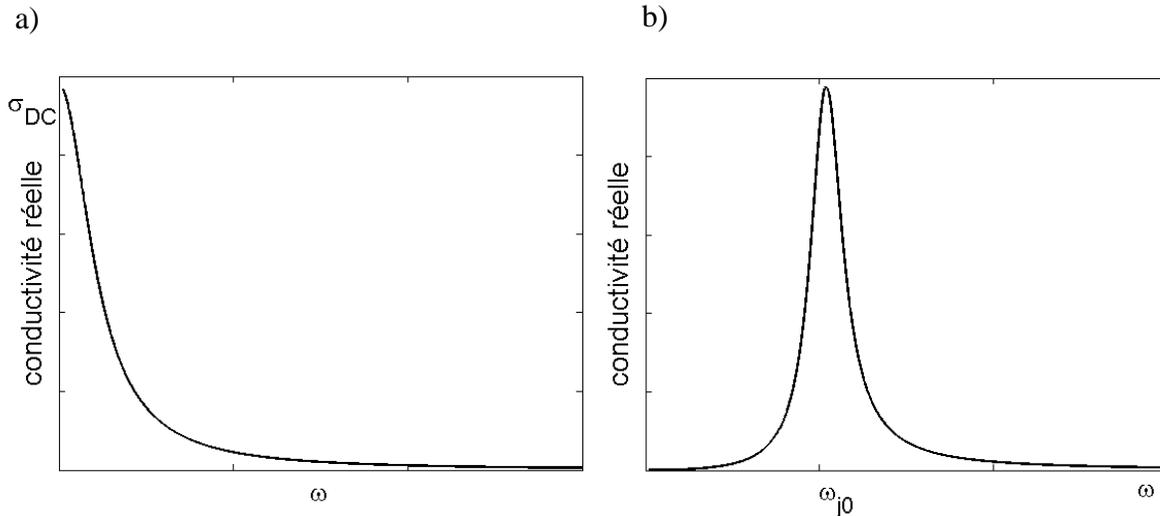


Figure 1- 8 Conductivité réelle théorique de a) Drude et de b) Lorentz en fonction de la fréquence.

### 1.4.2 Modèle de Maxwell-Garnett

La dérivation du modèle de Maxwell-Garnett (MG) est basée sur un milieu composé de particules de métal dans un milieu diélectrique hôte [28]. Dans le cadre de ce modèle, on tient compte du champ électrique généré par les dipôles à l'intérieur du matériau autour d'un atome. Ceci contraste avec le formalisme de Drude où les charges agissent seulement sous l'influence du champ externe. Lorsqu'un champ électrique externe uniforme  $\mathbf{E}_0$  est appliqué sur un matériau, les dipôles s'orientent par rapport à ce champ; le résultat est une polarisation uniforme créée dans le matériau à cause de leur réorientation [29]. Cette polarisation produit un champ électrique induit  $\mathbf{E}_1$  dans le matériau qui tend à annuler  $\mathbf{E}_0$ . Dans un volume  $V$  plus petit que la taille du matériau mais contenant un grand nombre d'atomes,

$$\epsilon_0(\mathbf{E}_1)_x = -L_x P_x \quad (1-20).$$

L'équivalent de l'expression 1-20 est valide pour les composantes  $y$  et  $z$ .  $L_x$ ,  $L_y$  et  $L_z$  sont les facteurs de dépolarisation dans la direction  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Leur valeur en  $x$ ,  $y$  et  $z$  dépend du rapport entre les axes principaux du matériau. Par exemple, le cas limite pour un cylindre infiniment long donne un facteur de dépolarisation dans la direction longitudinale  $L_z = 0$  et dans les directions transversales  $L_x = L_y = 1 / 2$ . L'intensité du champ de dépolarisation dans un axe donné dépend donc de la géométrie du matériau et de ses dimensions dans cet axe.

Pour un film de NTCs, la constante diélectrique effective de MG du milieu hétérogène est donnée par [28]

$$\epsilon_e = \frac{L + f(1-L)\epsilon_{NTC} + (1-L)(1-f)\epsilon_d}{L(1-f)\epsilon_{NTC} + (f + 1-L)\epsilon_d} \quad (1-21),$$

où  $\epsilon_{\text{eff}}$ ,  $\epsilon_{\text{NTC}}$  et  $\epsilon_d$  sont respectivement les constantes diélectriques effectives du film, des NTCs et de l'air ;  $L$  est le facteur de dépolarisation dans la direction selon laquelle le champ électrique est appliqué et  $f$  est la fraction de remplissage des NTCs. Le modèle de MG est valide à la limite où la fraction de remplissage est faible ( $f$  est beaucoup plus petit que 1) [4]. Il est à noter qu'une fraction de remplissage d'environ 0,6 est proche de la limite de percolation, c'est-à-dire la densité seuil à partir de laquelle le milieu agit comme un métal.

## 1.5. Absorption des NTCs dans les THz : revue de littérature

Plusieurs groupes ont signalé la présence d'absorption aux environs de 100-200  $\text{cm}^{-1}$  [2-8,11,12,21,30]. Par un ajustement de leurs données avec le modèle de Drude-Lorentz, ils ont suggéré qu'il s'agit d'interactions avec porteurs libres et localisés. Les mesures de réflectivité effectuées par Ugawa et coll. nécessitent l'ajustement des termes de Drude et de Lorentz pour représenter adéquatement la réflectivité (voir Figure 1- 9a) [11]. Selon le même groupe, malgré la présence de porteurs libres, la constante diélectrique n'exhibe pas de larges valeurs négatives. Ceci est dû au poids spectral plus important pour l'absorption à 135  $\text{cm}^{-1}$ . En effet, dans leur mesure de conductivité réelle, le pic d'absorption à basse fréquence caractéristique d'une transition interbande domine le spectre (Figure 1- 9b).

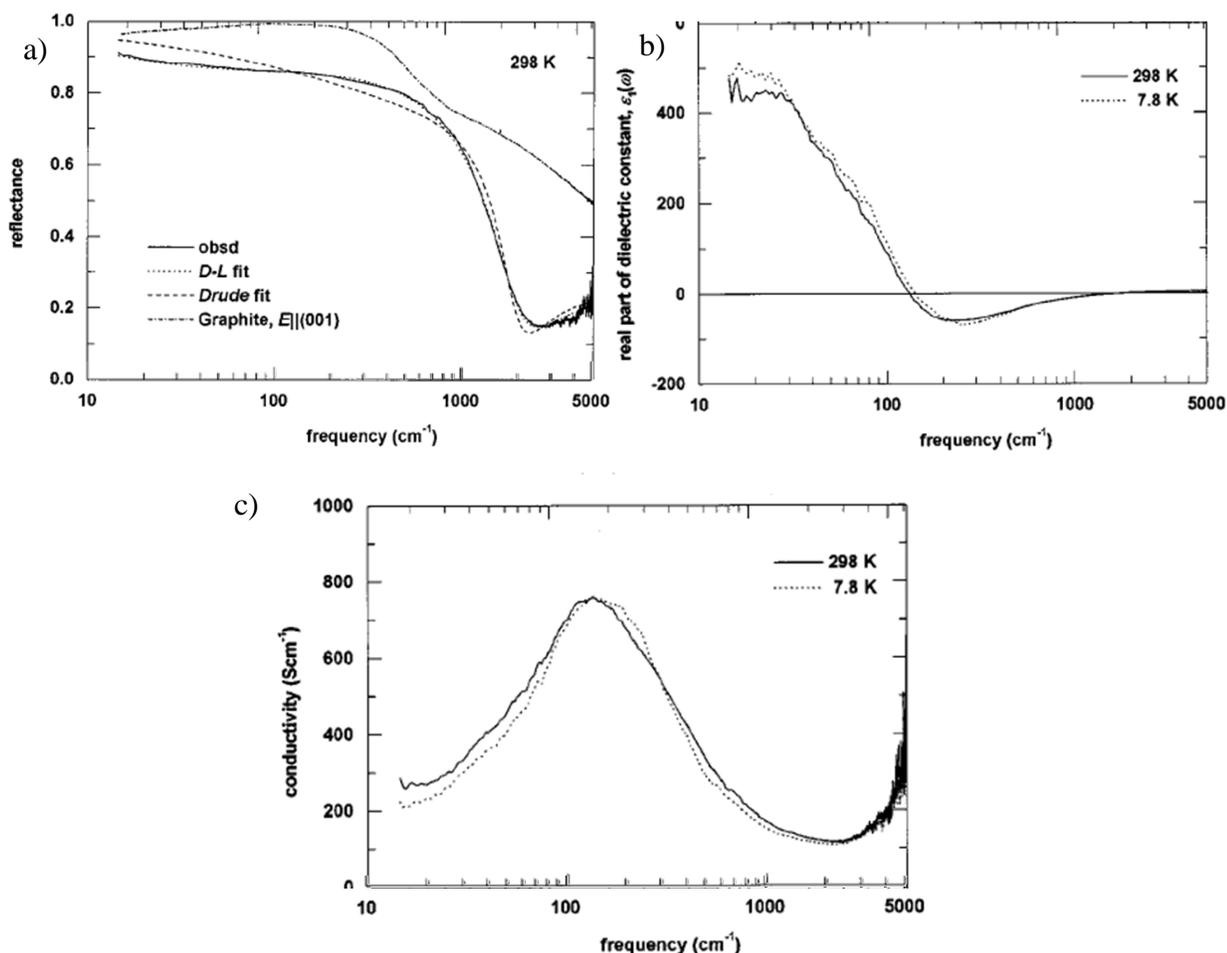


Figure 1- 9 a) Données expérimentales et ajustements théoriques de la réflectance d'un film de NTC à température ambiante ; b) Partie réelle de la constante diélectrique et c) conductivité réelle obtenues par transformations de Kramers-Kronig de la mesure en (a) pour des températures de 7.8 et 298 K. Tirés de [11]. Réimprimé avec la permission de Ugawa, A., A.G. Rinzler, and D.B. Tanner, *Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes*. Physical Review B, **60**(1999), p. R11305-R11308. Droits d'auteur (1999) American Physical Society.

Les chercheurs débattent toujours sur l'origine de cette bande à  $\sim 135 \text{ cm}^{-1}$ . Tel que mentionné plus haut, la présence d'une bande interdite dans la structure des NTCs à petits gaps, d'une largeur de l'ordre de la dizaine de meV, donne aussi lieu à une absorption des ondes THz. D'une part, ce pic d'absorption peut être la manifestation d'une bande interdite étroite se trouvant dans la bande interdite des NTCs semi-conducteurs. D'autre part, il peut venir de l'ouverture d'une bande interdite de faible énergie au niveau de Fermi d'un NTC métallique. Plusieurs hypothèses indépendantes existent quant à la présence d'une petite bande interdite dans les NTCs : comme mentionné déjà il y a la courbure finie de la feuille

de graphène enroulée en cylindre pour former un NTC [3,7-8], l'interaction asymétrique entre NTCs à l'intérieur d'un fagot [32], les états de défauts à la structure et impuretés [3] et l'absorption par les phonons [21-22]. De nombreux groupes de recherches affirment que la faible densité des NTCs par rapport à l'air laissée dans les films influence les propriétés optiques de ceux-ci [2,4,21] de sorte qu'il est difficile de comparer les échantillons entre eux.

### **1.5.1 Hypothèse des porteurs libres (dopage)**

La présence de la bande d'absorption localisée dans les THz dépend du dopage des NTCs. Ce dopage est obtenu après un traitement chimique [31] ou de façon non intentionnelle par l'environnement [2]. De par leur nature, les porteurs libres donne lieu à une conductivité dc et une absorption aux fréquences dans le lointain infrarouge. Le traitement de purification des NTCs au  $\text{HNO}_3$  est connu pour doper positivement (type-p) les NTCs par oxydation [3]. Dans ce cas, les électrons sont vidés de la densité d'état, créant ainsi des trous dans la bande de valence qui agissent en tant que porteurs libres. Ce résultat est de doper positivement les NTCs (voir Figure 1- 10b2). Les porteurs libres ainsi créés peuvent absorber les ondes aux fréquences dans le lointain infrarouge par des transitions intrabandes, c'est-à-dire à l'intérieur de la bande d'énergie, d'où l'apparition d'une bande d'absorption dans le lointain infrarouge. Par contre, parce qu'il y a moins d'électrons disponibles dans la bande de valence, la conductivité haute fréquence (proche infrarouge) diminue, d'où une diminution de l'intensité des transitions optiques ( $S_{11}$ ,  $S_{22}$ , etc.) [2-3]. L'effet résultant est une redistribution des forces de l'oscillateur entre les fréquences de résonance.

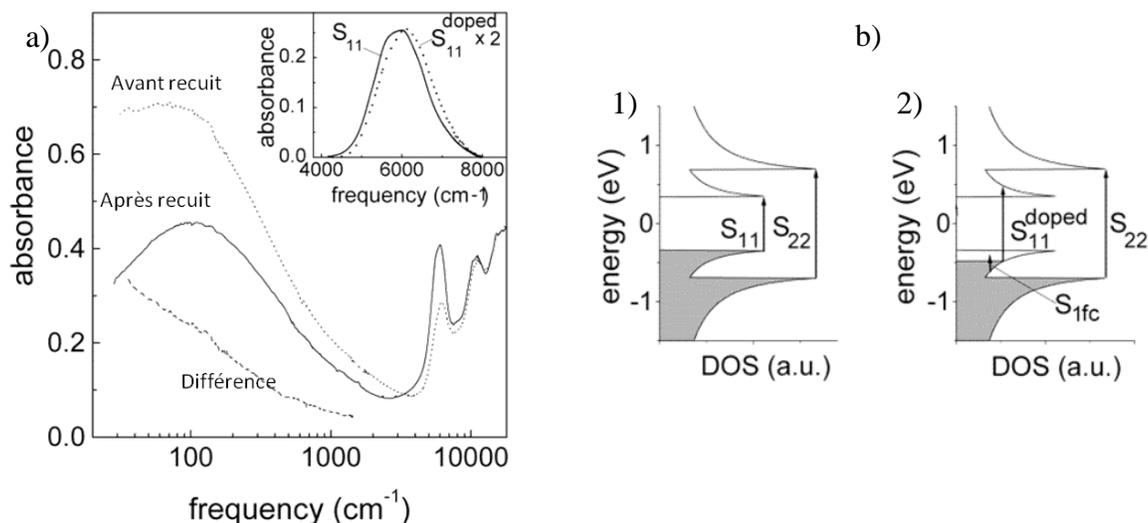


Figure 1- 10 a) Spectre d'un film de NTCs purifiées au HNO<sub>3</sub> (courbe avant recuit) et après recuit. En retrait, le pic de singularité S<sub>11</sub> est agrandi pour mieux montrer le décalage ; b) diagramme de la densité d'états d'un nanotube 1) non dopé et 2) dopé p. Réimprimé avec la permission de Applied Physics Letters, **80**, Jeon T.-I. et al., *Terahertz conductivity of anisotropic single walled carbon nanotube films*, p.3403-3405, droits d'auteurs (2002), American Institute of Physics.

### 1.5.2 Hypothèse basée sur les NTCs à petit gap

En appuis à l'hypothèse qui implique une transition impliquant les petits gaps des NTCs semi-métalliques, Itkis et coll. ont décelé un décalage vers le bleu des pics d'absorption (haute et basse énergie) avec la diminution du diamètre des NTCs [3]. De plus, des mesures du blanchiment de la transition THz à haute fluence ont permis de confirmer cette hypothèse [7]. Toutefois, Akima et coll. ont réfuté cette possibilité et soutiennent plutôt que la bande est toujours présente lorsque les NTCs sont dopés positivement [12], ce qui devrait, par exclusion de Pauli, blanchir la transition. Dans ce même sens, la bande THz semble aussi peu sensible en position avec le dopage. Selon les résultats de Ruzicka et collaborateurs, la fréquence plasma demeure pratiquement inchangée suite à un dopage de l'échantillon, malgré un changement notable dans la conductivité dc [6].

### 1.5.3 Hypothèse de l'interaction dans un fagot

Une autre hypothèse suggère que la bande d'absorption du bris de symétrie induite par une interaction des NTCs dans un fagot. En fait, l'énergie du système est minimisée lorsque les NTCs s'assemblent en fagot et cet assemblage cause une interaction forte entre les NTCs. Aussi, cette interaction a un effet sur leur structure électronique dans les basses énergies.

Suite à des calculs *ab-initio* effectués par Delaney et coll., il a été démontré que même les NTCs armchair, plus précisément ceux de chiralité (10,10), peuvent avoir une ouverture dans la bande métallique causée par l'entassement des NTCs en structure hexagonale dans des fagots [13,32] (voir Figure 1- 11a). Ce type d'interaction provoquerait un bris de la symétrie qui transforme les NTCs armchair de purement métalliques à semi-conducteurs. L'ouverture de la bande prédite par l'interaction est de l'ordre de 0,1 eV (voir Figure 1- 11b). Les interactions des NTCs dans un fagot pourraient donc être une cause de l'absorption des NTCs dans l'infrarouge lointain.

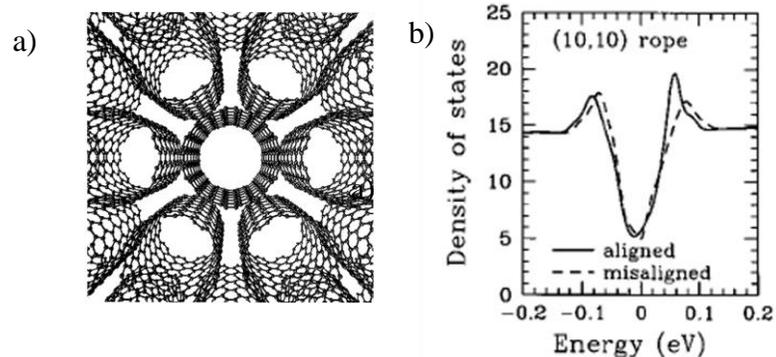


Figure 1- 11 a) Dessin en perspective d'un nanofil composé de NTCs de chiralité (10,10) disposés en arrangement hexagonal ; b) calculs de densité d'états pour le nanofil en (a). On impose l'énergie zéro au niveau de Fermi. Réimprimés avec la permission de Macmillan Publishers Ltd : [<http://www.nature.com>] Delaney, P., et al., *Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes*, Nature, **391** (1998), p.466-468. Droits d'auteur (1998).

#### 1.5.4 Hypothèse des phonons

Certains auteurs avancent l'hypothèse que l'absorption localisée serait de l'absorption venant des vibrations du réseau (phonons) [2,21]. Selon le groupe de Ruzicka et coll., la bande dans l'infrarouge lointain serait associée à la convolution de plusieurs modes de phonon actifs en infrarouge [6,21]. Cependant, la faible dépendance en température de la bande THz des films [2,11] contredit cette hypothèse [33], puisque la population de phonons dépend de la température (proportionnelle à T pour un matériau unidimensionnel selon le modèle de Debye). En effet, les mesures de réflectance effectuées à 298 K et à 7.8

K par Ugawa et coll. [11] donnent des courbes pratiquement similaires et aucune dépendance en température (voir figure 1-9c).

### 1.5.5 Hypothèse des défauts et impuretés

Des états quantiques peuvent apparaître dans la bande interdite des NTCs semi-conducteurs à cause des défauts de structure et de la présence d'impuretés dans les films. Akima et coll. ont mesuré le spectre d'absorption THz pour un échantillon de NTs alignés et comparé celui-ci avec un échantillon de NTCs déposés par une voie aérosol. Ce dernier donne un film de NTCs en configuration emmêlée comme des spaghettis [12]. Selon leurs résultats, la bande d'absorption est nettement plus large pour les films aux NTCs emmêlés (Figure 1-12). Les auteurs suggèrent donc la présence d'états de défauts créés par le repliement des NTs et les défauts à la structure. Itkis et coll. ont aussi observé une augmentation de la bande à basse énergie suite à une purification des NTCs par l'acide nitrique qui attaque la structure des NTCs, y induisant des défauts [3]. Ils expliquent ce phénomène par une création d'états quantiques dans la structure de bande des NTCs. L'intensité de la bande diminue après un recuit. Cependant, Slepyan réfute cette explication en avançant que les états de défauts localisés ne disparaîtraient pas, ou du moins, ne diminueraient pas par un recuit [33]. De plus, ces états seraient existants à des températures inférieures à 200 K.

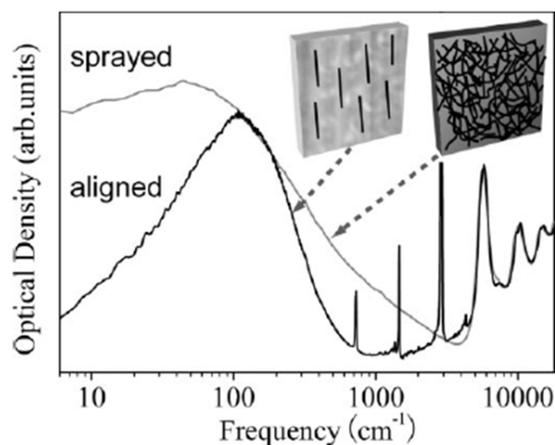


Figure 1- 12 Spectre d'absorption infrarouge pour deux échantillons de NTCs alignés et déposés aléatoirement par une voie aérosol. Droits d'auteur (2006) Wiley. Utilisé avec la permission de Akima, N. et al., *Strong Anisotropy in the Far-Infrared Absorption Spectra of Stretch-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Advanced Materials*, **18**, p. 1166-1169, John Wiley and Sons.

### 1.5.6 Influence de la géométrie et de l'orientation

La constante d'absorption, la conductivité réelle et l'indice de réfraction changent selon l'orientation du champ électrique de la lumière par rapport à l'alignement des NTCs dans l'échantillon [30]. Les trois constantes optiques ont les valeurs les plus grandes pour le cas où les NTCs alignés dans le film sont orientés parallèlement à la polarisation du champ électrique. Le cas où ces constantes ont les plus faibles valeurs est l'orientation perpendiculaire de l'alignement des NTCs avec le champ électrique. Le cas de l'orientation à 45° présente des valeurs intermédiaires. Les auteurs expliquent que le couplage de l'onde électromagnétique est amélioré quand la polarisation de la lumière est parallèle à l'alignement des NTCs. Ceci permet donc de déduire que l'absorption THz n'est pas indifférente à la géométrie unidimensionnelle des NTCs. Un dichroïsme est aussi observé dans les expériences d'Akima et coll. [12]. Leurs spectres d'absorption polarisés démontrent que la bande d'absorption est presque inexistante lorsque la polarisation de la lumière est orientée perpendiculairement à l'alignement des NTCs dans le film (voir Figure 1- 13).

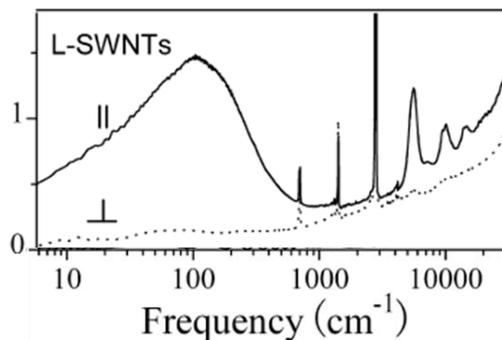


Figure 1- 13 Spectre d'absorption polarisé de NTCs alignés sur substrat de silicium. Les deux courbes sont des mesures où la polarisation de la lumière est parallèle et perpendiculaire au sens d'alignement des nanotubes. Droits d'auteur (2006) Wiley. Utilisé avec la permission de Akima, N. et al., *Strong Anisotropy in the Far-Infrared Absorption Spectra of Stretch-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Advanced Materials*, **18**, p. 1166-1169, John Wiley and Sons.

Dans la publication de Jeon et coll., les auteurs avancent que la longueur des NTCs influence aussi l'absorption [21]. Il s'appuie sur le fait que les NTCs purifiés, qui raccourcissent au cours du traitement, ont leur absorption qui augmente avec l'augmentation de fréquence, tandis que l'absorption des NTCs non purifiés, donc longs car

non-coupés par la purification, sature avec l'augmentation de fréquence [30] (Figure 1- 14). Ceci va dans le même sens que les propos de Bommeli et de son équipe qui soutiennent que la forme des particules change de peu la position de la fréquence de résonance [4]. Selon ce groupe, en passant de particules sphériques ( $L = 1/3$ ) à des particules allongées et cylindriques ( $L \approx 0$ ), le pic de Drude centré autour d'une fréquence nulle est décalé vers une fréquence non nulle (voir section théorie Maxwell-Garnett) à cause de l'effet de la matrice diélectrique dans laquelle sont enchâssées les particules de métal.

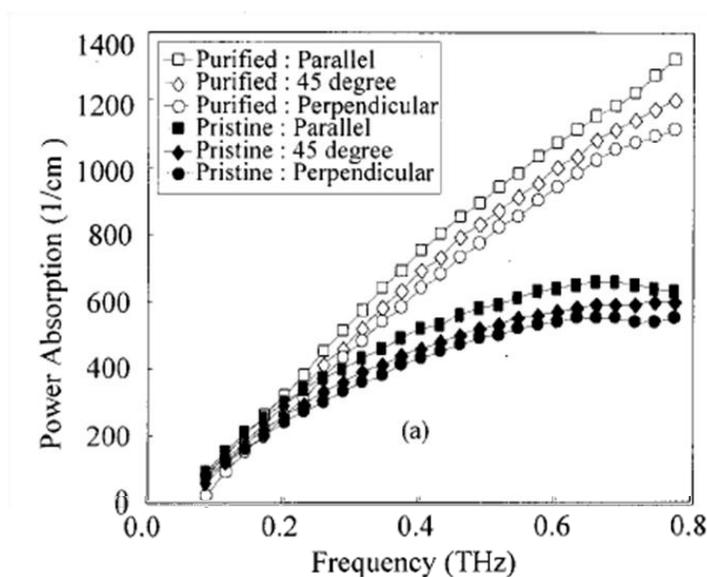


Figure 1- 14 Coefficient d'absorption déterminée par STHz DT d'échantillons de NTCs avant et après purification. Les orientations parallèle, 45° et perpendiculaire réfèrent à l'orientation de l'impulsion THz par rapport à l'alignement des NTCs. Réimprimé avec la permission de Applied Physics Letters, **80**, Jeon T.-I. et al., *Terahertz conductivity of anisotropic single walled carbon nanotube films*, p.3403-3405, droits d'auteurs (2002), American Institute of Physics.

### 1.5.7 Densité de films

L'indice de réfraction d'un film de NTCs dépend du rapport de remplissage en NTCs par rapport à l'air [21]. Le vide créé entre les NTCs entassés dans un film agit comme une matrice isolante dans lequel est ancré le film métallique. Au lieu d'observer un comportement purement métallique, c'est-à-dire une conductivité qui décroît avec l'augmentation de fréquence comme le terme de Drude (voir Figure 1- 15), la matrice isolante compromet la métallicité du film et se manifeste par l'apparition d'un pic d'absorption dans la conductivité (pic MG dans la Figure 1- 15). Le pic de Drude dans la

conductivité d'un matériau métallique centré sur  $\omega = 0$  est décalé vers une valeur positive non nulle  $\omega_{rs}$  (voir Figure 1- 15) et sa largeur à mi-hauteur est le double de celui de Drude. La fréquence  $\omega_{rs}$  dépend de la fraction de remplissage et la fréquence plasma des particules enchâssées dans le diélectrique [4]. L'absorption à large bande positives  $\omega_{rs}$  est une convolution de fréquences irrésolues à cause de la taille et de la chiralité des particules (NTCs) [4]. De plus, selon Bommeli, la présence de NTCs de différents diamètres et de différentes orientations contribue à l'élargissement de la bande [4]. D'ailleurs, les variations entre les mesures de constante diélectrique d'un groupe à l'autre sont attribuables à la différence des proportions NTC/air dans les films.

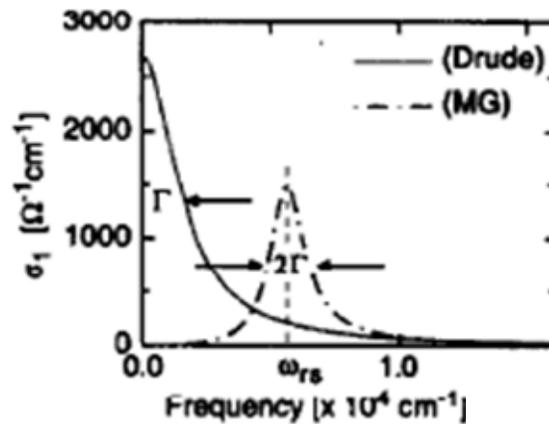


Figure 1- 15 Conductivité réelle de MG tracée en comparaison de celle de Drude. L'élargissement de la bande de MG est le double de celui de Drude. Réimprimé de Solid State Communications, **99**, Bommeli, F. et al., *Evidence of anisotropic metallic behaviour in the optical properties of carbon nanotubes*, p.513-517, droits d'auteurs (1996), avec la permission de Elsevier.

### 1.5.8 Résonance plasmon

Pour des cylindres finis en longueur, tels les NTCs, le facteur de dépolarisation n'est pas égal à la valeur idéale de zéro. Comme la réponse des porteurs libres est régie par un plasmon, cet effet se manifeste dans le spectre par une absorption de Lorentz [12]. Les électrons oscillent collectivement sous l'effet de l'onde THz et l'onde est absorbée, c'est une résonance plasmon. Akima et son équipe pensent que c'est la raison pour laquelle la bande d'absorption à environ  $135 \text{ cm}^{-1}$  ne change pas de position avec un recuit ou un

dopage [12]. Dans un même ordre d'idées, une analyse théorique de l'interprétation sur cette question menée par le groupe de Slepyan et coll. postule que la bande est principalement due à l'effet plasmonique axial des NTCs [33]. Mais ces auteurs n'excluent pas la possibilité de la présence d'une transition des NTCs ayant des petits gaps (occasionnée par l'effet de courbure) parce que l'hypothèse de la résonance plasmon et celui de l'effet de courbure peuvent en principe coexister [33]. Enfin, tel que mentionné plus haut, et selon Bommeli et coll., la largeur de la bande est due à l'hétérogénéité de l'échantillon qui contient des NTCs de différentes chiralités, longueurs et diamètres [4].

## **1.6. En bref**

La réponse optique des NTCs dans le domaine de fréquence des THz est sujet à débat puisque, expérimentalement, les échantillons de NTCs contiennent différents diamètres, chiralités, et orientation de NTCs et la densité de NTCs par rapport à l'air varie d'un échantillon à l'autre [2]. Le phénomène expliquant l'absorption localisée à faible fréquence peut être une combinaison des causes citées plus haut. Le défi reste à prouver expérimentalement la validité de ces hypothèses. Même après tant de travaux déjà parus sur le sujet, la réponse des NTCs dans l'infrarouge lointain demeure intrigante et sujet à controverses.

## **1.7. Objectifs et structure du mémoire**

L'objectif de ce mémoire est d'explorer les propriétés des NTCs dans le domaine de fréquence des THz. Ce but sera atteint à l'aide d'expériences de spectroscopie THz dans le domaine temporel sur des films de NTCs sur substrat de GaAs et de silicium. L'emphase sera mise sur la démonstration des propriétés antiréfléchissantes de ces films dans le domaine des fréquences THz, ouvrant la porte à plusieurs applications prometteuses de ces films.

Le mémoire se sépare en trois chapitres incluant l'introduction :

- Le chapitre deux sera dédié à la fabrication des échantillons et à l'élaboration d'une méthode systématique de détermination des épaisseurs pour les films de NTCs. Les échantillons étudiés dans le cadre de nos travaux sont constitués de films de NTCs préparés par la méthode de filtration sous vide. Deux méthodes de mesures d'épaisseurs seront comparées : l'AFM et l'ellipsométrie spectroscopique.

- Le chapitre trois décrit les expériences d'absorption THz entrepris sur les échantillons. Une description du montage de la spectroscopie THz dans le domaine temporel (STHz DT) est proposée en début de chapitre suivie des résultats de l'expérience et d'une démonstration des propriétés des films à agir comme couches antireflets.



## 2 Chapitre 2 Fabrication de films de nanotubes de carbone sur substrat et leur caractérisation

### 2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de décrire la fabrication systématique et la caractérisation des films de nanotubes de carbone déposés sur des substrats de GaAs et de Si. Nous allons dans le chapitre suivant procéder à des expériences de spectroscopie THz sur ces échantillons. Afin d'obtenir des résultats reproductibles, il est de première nécessité d'avoir une méthode bien contrôlée et systématique de fabrication et de calibration des films. L'élément crucial et contrôlable pour une couche pour accorder l'impédance entre deux milieux distincts est l'épaisseur de la couche de NTCs (cf. chapitre 3). Avant donc d'attaquer les expériences de spectroscopie THz, il est de première nécessité d'établir une méthode fiable qui permet la mesure de l'épaisseur de la couche et qui tient compte des particularités des films de NTCs.

Deux méthodes sont ici comparées pour déterminer les épaisseurs : l'AFM et l'ellipsométrie spectroscopique. Après la description des principes de fonctionnement de l'AFM et de l'ellipsométrie, la technique de préparation des films par filtration sous vide et leur dépôt sur substrat sont détaillés. La suite du chapitre, dédiée à la caractérisation des échantillons, comprend la mise en forme des films par microscope optique et par AFM, la détermination d'épaisseurs réelles par ellipsométrie et AFM, ainsi qu'une analyse de la relation des couleurs des films à leur épaisseur.

### 2.2 Principes de fonctionnement

#### 2.2.1 AFM

L'AFM est une technique de profilométrie couramment utilisée dans la détermination d'épaisseurs de couches. Cet appareil fait partie d'une famille de microscopie où une pointe sonde la topographie de la surface à imager et un détecteur enregistre le mouvement de la pointe [34]. En mode contact intermittent (*tapping*, en anglais), la pointe tape doucement sur la surface en oscillant à une fréquence légèrement inférieure à celle de sa résonance en parcourant en largeur la surface à imager. Lorsqu'elle rencontre une structure élevée, elle

subit un changement de hauteur. La détection se fait par photodiode : un faisceau laser réfléchi sur le levier, qui est un bras au bout duquel est fixée la pointe, est capté en tout temps par une photodiode (Figure 2-1a). Le mouvement vertical du bras rend compte de la hauteur des structures sur la surface. La réflexion du laser sur le bout du cantilever change de position sur la photodiode qui envoie un signal proportionnel à ce changement de position au logiciel et à la boucle de rétroaction. Le logiciel traite ce signal analogue et reconstitue l'image. Le levier est attaché à un scanner fabriqué avec un matériau piézoélectrique qui permet le déplacement horizontal (en  $xy$ , dans le plan de la surface) et vertical (en  $z$ ). La photodiode, qui est reliée à la boucle de rétroaction (Figure 2-1b), ajuste la hauteur du levier et maintient son amplitude constante pour que celui-ci ait toujours une interaction constante avec les structures à imager.

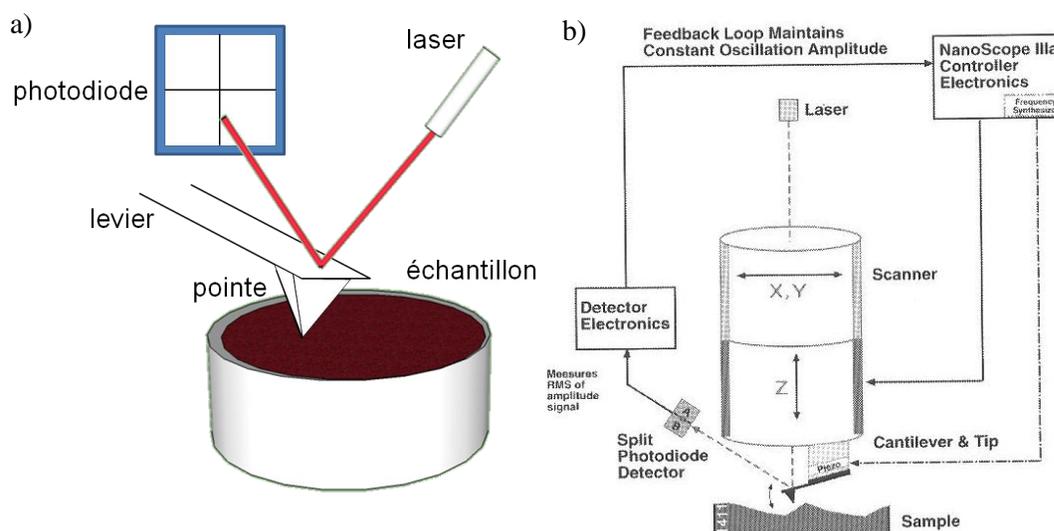


Figure 2-1 a) Dessin des composants du système de détection de l'AFM ; b) schéma du principe de fonctionnement de l'AFM. (b) tiré de [34].

Cette amplitude diminue quand la pointe rencontre une crête et elle augmente quand la pointe rencontre un creux. L'image est reconstruite par la variation de l'amplitude détectée par la photodiode. En effet, les forces agissant sur la pointe sont les forces associées à un potentiel représenté à la Figure 2-2, un potentiel semblable à celui de Lennard-Jones. La pointe et la surface interagissent à longue et à courte portée. À longue portée, on retrouve

principalement les forces électromagnétiques et les forces de van der Waals. À courte portée, on retrouve les interactions chimiques atome-atome de la pointe et de la surface, notamment les atomes chimisorbés et physisorbés ainsi que les forces de friction et de déformation [35].

Sachant que la force  $F$  ressentie par la pointe est l'opposé du gradient du potentiel d'interaction  $U(z)$  qui dépend de la distance pointe-surface  $z$ ,

$$\mathbf{F}(z) = -\nabla U(z) \quad (2-1),$$

pour des déplacements de la pointe autour du point d'équilibre ( $z$  pour lequel le potentiel est à son minimum), la pointe a un comportement d'oscillation linéaire similaire à celui d'un ressort et peut être représenté par la loi de Hooke avec une constante de rappel  $k_{\text{res}}$

$$\mathbf{F} = -k_{\text{res}} \Delta \mathbf{z} \quad (2-2).$$

Ainsi, lorsque la pointe est en opération elle chevauche les régimes d'attraction et de répulsion, où la force exercée sur elle l'attire vers la surface et la repousse de celle-ci. Quand elle est plus près de la surface que la distance d'équilibre, les nuages électroniques des atomes de la surface et de ceux au bout de la pointe se recouvrent. Le principe d'exclusion de Pauli les fait repousser l'un de l'autre. En revanche, quand le bout de la pointe est repoussé plus loin que la position d'équilibre, les forces de van der Waals l'attirent vers la surface.

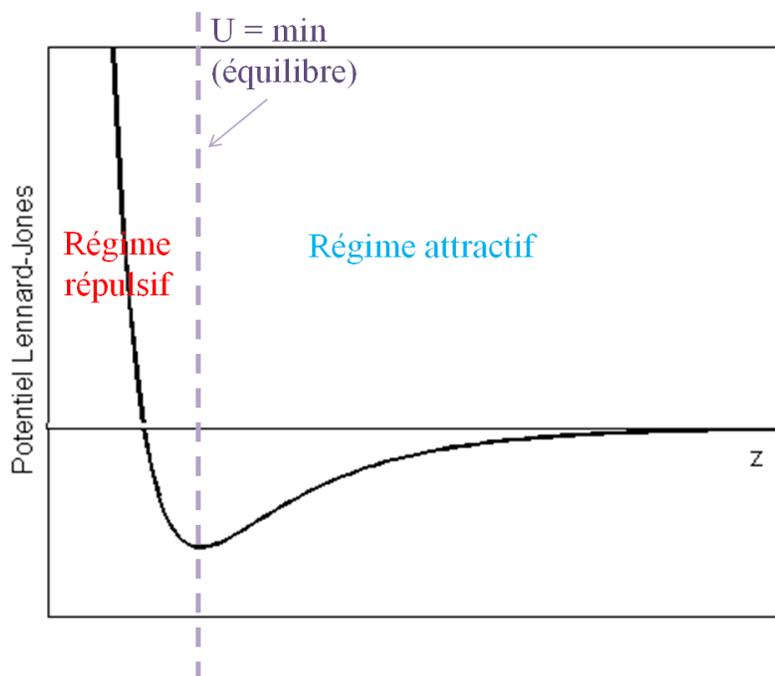


Figure 2-2 Potentiel d'interaction du bout de la pointe avec la surface.

L'AFM est une microscopie très utilisée pour des images de l'ordre du nanomètre. La résolution latérale de l'image (dans le plan  $xy$ ) dépend de la forme de la pointe (mince ou évasé) et du rayon de courbure de celle-ci étant donné que l'image est la convolution de la forme de la pointe avec la topographie de la surface. Plus le rayon de courbure est petit, plus la pointe est apte à résoudre des structures petites. À cause de cela, dans une image AFM, la largeur de la structure est moins fidèle à la réalité que la hauteur de celle-ci, de sorte que les largeurs paraissent plus grandes qu'elles ne le sont en réalité [34]. Sans compter qu'une pointe endommagée ou ayant un bout cassé a un diamètre plus grand à cause de sa forme triangulaire et donne des images de qualité moindre et ayant une plus basse résolution. Pour les expériences d'épaisseurs entrepris dans cet ouvrage, la pointe est fonctionnelle tant qu'elle sonde le substrat et non un mince tapis de nanotubes sur le substrat. La résolution verticale de l'image, c'est-à-dire celle associée à la hauteur des structures est déterminée par la sensibilité du scanner dans la direction  $z$ . Cette résolution est inférieure à  $1 \text{ \AA}$ . Il est à mentionner que le bruit acoustique environnant l'AFM lorsqu'il est en opération perturbe le mouvement de la pointe à cause des vibrations de l'air.

### 2.2.2 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique très sensible qui permet de déterminer l'épaisseur ou les constantes optiques d'une couche mince. C'est une méthode rapide, non destructrice de l'échantillon. La principale difficulté de l'ellipsométrie réside dans le fait que les données expérimentales doivent être ajustées à un modèle physique afin de soutirer l'information nécessaire. Des recettes numériques de régression linéaire sont requises pour extraire les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction ou encore de déterminer l'épaisseur du film.

Le principe de l'ellipsométrie spectroscopique est d'envoyer une onde polarisée linéairement sur la surface de l'échantillon généralement à angle rasant et de mesurer un changement de polarisation sur l'onde réfléchi (voir Figure 2-3) [36]. Ce changement de polarisation survient à cause du fait que les composantes orthogonales parallèle (p) et perpendiculaire (s) du champ électrique de l'onde incidente changent de phase et d'amplitude lorsqu'elles traversent la couche à mesurer. Rappelons que les composantes p et s sont les composantes du champ électrique qui sont parallèle (p) et perpendiculaire (s) au plan d'incidence, le plan formé par le vecteur de propagation incident  $\mathbf{k}_i$  et le vecteur de propagation réfléchi  $\mathbf{k}_r$ . Ainsi, l'onde incidente, qui était polarisée linéairement, c'est-à-dire qu'elle avait ses composantes s et p du champ électrique qui avaient une amplitude égale et un déphasage nul (Figure 2-3a), acquiert un changement d'amplitude et de déphasage suite à sa réflexion sur la surface.

Lorsqu'elle est réfléchi sur l'échantillon, l'amplitude et la phase de chaque composante p et s changent selon les équations de Fresnel :

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 - \tilde{n}_1 \cos \phi_2}{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \phi_2} \quad (2-3),$$

$$\tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 - \tilde{n}_2 \cos \phi_2}{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 + \tilde{n}_2 \cos \phi_2} \quad (2-4),$$

$$\tilde{t}_p = \frac{2\tilde{n}_1 \cos \phi_1}{\tilde{n}_2 \cos \phi_1 + \tilde{n}_1 \cos \phi_2} \quad (2-5),$$

$$\tilde{t}_s = \frac{2\tilde{n}_1 \cos \phi_1}{\tilde{n}_1 \cos \phi_1 + \tilde{n}_2 \cos \phi_2} \quad (2-6),$$

où  $n_1$  et  $\phi_1$  sont l'indice de réfraction et l'angle du milieu incident et  $n_2$  et  $\phi_2$  sont l'indice de réfraction du milieu sur lequel l'onde est réfléchi, tel qu'indiqué sur la Figure 2-3c.

Le changement de polarisation mesuré est exprimé par le rapport entre le coefficient de réflexion complexe p et s éliminant ainsi la nécessité de mesurer les faisceaux incident et réfléchi séparément. Les paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  sont associés à la grandeur et à la phase de ce rapport

$$\rho = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (2-7).$$

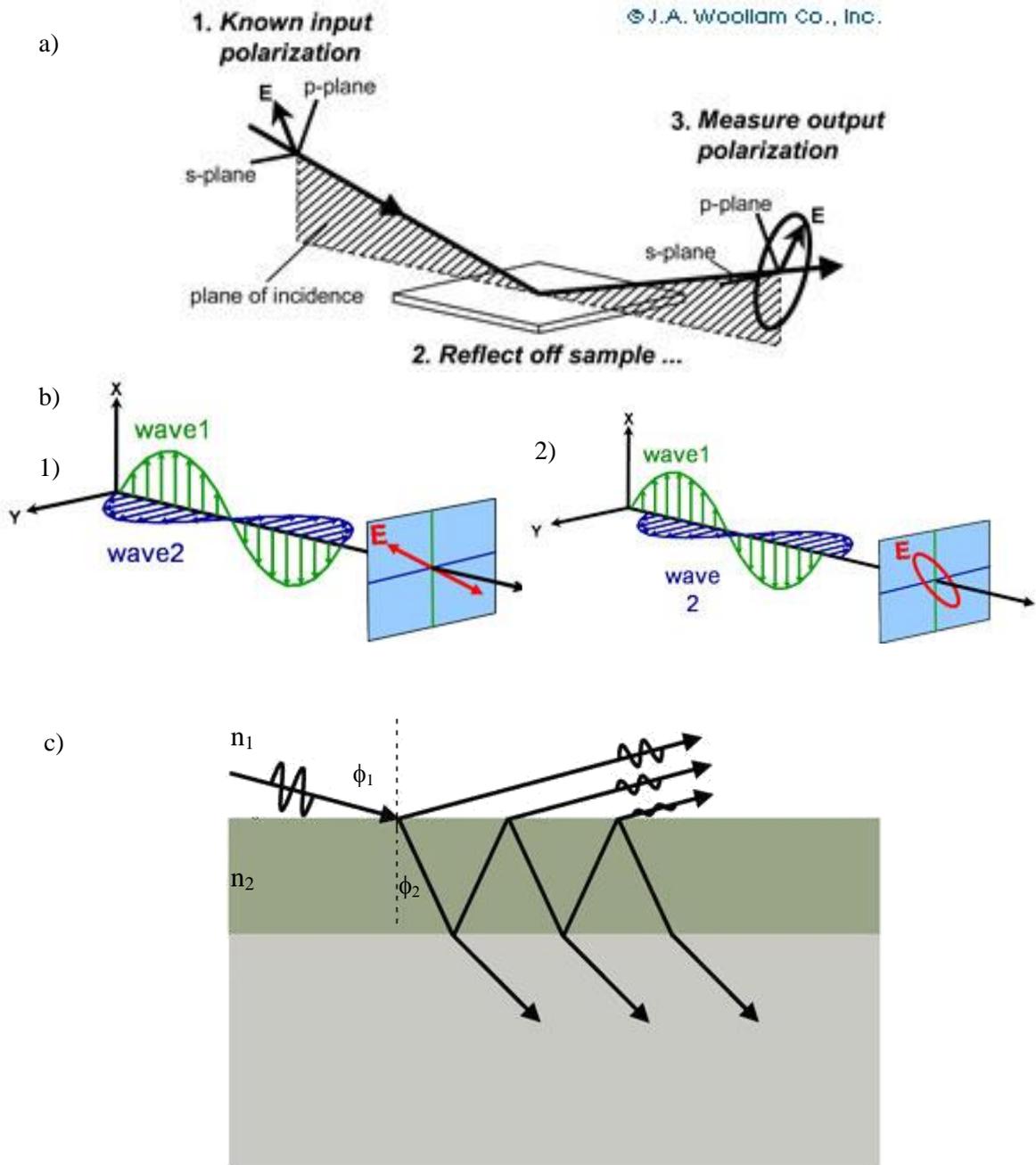


Figure 2-3 a) Principe de fonctionnement de l'ellipsométrie spectroscopique ; b) 1) champ électrique polarisée linéairement ; 2) champ électrique polarisée elliptiquement ; c) ondes réfléchies dans une couche mince déposée sur substrat. Adapté de [36]

Le rapport des coefficients de réflexion mesurés contient l'information sur l'épaisseur de la couche qui doit être caractérisée. En effet, dans le cas où l'échantillon est formé d'une couche sur un substrat, lorsque l'on y envoie l'onde, une partie de l'onde est réfléchiée et une partie est transmise et réfléchiée de nouveau en subissant une ou plusieurs réflexions (voir Figure 2-3c). L'onde réfléchiée perçue par le détecteur est la somme des ondes qui font des réflexions multiples à l'intérieur de la couche (Figure 2-3c) qui est donnée par l'équation 2-8

$$E^{refl} = \frac{\tilde{r}_1 + \tilde{r}_2 e^{-i2\beta}}{1 + \tilde{r}_1 \tilde{r}_2 e^{-i2\beta}} E^{inci} \quad (2-8),$$

avec  $\beta(\tilde{n}_2, d, \lambda) = 2\pi\tilde{n}_2 \frac{d}{\lambda} \cos\phi_2$  et  $d$  est l'épaisseur de la couche 2,  $\tilde{n}_2$  est l'indice de refraction de la couche 2, et  $\lambda$  est la longueur d'onde et  $\phi_2$  est l'angle de réfraction (voir Figure 2-3c). Le coefficient de réflexion, qui est le rapport entre les champs électriques de l'éq. 2-8, est fonction de  $\tilde{n}_2$ ,  $d$  et  $\lambda$

$$\tilde{r}_{s,p}(\tilde{n}_2, d, \lambda) = \frac{\tilde{E}_{s,p}^{total}}{\tilde{E}_{s,p}^{incident}} \quad (2-9).$$

Une analyse par régression est requise afin de soustraire l'épaisseur de la couche ou les constantes diélectriques, étant donné la complexité des équations 2-8 et 2-9. À un angle d'incidence donné les paramètres  $\psi$  et  $\Delta$  sont mesurés pour chaque longueur d'onde. Les constantes optiques sont générées à partir de ces données expérimentales. Un modèle mathématique est créé par l'utilisateur et, à partir de valeurs initiales de  $d$  et de  $n_2$ , les constantes optiques théoriques  $n_R$  et  $n_I$  sont calculées. Les constantes optiques théoriques et expérimentales sont comparées et les paramètres du modèle sont ajustés afin de diminuer l'erreur par un modèle de convergence.

Afin d'obtenir des mesures d'épaisseur fiables, la couche devra avoir une épaisseur locale stable sur l'étendue du faisceau incident. En effet, l'épaisseur est déterminée par l'interférence constructive ou destructive de l'onde réfléchiée sur la surface ( $E_1$ ) avec les ondes ressorties de la couche après plusieurs réflexions dans celle-ci ( $E_2$ ,  $E_3$ , etc.). Afin d'obtenir des mesures fiables, la différence de phase entre les ondes doit être stable dans

l'espace. Donc, la variation d'épaisseur de la couche à mesurer doit être beaucoup plus petite que les longueurs d'ondes du faisceau incident. Sans compter que la couche doit être le plus possible homogène puisque les modèles mathématiques établis pour l'analyse des résultats considèrent que les constantes optiques ne changent pas en fonction de l'épaisseur de la couche. Aussi, l'épaisseur de la couche ne doit pas être beaucoup plus petite ou beaucoup plus grande que la longueur d'onde du faisceau sonde l'échantillon afin que la phase mesurée soit significative. De plus, la rugosité de l'interface entre l'air et la couche à mesurer ne devrait pas dépasser 10% de la longueur d'onde du faisceau sonde. Finalement, comme cette technique de caractérisation repose sur l'adaptation d'un modèle mathématique, plus la couche à mesurer a une structure complexe, plus l'adaptation du modèle devient difficile et moins fidèle à la réalité.

## **2.3 Partie expérimentale**

### **2.3.1 Source des NTCs**

Les nanotubes de carbones utilisés dans ces expériences sont des nanotubes de carbone mono-paroi venant d'un don du groupe de B. Simard du CNRC (Conseil National de Recherches Canada). Ils sont synthétisés par la méthode d'ablation laser à deux faisceaux [37]. La synthèse est effectuée dans un four électrique chauffée à 1450 K dans une atmosphère d'argon (500 Torr). Le graphite dopé 0,6 % atomique de Cobalt et de Nickel est pulvérisé par un laser Nd :YAG pulsé nanoseconde (1064 nm ou 532 nm) tandis que le second laser sert à refroidir le panache de fumée. Le matériel produit donne un très bon rendement (80%) de nanotubes de carbone avec une contamination de métaux catalyseurs d'environ 6% massique. La distribution de diamètres des NTCs est de 1,1 à 1,5 nm.

### **2.3.2 Purification des NTCs**

Les feuillets ainsi synthétisés contiennent les NTCs entremêlés et regroupés en fagots et entremêlés et du carbone amorphe et des NTCs partiellement graphitisés. Afin d'être utilisables, les NTCs doivent subir un traitement de purification par l'acide nitrique, adaptée dans notre groupe à partir de la procédure décrite par Liu et coll. [38]. Le procédé

consiste à disperser dans 250 mL d'acide nitrique (de concentration 70%, qualité ACS, Fisher) 98 mg de feuillets de nanotubes de carbone. Une agitation magnétique est utilisée afin de séparer les feuillets. Après un chauffage à reflux à une température d'environ 85 °C dans l'acide nitrique pendant une durée de quatre heures, la solution est filtrée sur des membranes fabriquées en PTFE ayant des pores de 1,22  $\mu\text{m}$  (Santorius). Après séchage, le dépôt de NTCs est redispersé dans l'eau déionisée afin que les NTCs y soient reflusés de nouveau à une température de 70°C pendant toute la nuit. Ce deuxième reflux a pour but de les rincer et d'y éliminer toute trace d'acide nitrique. Les NTCs sont finalement recueillis par filtration sur un filtre de PTFE et séchés à l'air libre. Une fois purifiés les NTCs sont mis en solution de cholate de sodium de manière à avoir une concentration d'environ 0,1 mg de NTCs par mL de solution de sodium cholate (1 mg/mL). Ce mélange est plongé dans un bain à ultrasons et traité à intensité faible pendant une heure pour disperser le plus possible les NTCs. Il est ensuite soumis à des ultrasons intenses générés par une pointe à ultrasons afin qu'elle soit bien homogénéisée et que les nanotubes se séparent le plus possible des fagots. La solution est centrifugée à une accélération de 5400 rpm pendant une heure. Le surnageant est prélevé soigneusement sans causer de remous dans l'éprouvette afin de ne pas redisperser les différentes densités de matière qui ont été hétérogénéisées par l'action de la gravité. Le surnageant est à ce stade prêt à être calibré afin d'être utilisé pour fabriquer des films de NTCs.

### **2.3.3 Calibration grossière de la solution**

La calibration de la solution-mère est nécessaire afin de maintenir un contrôle sur l'épaisseur des films de NTCs fabriqués. La calibration du surnageant se fait d'abord de manière grossière à l'aide de spectres optiques et se base sur la loi de Beer-Lambert. Zhao et coll. ont démontré qu'il est possible d'obtenir un très bon estimé de la quantité de NTCs présent dans une solution au moyen des spectres d'absorption [39]. La solution est diluée de manière à obtenir une épaisseur de film approximative en filtrant un volume donné de solution. Des valeurs étalons d'absorbance à une longueur d'onde précise (voir Tableau 2-1) sont utilisées pour déterminer le facteur de dilution du surnageant.

Tableau 2-1 Absorbances optiques du spectre de calibration pour un parcours optique de 1 cm, ouverture du spectromètre a un diamètre de 1,5 mm

Longueur d'onde (nm)	Absorbance (densité optique)
1200	0,09
800	0,15
600	0,19

Pour calibrer, il convient de prendre un spectre d'absorption dans le visible/proche infrarouge du surnageant et de diviser l'absorbance du spectre du surnageant par les valeurs d'absorbance-étalon de la longueur d'onde correspondante. Les quotients, qui sont normalement très proches l'un de l'autre pour les trois longueurs d'onde, sont moyennées. Le facteur de dilution du surnageant est déterminé par l'équation

$$\text{Moyenne des quotients} \times 8,5 = \text{facteur de dilution de calibration.}$$

Le surnageant a été dilué afin de pouvoir prendre un spectre d'absorption pour la calibration. Ce facteur de dilution a été pris en compte en étant multiplié par le facteur de dilution de calibration. Le facteur 8,5 est empirique et il provient de plusieurs essais. En suivant cette démarche de calibration, la filtration de 1 mL de solution calibrée donne un film de 1 nm d'épaisseur. La calibration sera raffinée par la détermination de courbes de calibration à l'aide de méthode de mesure d'épaisseur des films détaillée plus loin.

### 2.3.4 Filtration des films

La solution-mère de cholate de sodium étant calibrée, la prochaine étape consiste à filtrer sous vide des volumes précis de ladite solution afin de recueillir des NTCs enchevêtrés dans un matelas d'une épaisseur donnée sur le papier filtre en cellulose. Le montage de laboratoire utilisé pour cette technique est illustré à la Figure 2- 4. La solution de nanotubes, qui est versé dans le contenant en haut du montage, est aspirée par le vide à travers le filtre (MF mixed cellulose ester) ayant des pores de 0,22 $\mu$ m. Les nanotubes, étant de plus grande taille que les pores de la membrane de cellulose, s'accumulent sur celle-ci tandis que le filtrat est évacué dans l'erlenmeyer.

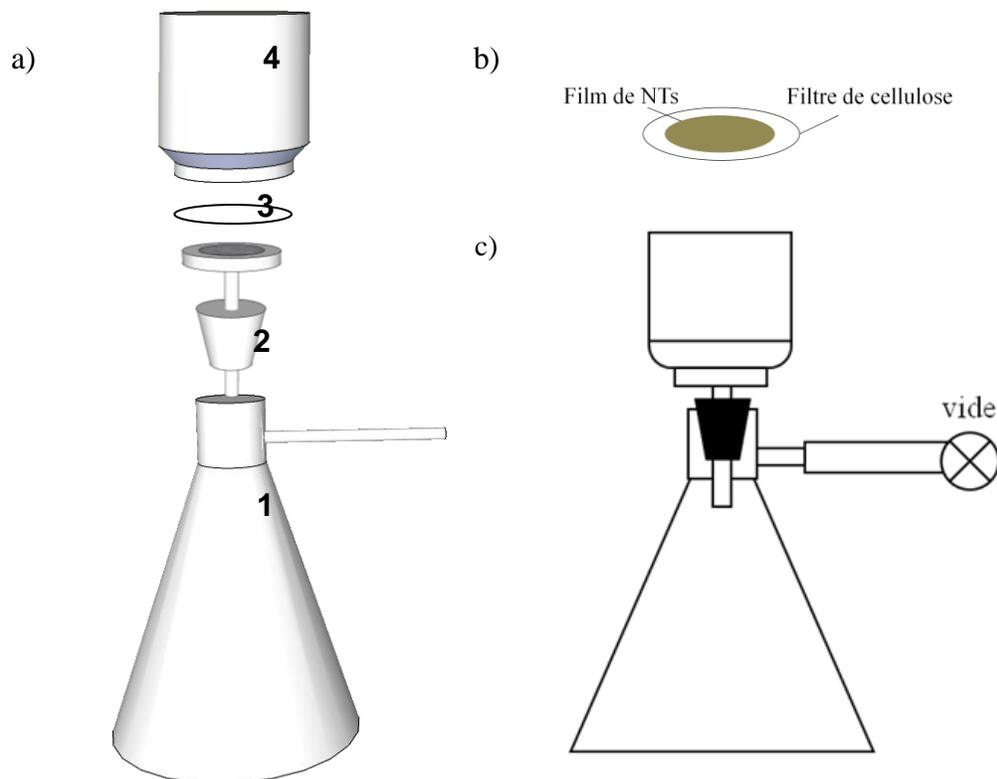


Figure 2- 4 a) Montage utilisé pour la filtration des NTCs 1) Erlenmeyer 2) bouchon de verre poreux 3) papier filtre en cellulose 4) bécher contenant la solution ; b) schéma du montage.

L'épaisseur du film est fonction du volume de solution de nanotubes filtré de sorte que cette technique offre la commodité de cibler une épaisseur particulière de film de NTCs. De telles épaisseurs-cibles, dites « nominales » sont directement proportionnelles au volume de solution filtré. Il est à noter que jusqu'à ce que les épaisseurs réelles des échantillons soient établies, les échantillons seront désignés par leur épaisseur nominale (par exemple, GaAs50nm). Une fois le volume déterminé, de l'eau déionisée est ajoutée à la solution afin que les NTs soient répartis plus uniformément sur l'étendue du film. Dès que la solution à filtrer est écoulee en totalité, la vanne du vide est immédiatement fermée afin que l'air ne soit pas aspiré et qu'il ne se dépose pas des impuretés ou de la poussière sur le filtre. Une fois fabriqué, le filtre contenant le film de nanotubes est laissé pour séchage à l'air ambiant durant la nuit.

### 2.3.5 Nettoyage du substrat

Avant de déposer le film de nanotubes, il convient de nettoyer le substrat afin que le film y adhère bien et afin d'être assuré que l'absorption THz n'est causée par rien d'autre que les NTCs et le substrat. Dans cet ouvrage, les deux types de substrats utilisés, le GaAs et le silicium, ont une procédure propre à chacun. Dans le but d'enlever toute forme de graisse ou d'impureté de la surface, le substrat de GaAs (environ 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) sont bouillis successivement dans l'acétone, l'isopropanol et de l'eau déionisée pendant 10 min dans chaque bain. Durant les transferts d'une substance à l'autre, le séchage à l'air est évité pour prévenir l'adhérence des résidus et saletés sur les substrats. Ensuite, pour finaliser le traitement de nettoyage, les substrats de GaAs sont gravés au HCl. Le HCl est connu pour graver l'oxyde natif de la surface [40]. Les substrats sont ensuite immergés dans une solution d'acide chlorhydrique bouillante (HCl : H<sub>2</sub>O, rapport 1 : 1) pendant 10 min et par la suite plongés dans un bain d'eau déionisée pour le rinçage. Ils sont ensuite séchés au pistolet d'azote. Pour leur nettoyage, le substrat de silicium sont plongés dans une solution de piranha (1 : 3 ; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pendant 20 minutes. Cette solution ultra corrosive enlève tout résidu organique et fonctionnalise les surfaces oxydées avec des groupements –OH. Après quoi, ils sont immergés à deux reprises dans de gros volumes d'eau déionisée puis séchés au pistolet d'azote.

### 2.3.6 Dépôt des films

Les films de NTCs peuvent être déposés sur pratiquement n'importe quel substrat. Le film est trempé dans du dichlorobenzène (DCB) jusqu'à ce qu'il devienne transparent. En mouillant ainsi le filtre et le film, la pellicule mince de DCB favorise l'adhérence du film sur le substrat grâce aux forces capillaires et à la tension de surface. Le film mouillé est collé du côté des nanotubes contre le substrat de manière à ce qu'il y ait adhérence sans bulles d'air piégés entre le film et le substrat. À ce stade, il convient de dissoudre le filtre de cellulose dans de l'acétone sans que le film collé sur le substrat ne bouge, autrement, le film risque de se plier, de se décoller et même de se déchirer. Pour ce faire, la technique consiste à transférer le substrat avec le film dans un petri et à monter doucement le niveau d'acétone avec une pipette Pasteur de façon à ce que le film sur le substrat ne bouge pas par le flot d'acétone. Cette étape doit être exécutée rapidement mais doucement de manière à

ce que le film ne se décolle pas suite à une évaporation du DCB mais que la tension superficielle de l'acétone ne fasse pas décoller le film du substrat. L'échantillon submergé est laissé pendant 30 minutes dans l'acétone afin de favoriser la dissolution de la cellulose. Après quoi, le niveau d'acétone est baissé doucement à l'aide de la pipette de façon à ce que l'échantillon soit exondé de l'acétone sans toutefois laisser l'acétone sécher sur celui-ci. Un autre bain d'acétone de courte durée (environ une minute) est donné à l'échantillon dans un autre petri pour finaliser la dissolution de la cellulose. Ensuite, avant que l'acétone n'ait séché, les échantillons sont trempés dans un bain d'IPA pendant environ une minute afin de retirer l'acétone et de coller définitivement le film au substrat. L'échantillon est séché au pistolet d'azote l'échantillon avec un faible débit pour ne pas plisser le film. Finalement, les échantillons sont recuits sous vide à une température de 500°C pendant une heure.

### 2.3.7 Caractérisation

La caractérisation comprend les spectres optiques des films, l'imagerie AFM de la topographie des films, la mesure d'épaisseurs par AFM et par ellipsométrie spectroscopique et l'analyse des couleurs des films par microscopie optique. Les spectres sont acquis à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de fourier (FTIR) Vertex 80 de Bruker Scientific Instruments avec une source optique de tungstène, une lame séparatrice de CaF<sub>2</sub> et un détecteur DLaTGS à température ambiante. Le bras de l'interféromètre fait 256 balayages et la résolution des spectres est de 8 cm<sup>-1</sup>. Les spectres sont pris dans le proche infrarouge (2350 à 11000 cm<sup>-1</sup>).

Les images AFM pour visualiser la topographie et mesurer l'épaisseur des films ont été acquises à l'aide d'un AFM (Digital Instruments Nanoscope VIa). L'épaisseur des films est déterminée par la mesure de la hauteur de la marche formée par le film de nanotube sur le substrat. À l'exception de l'échantillon ayant le film le plus mince, cette marche est mesurée dans une craque ou une égratignure déjà présente dans notre film ou délibérément créée avec des pinces. Des images de 30µm de largeur et 5 à 10 µm de longueur sont prises (voir 2-5 a). Toutes les images sont prises en mode contact intermittent (*tapping*) et sont traitées avec les commandes du logiciel Nanoscope 6.13.

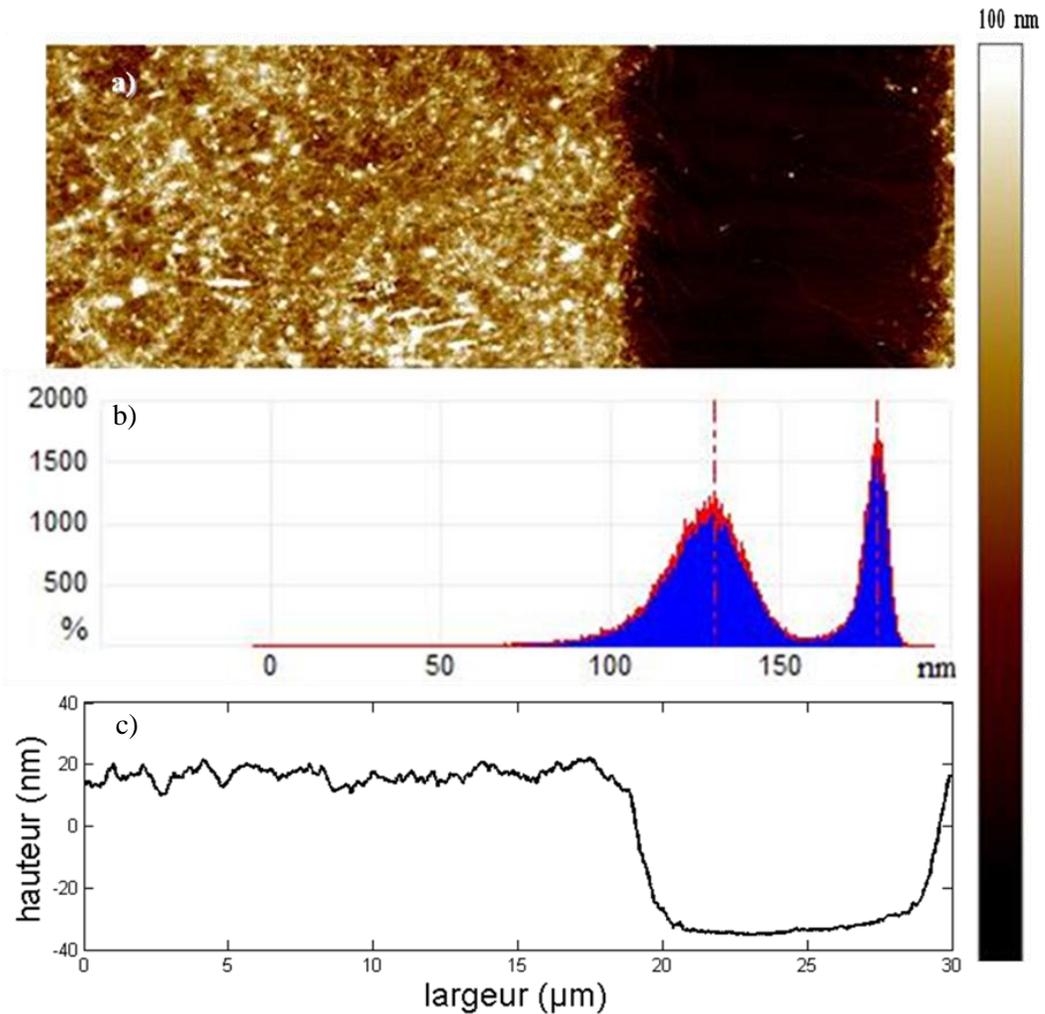


Figure 2- 5 a) Image AFM de la bordure d'un film. La zone uniforme foncée est le substrat ; b) Distribution en histogramme de l'image en a ; c) profil de l'image en (a).

La mesure de la marche est très sensible à la façon dont on traite les images. C'est pourquoi toutes les images sont traitées de la même manière et une attention particulière est prêtée au traitement des images. Tout d'abord, elles sont aplanies en éliminant toute pente ou inclinaison de l'image à l'échelle nanométrique (commande *flatten* dans Nanoscope). En effet, pour chaque ligne horizontale de l'image, la composante linéaire de l'image est soustraite de la ligne de façon à ce que l'image corrigée soit aplanie [34]. Le deuxième traitement de l'image consiste à faire un ajustement d'un plan sur une portion de l'image sélectionnée afin que ce plan modélisé soit soustrait de la totalité de l'image. Initialement, l'image a, dans la plupart des cas, une inclinaison à l'échelle micrométrique. Ainsi, il est

important de s'assurer que le plan de référence utilisé est bel et bien celui du substrat de GaAs. Ce second traitement se fait à l'aide de la commande *PlaneFit*. Une fois que l'image est corrigée, la distribution de la profondeur de chaque pixel de l'image est générée par la commande *depth*. Les plateaux formés de deux parties plates dans nos images donnent deux gaussiennes qui correspondent à la partie surélevée et à la partie basse du plateau (Figure 2-5b). Les plateaux correspondent au substrat et à la surface du film. Le substrat de GaAs est représenté par la gaussienne étroite (à droite) parce qu'il est plus plat et moins rugueux que le film. La différence entre les valeurs moyennes autour desquelles les gaussiennes sont centrées équivaut à l'épaisseur du film. L'écart-type de la gaussienne correspondant au film établit la rugosité du film (celle de gauche sur la 2-5 c).

L'AFM sonde très localement une surface. Donc, afin d'avoir une valeur représentative de l'épaisseur, la valeur de l'épaisseur retenue des analyses est la moyenne de trois mesures AFM à différents endroits sur le film pour un même échantillon. Étant donné que les écarts-types sont plus petits que la rugosité, l'incertitude sur la valeur de l'épaisseur est la moyenne des rugosités des trois images.

Toutes les mesures d'ellipsométrie sont prises avec l'ellipsomètre de J. A. Woolam et les modélisations sont effectuées avec le logiciel WVASE32 à angle d'incidence de  $74,8^\circ$  dans la gamme UV-vis-NIR (200 à 900 nm). Le système modélisé qui correspond à notre échantillon est illustré à la Figure 2-6. Les substrats ont été simulés en premier lieu afin de bien modéliser la couche d'oxyde natif avec une couche Cauchy.

La fonction de dispersion du substrat a quant à elle été prise à partir des données tabulées dans la librairie du logiciel. L'épaisseur du substrat importe peu puisqu'il a le comportement d'un matériau massif. Le modèle de l'échantillon avec le film comporte 3 couches : le film de NTCs, l'oxyde natif du substrat et le substrat lui-même. Le film de NTCs a été modélisé par une couche genosc (de l'anglais *general oscillator*) des fonctions de dispersion de Lorentz et de Tauc-Lorentz.

Les valeurs de départ pour les itérations sont les épaisseurs déterminées par AFM. Dans les expériences, le critère pour arrêter les itérations est que l'erreur moyenne au carré, (MSE de l'anglais *mean square error*) baisse de manière satisfaisante. Le MSE est donné par

$$MSE = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=0}^N \left[ \left( \frac{\psi_i^{\text{mod}} - \psi_i^{\text{exp}}}{s_{\psi,i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{s_{\Delta,i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right], \quad (2-10),$$

où  $N_p$  est le nombre de paires de  $\psi$  et  $\Delta$ ,  $M$  est le nombre de paramètres variables dans le modèle,  $s$  est l'écart-type sur les points expérimentaux [36].

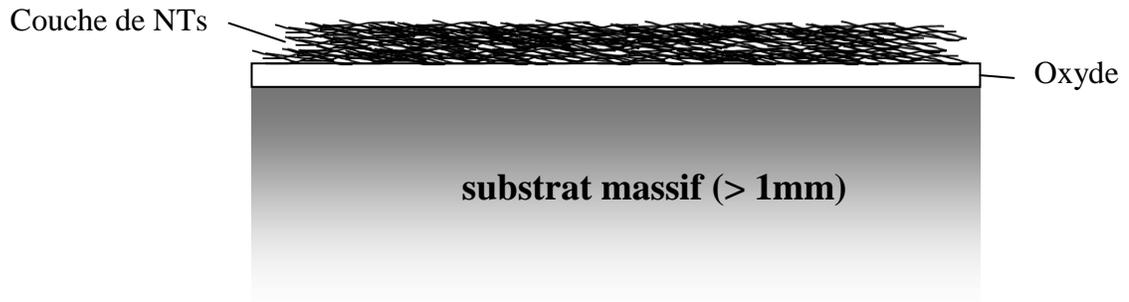


Figure 2- 6 Illustration du système utilisé pour la modélisation en vue de déterminer l'épaisseur de la couche de NTCs par ellipsométrie

Les photographies des films dans la section d'analyse des couleurs des films sont prises par le microscope optique Olympus BX51 avec le même grossissement de l'objectif (X10) la même luminosité pour tous les films et un temps d'exposition constant pour chaque image.

## 2.4 Résultats

### 2.4.1 Mise en forme

La Figure 2- 7 montre l'absorbance des films tirée de la transmittance du film en négligeant la réflexion. Malgré le fait que le bruit de fond n'est pas constant d'un échantillon à l'autre, il est manifeste que l'amplitude du premier pic de singularité  $S_{11}$  à  $5400 \text{ cm}^{-1}$  et celle du pic  $S_{22}$  à  $10700 \text{ cm}^{-1}$  semblent dépendantes de l'épaisseur du film. Selon ces pics, les films ont

l'air d'être constitués de NTCs ayant des caractéristiques semblables puisque les mêmes bandes d'absorption sont visibles.

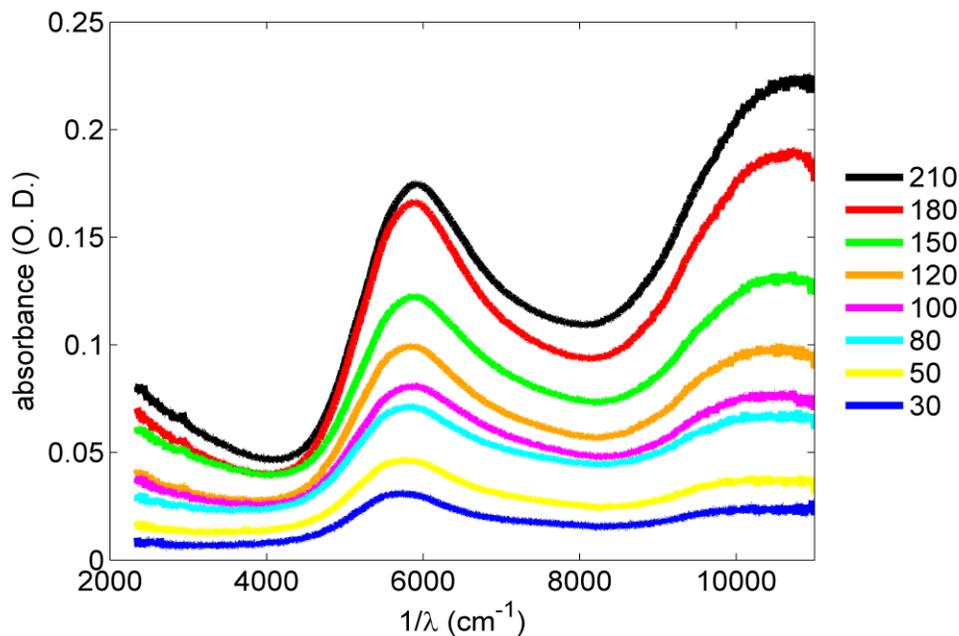


Figure 2- 7 Absorbance dans le visible/proche infrarouge des échantillons de GaAs nommée par leur épaisseur nominale.

La Figure 2-8a présente une image par microscopie optique des films. La topographie à l'échelle nanoscopique est représentée sur la Figure 2-8b. Les films sont des enchevêtrements de petits fagots de NTCs empilés les uns sur les autres. Les taches blanches sont probablement des impuretés (traces de cellulose, carbone amorphe, etc.). Dans l'image AFM, la largeur des NTCs paraît plus grande que la largeur réelle parce qu'une image AFM est la convolution de la pointe avec l'objet à mesurer [41]. La plupart des films ont une apparence lisse au microscope optique (Figure 2-8a).

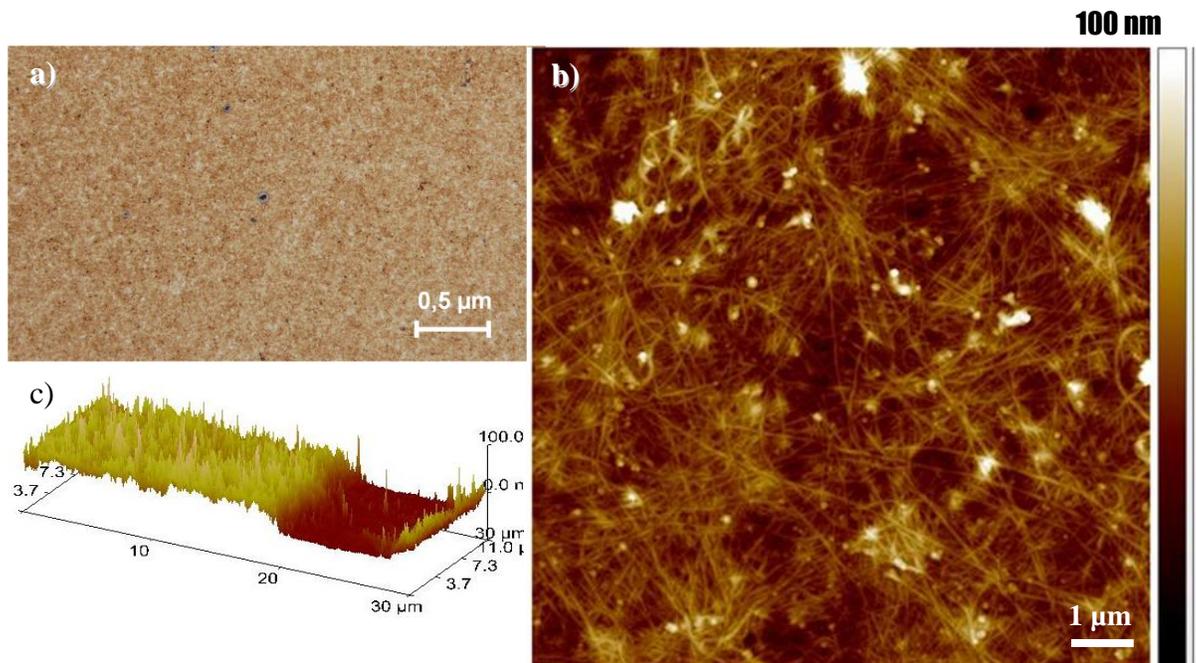


Figure 2-8 a) Image par microscopie optique de l'apparence d'un film ; b) image AFM de la topographie d'un film ; c) représentation 3 D d'une image AFM d'une marche créée par le film sur le substrat de GaAs.

Par la largeur à mi-hauteur de la distribution, on peut déduire que la surface présente une rugosité se situant dans la dizaine de nanomètres. La Figure 2-8c montre une représentation tridimensionnelle de la marche mesurée par AFM. Sur le plateau surélevé, la rugosité de l'échantillon est grande et des pics pointus sont bien visibles. En réalité, ces pics paraissent abrupts à cause du rapport d'aspect de 1000 : 1 de la hauteur (axe z) qui est en nanomètres et des dimensions latérales (axes x et y) qui sont en micromètres. Cette représentation a pour effet d'accentuer de manière exagérée la rugosité. On peut néanmoins voir la rugosité du film qui est plus grande que celle du substrat. Les pics sur le substrat sont des impuretés car bien que nettoyés les substrats contiennent toujours une trace de saleté.

## 2.4.2 Mesures par AFM et par ellipsométrie

La figure 2-9 montre tous les résultats des épaisseurs des films mesurées par AFM et en ellipsométrie. Il semble qu'une relation linéaire existe entre l'épaisseur nominale et l'épaisseur AFM (coefficient de corrélation linéaire de 0,995). Rappelons ici que l'épaisseur nominale est celle qui est proportionnelle au volume de NTCs filtré. À cause de la pente constante, de façon générale, la compacité des films semble donc constante avec l'épaisseur, puisqu'en filtrant un volume donné de NTCs, l'épaisseur mesurée est linéaire pour la gamme étudiée. De plus, l'ajustement linéaire semble fiable, car l'ordonnée à l'origine est très près de zéro ( $-2 \pm 7$ )nm, ce qui signifie que pour une épaisseur nominale nulle, c'est-à-dire aucune couche déposée, on s'attend à une épaisseur mesurée nulle. Les incertitudes, qui sont les rugosités des films, n'ont pas été prises en compte dans l'ajustement linéaire parce que nous estimons que tous les films ont inévitablement une rugosité intrinsèque qui vient de l'empilement des NTCs.

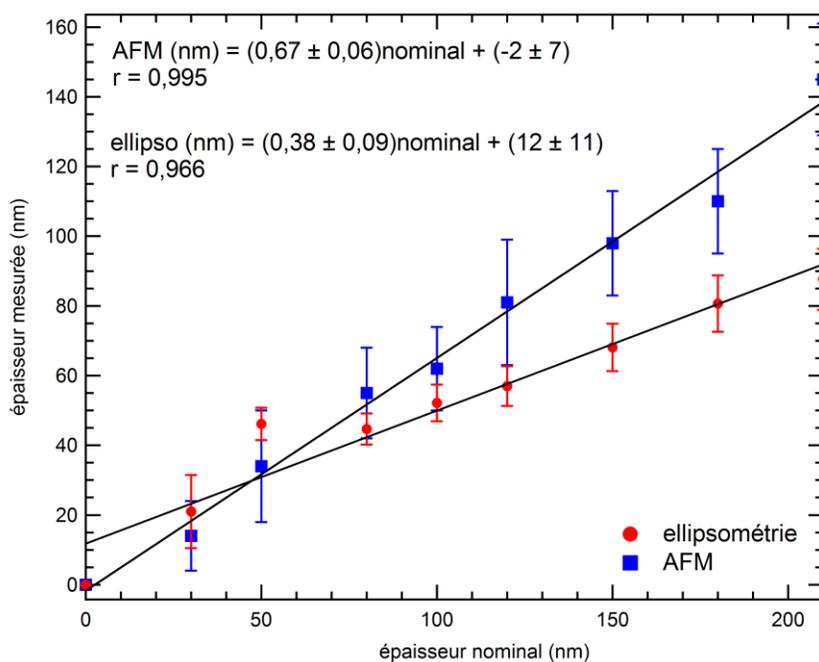


Figure 2-9 Épaisseurs mesurées sur des substrats de GaAs par ellipsométrie et microscopie de force atomique (AFM) en fonction des épaisseurs nominales. AFM, ellipso et nominal désignent les épaisseurs par AFM, par ellipsométrie et nominale. Les barres verticales sont des barres d'incertitude. Toutes les mesures sont en nm. Le symbole  $r$  est le coefficient de corrélation linéaire.

La relation entre les épaisseurs nominales et celles mesurées par ellipsométrie semble également suivre une relation linéaire. Ceci est plus clairement vérifié à partir de GaAs80nm. De façon générale et malgré la légère déviation observée pour les échantillons GaAs30nm et GaAs50nm, l'ajustement représente bien les points expérimentaux avec un coefficient de corrélation linéaire de 0,966. L'ordonnée à l'origine est de  $12 \pm 11$  nm, ce qui est proche de la valeur idéale de zéro. Nous notons toutefois une déviation aux épaisseurs plus petites.

Les épaisseurs mesurées par l'ellipsométrie sont systématiquement inférieures à celles de l'AFM. Pourtant, les points expérimentaux semblent suivre un modèle linéaire (coefficient de corrélation de 0,966), bien que ce modèle semble moins représentatif de la réalité pour les films d'épaisseurs les plus faibles. La déviation de la courbe à partir de 50nm et la déviation de l'ordonnée à l'origine par rapport au zéro attendu pour l'ellipsométrie indique probablement un manque d'uniformité dans ces limites. En effet, il n'est pas réaliste que les mesures des échantillons de 50nm et de 80nm aient les mêmes épaisseurs optiques. D'une part, les mesures faites par AFM attestent bel et bien que ces deux films ont des épaisseurs différentes. D'autre part, les couleurs des échantillons, corrélées à leurs épaisseurs, sont aussi différentes. Ce dernier point est discuté dans la section 2.4.3. On en déduit donc que l'ellipsométrie donne des mesures qui sont difficiles à interpréter pour les faibles épaisseurs de film.

Selon Bocharova et coll., la mesure ellipsométrique est fortement influencée par la porosité du film qui est généralement inconnue pour les films de NTCs [41]. D'abord, l'ellipsométrie est une mesure du rapport des polarisations du champ électrique réfléchi. Comme la polarisation est sensible à la rugosité d'une surface, la structure poreuse des films fait que l'indice de réfraction change très localement sur la trajectoire optique du faisceau. Ainsi, la phase du champ électrique varie aléatoirement, ce qui occasionne du bruit sur le signal et affecte la réponse effective du milieu [36]. Le manque d'homogénéité des films serait donc une source d'erreur non négligeable des mesures ellipsométriques. Cette méthode de mesure d'épaisseur semble donc faire apparaître une déviation pour les films minces par rapport au modèle, probablement causée par des variations de rugosité des surfaces. Il se peut que le changement de porosité des films influe aussi pour les faibles épaisseurs. En effet, la fraction de remplissage, définie par le rapport entre le volume

occupé par les NTCs sans l'air sur le volume total occupé par le film, est plus grande dans le cas des films plus minces et donc un changement abrupt de cette fraction influence grandement le rapport des polarisations mesurées par l'ellipsométrie. Les expériences de Soetedjo et coll. montrent qu'une différence de la fraction de remplissage des NTCs pour deux films de même épaisseur change de façon importante les propriétés optiques des films [42].

Dans tous les cas, l'AFM est une méthode directe et fiable de mesure des épaisseurs des films de NTCs, puisqu'il s'agit d'une méthode mécanique de profilométrie. C'est pourquoi pour la suite de l'ouvrage, les épaisseurs déterminées par AFM sont souvent retenues pour les échantillons de GaAs. Les échantillons de silicium, qui sont fabriqués à partir d'une autre solution de NTCs que celui des échantillons de GaAs, ont également été caractérisés par la méthode de l'AFM, dans les mêmes conditions. Les valeurs d'épaisseurs en AFM mesurées pour le silicium sont tabulées dans le Tableau 2- 2.

Tableau 2- 2 Épaisseurs et rugosités mesurées par AFM pour les échantillons sur substrat de silicium

Échantillon	Épaisseurs AFM (nm)	< Épaisseur > (nm)	écart-type (nm)	< Rugosité > (nm)
30 nm	28	24	4	15
	21			
	22			
50 nm	43	48	5	19
	52			
	49			
80 nm	65	68	6	16
	74			
	64			
100 nm	86	89	6	16
	96			
	85			
120 nm	116	119	9	18
	112			
	129			

Au premier coup d'oeil au Tableau 2- 2, les épaisseurs moyennes se rapprochent davantage aux valeurs nominales que pour les mesures pour l'échantillon de GaAs (Figure 2-9). Ce résultat s'explique par le fait que les films de Si sont issus d'un lot différent de celui des films de GaAs. En effet, les films de silicium ont été filtrés sur des filtres ayant un diamètre deux fois plus petit que celui du GaAs. Donc l'aire effective disponible de chaque filtre est différente lorsqu'une même solution-mère est filtrée. Il est à noter que l'écart-type des épaisseurs et la rugosité moyenne sont dans le même ordre de grandeur que les valeurs des échantillons de GaAs.

De façon générale, il est à noter que la comparaison des mesures entre l'AFM et l'ellipsométrie montre clairement que la méthode de préparation des films donne des films dont le comportement est monotone et linéaire avec l'épaisseur nominale. Ceci atteste bien que la méthode permet de produire de façon contrôlée des films de NTCs ayant des propriétés physique (AFM) et optique (ellipsométrie) bien déterminées.

### **2.4.3 Couleur apparente des films de NTCs**

Chacun de nos films a une couleur caractéristique de son épaisseur une fois déposé sur un substrat de silicium ou de GaAs. Les couleurs de la Figure 2-10 ont été prises à l'aide d'un microscope optique. La présente analyse porte sur les échantillons de GaAs et ceux de silicium. Les films déposés sur silicium semblent avoir la même correspondance de couleur parce que les substrats ont la même couleur. Ces couleurs ont été quantifiées à l'aide du code RGB (de l'anglais *red green blue*) pour chaque pixel. Les valeurs sont tabulées au Tableau 2-3. Étant donné que la luminosité et le temps d'exposition ont été fixés afin de comparer les couleurs entre elles, certaines couleurs ne paraissent pas comme l'œil les verrait sans microscope. Mais cette analyse a pour but de démontrer qu'il y a une corrélation entre la couleur du film et son épaisseur.

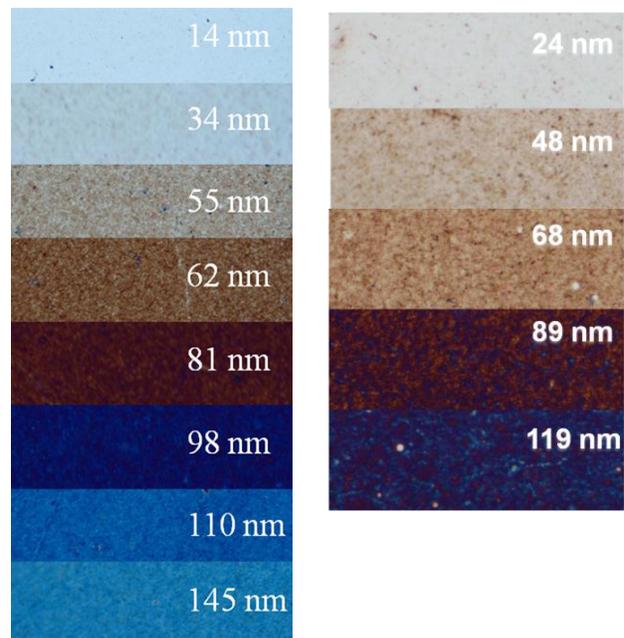


Figure 2-10 Couleurs de chaque film de NTCs déposé sur du GaAs (il y a présence d'oxyde natif d'environ 5 nm) avec la valeur de l'épaisseur respective.

Tableau 2-3 Codes des couleurs RGB pour chaque épaisseur de film des échantillons de GaAs

Epaisseur (nm)	<R>	<G>	<B>
14	184 ± 5	216 ± 4	237 ± 4
34	168 ± 4	194 ± 6	210 ± 5
55	145 ± 15	143 ± 16	136 ± 18
62	109 ± 16	77 ± 19	55 ± 19
81	65 ± 8	21 ± 7	28 ± 5
98	8 ± 5	17 ± 7	92 ± 10
110	2 ± 4	81 ± 11	157 ± 9
145	21 ± 9	117 ± 8	170 ± 8

Les couleurs apparaissent à cause du phénomène d'interférence des ondes du spectre visible en traversant le film. Pour une onde d'une longueur d'onde donnée, selon l'épaisseur et l'indice de réfraction du film à cette longueur d'onde, l'onde en question subit une interférence constructive et destructive en ressortant de la couche de NTs. La couleur du film résulte de la superposition des ondes de toutes les fréquences qui interfèrent de manière constructive ou destructive.

Ces couleurs évoluent selon l'épaisseur de la couche dans le même ordre que celui de l'oxyde de silicium sur un substrat de silicium. Le Tableau 2- 4 montre les couleurs du SiO<sub>2</sub> sur un substrat de silicium observées perpendiculairement à la surface (0° par rapport à la normale de la surface) dans un éclairage fluorescent. Cependant, l'épaisseur à laquelle une couleur particulière apparaît sur nos films ne correspond pas à celle de l'oxyde de silicium à cause des différentes fonctions de dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence.

Tableau 2- 4 Couleurs de l'oxyde de silicium en fonction de son épaisseur [43]

Epaisseur de l'oxyde de silicium (nm)		couleur
50		fauve
70		brun
100		Violet foncé à rouge-violet
120		Bleu royal
150		Bleu pâle à bleu métallique

La détermination qualitative de l'épaisseur en fonction de la couleur visible à l'œil nu des films est un moyen simple et efficace de classer grossièrement les films selon leur épaisseur. Ce moyen vient en appui à la méthode par l'AFM puisque cette dernière méthode est onéreuse en temps et en effort. L'avantage que les films déposés sur silicium ont d'avoir une couleur facilite grandement leur exploitation dans diverses applications.

## 2.5 Conclusion

Pour conclure, ce chapitre a servi, d'une part, à décrire le procédé de fabrication des échantillons de films de NTCs déposés sur substrat de GaAs et de silicium, d'autre part à faire la mise en forme des échantillons en mettant l'emphase sur la détermination de l'épaisseur réelle des films. Les NTCs CNR sont tout d'abord purifiés par reflux d'acide nitrique et mis en solution aqueuse de cholate de sodium qui est calibrée grossièrement par spectre d'absorption. La fabrication des échantillons se fait par la méthode de filtration sous vide d'un volume prédéterminé de solution de NTC. Les épaisseurs des différents films (14 nm à 145nm pour le GaAs et 24 nm à 119 nm pour le silicium) sont mesurées par AFM et par ellipsométrie. En comparant les deux méthodes, l'AFM s'avère être plus adéquate pour ce type de mesure à cause de la structure poreuse des films. Finalement la couleur des films est associée à leur épaisseur principalement à cause de l'effet d'interférence des longueurs d'ondes du visible dans la couche nanométrique.

## **3 Chapitre 3 Démonstration des propriétés anti-réfléchissantes des films de nanotubes de carbone par spectroscopie THz dans le domaine temporel**

### **3.1 Introduction**

Ce chapitre, en plus d'expliquer le principe de fonctionnement de la STHz DT, offre tout d'abord une description détaillée de chaque composante du montage utilisé pour l'expérience. Après une brève introduction sur la théorie se rattachant à la transmission et la réflexion d'une onde d'un milieu à l'autre et de l'accord d'impédance optique entre deux milieux, les expériences d'absorption THz des échantillons de GaAs et de silicium caractérisés dans le chapitre précédent seront présentées. Les spectres d'absorption du champ électrique en fonction du temps seront présentés et décrits. À partir de ces spectres, les rapports de transmission et de réflexion des échantillons sur l'échantillon de référence seront analysés. À la lumière de ces résultats, les propriétés antiréfléchissantes des films de NTCs seront démontrées. Le chapitre clora par une présentation des perspectives d'applications des films de NTCs en tant que couches antiréfléchissantes.

### **3.2 Principes de la spectroscopie térahertz dans le domaine temporel**

#### **3.2.1 Généralités**

La spectroscopie THz dans le domaine temporel (STHzDT) permet de mesurer le champ électrique transmis à travers un échantillon dans le domaine temporel [17]. Tout comme le FTIR, pour obtenir l'information spectrale sur les raies d'absorption du matériau, il suffit de calculer la transformée de Fourier de ce champ électrique transmis en comparaison avec le spectre de référence qui ne contient pas l'échantillon. Un émetteur photoconducteur THz utilisé en guise de source génère un champ électrique de la forme d'une impulsion temporelle à un seul cycle d'une largeur de quelques picosecondes qui est une combinaison linéaire d'une gamme de fréquences THz (0,1 à 3 THz). Le champ électrique dans le domaine temporel est une combinaison linéaire de plusieurs ondes ayant des fréquences dans le domaine du THz selon la définition de la transformée de Fourier [44]:

$$E_{\text{THz}}(t) = \sum_{\omega} E(\omega) e^{i\omega t}. \quad (3-1).$$

La résolution temporelle associée aux ondes de fréquence THz est de l'ordre du picoseconde. La durée de l'impulsion émise par l'émetteur et sa largeur spectrale sont corrélés selon la relation de réciprocity découlant des transformées de Fourier [17,44]:

$$\Delta\omega\Delta\tau \geq \frac{1}{2} \quad (3-2).$$

Selon cette relation, un paquet d'ondes composé de plusieurs fréquences ( $\Delta\omega$  grand) sera très localisé dans le domaine temporel ( $\Delta\tau$  petit). C'est pourquoi le champ électrique à large bande spectrale est pulsé dans le temps (voir Figure 3-1 a). Le signal sur la Figure 3-2 a est une impulsion THz d'une durée de  $\sim 3$  ps, la largeur de bande du spectre associé à cette impulsion est d'environ 3 THz (voir Figure 3-1 b).

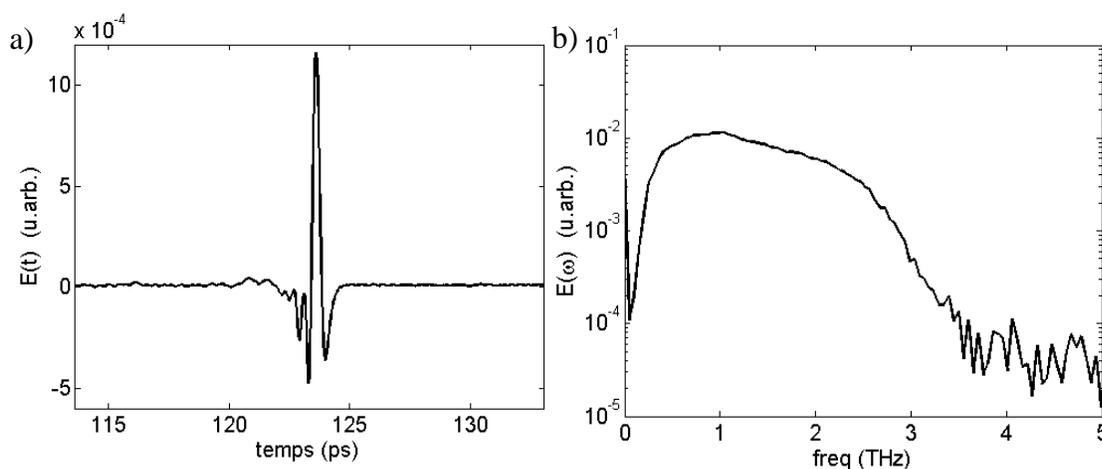


Figure 3- 1 a) Champ électrique  $E(t)$  d'une impulsion THz générée par un STHz DT dans le domaine temporel ; b) transformée de Fourier de  $E(t)$ .

Le détecteur enregistre la partie réelle du champ électrique dans le domaine temporel dans lequel toute l'information sur le champ électrique complexe est contenue, c'est-à-dire l'amplitude et la phase du champ électrique. L'information sur l'amplitude et la phase du champ électrique permet d'obtenir les constantes physiques telles que l'indice de réfraction complexe de l'échantillon sans recourir aux relations de Kramers-Kronig reliant la partie

réelle et imaginaire des constantes physiques [16-17,45]. La transformée de Fourier est calculée par l'intégrale [16]:

$$E(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} E(t)e^{i\omega t} dt \quad (3-3).$$

Les constantes optiques sont calculées à partir du rapport du champ électrique dépendant en fréquence de l'échantillon sur celui de la référence. Étant donné que le calcul des constantes optiques n'est pas l'objet de nos expériences, nous ne nous attarderons pas plus longtemps sur le sujet.

### 3.2.2 Description du montage

La Figure 3- 2 est le schéma d'un montage typique du STHz DT [17]. Le faisceau laser pulsé femtoseconde centré sur une longueur d'onde dans le visible est séparé en composante pompe et sonde à l'aide d'une lame séparatrice. La source de radiation THz est activée par un faisceau pompe du laser femtoseconde. Le faisceau pompe est appelé ainsi puisqu'il pompe les électrons de l'émetteur dans la bande de conduction. Cette promotion des électrons dans la bande de conduction enclenche le processus de génération de radiation térahertz à large bande spectrale. L'impulsion THz générée ainsi est dirigée par une configuration de miroirs paraboliques métalliques hors axe afin d'être focalisé sur l'échantillon qui est placé entre les miroirs paraboliques 1 et 2 (PM1 et PM2). L'impulsion transmise à travers l'échantillon est orientée vers le détecteur. La détection se fait de manière électro-optique à l'aide d'un cristal biréfringent ZnTe.

Le faisceau sonde du laser dans une fréquence du visible sert pour la détection du signal THz. L'impulsion THz doit être synchronisée avec le laser pulsé visible afin que le faisceau laser serve de sonde à l'impulsion THz. Ensuite, le faisceau sonde est analysé à sa sortie du cristal ZnTe par une lame quart d'onde, un prisme Wollaston et une paire de photodiodes pondérées (*balanced photodiodes* en anglais) afin de soutirer le champ électrique en mesurant le retard de phase entre les composantes orthogonales des deux polarisations de la sonde visible à chaque temps.

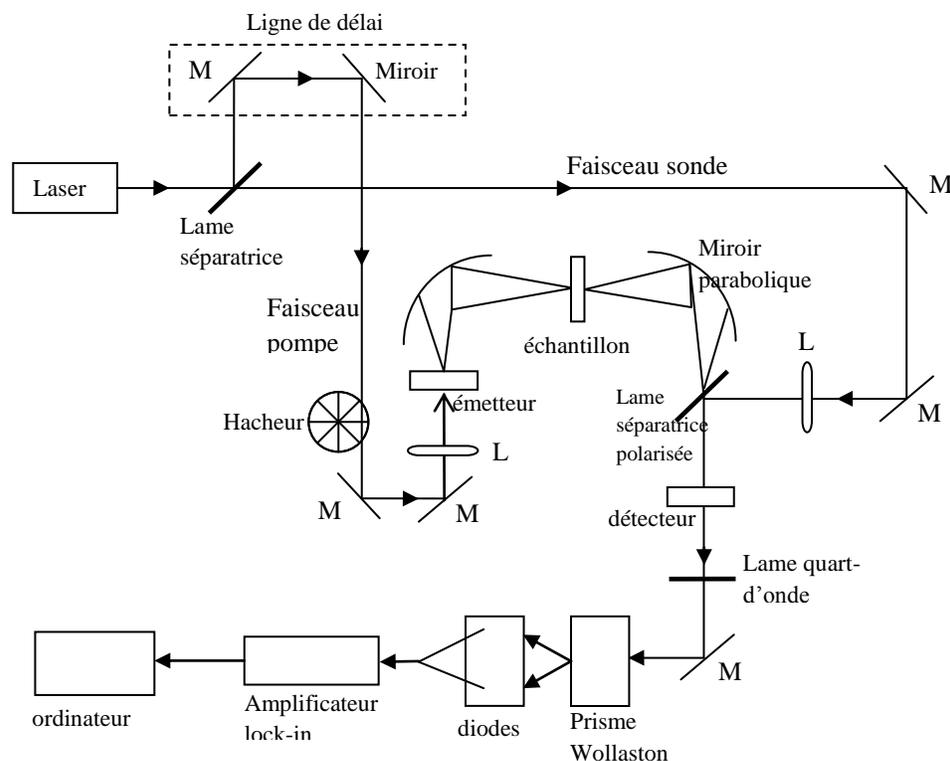


Figure 3- 2 Montage typique de STHz DT avec génération par émetteur photoconducteur et détection électro-optique par cristal ZnTe. Inspiré de [17].

Ce signal détecté est filtré du bruit par un amplificateur lock-in synchronisé avec le hacheur optique (*chopper* en anglais) avant d'être enregistré dans un logiciel d'acquisition de données. Les sections suivantes expliquent plus en détail chaque élément clé du montage.

### 3.2.3 Génération de l'impulsion THz

La génération de radiation THz se fait à l'aide d'une antenne émettrice photoconductrice dans notre montage. L'émetteur photoconducteur est formé de deux lignes de transmission généralement en or déposés sur un substrat de LT-GaAs (arséniure de gallium crû à basse température) [17,45]. Le substrat entre les lignes de transmission est polarisé par une différence de potentiel s'approchant du seuil de claquage de l'air  $10^6$  V/m, appliquée aux lignes. Le faisceau laser pointé près de l'anode excite les électrons du substrat de la bande de valence à la bande de conduction, rendant ainsi le substrat conducteur. Les porteurs ainsi créés sont immédiatement accélérés par la différence de potentiel, mais aussitôt

décélérés d'une part en raison de la diffusion par les défauts et par les phonons, d'autre part, par la polarisation créée par les porteurs qui font écran au champ électrique appliqué et qui ont pour effet de freiner l'accélération des porteurs. Pour un laser pulsé femtoseconde, ce processus de génération et d'atténuation du courant transitoire se fait dans des délais de temps de l'ordre du picoseconde, des délais qui sont caractéristiques des fréquences THz.

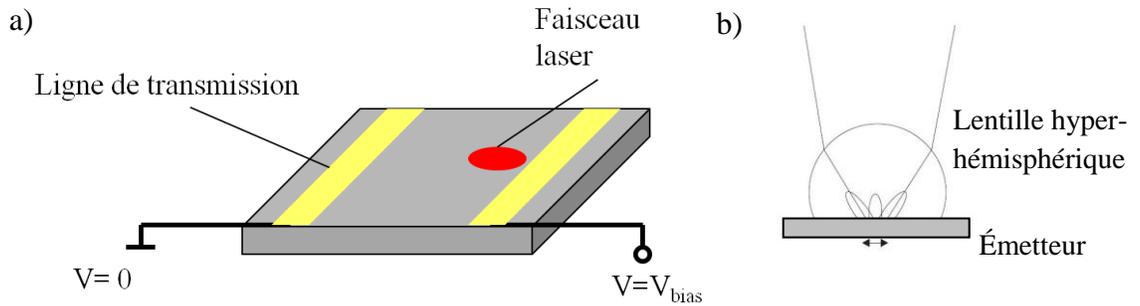


Figure 3- 3 a) Schéma d'un émetteur photoconducteur THz ; b) lentille hyper hémisphérique installée sur l'émetteur. La double flèche indique le sens du courant transitoire. La figure b) est adaptée avec la permission de la thèse de Hoffmann, M. C., *Novel Techniques in THz Time Domain Spectroscopy*, 2006: Freiburg.

La radiation THz générée par l'antenne, dont la formule est décrite par

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^3 r^3} \mathbf{r} \times \left( \mathbf{r} \times \frac{d}{dt} \mathbf{j}(t) \right) \quad (3-4),$$

est émise par l'accélération ou la décélération de charges selon la formule dérivée par les équations de Maxwell [45].

### 3.2.4 Couplage avec l'air

Dans le montage expérimental, le matériau sur lequel est fabriqué l'émetteur, le LT-GaAs, a un indice de réfraction supérieur à 3. Le couplage de la radiation THz à l'azote gazeux ( $n_R \approx 1$ ) est donc peu efficace à cause du faible coefficient de transmission due à l'écart d'indice de réfraction. Pour remédier à ce problème, une lentille de substrat de silicium hyper-hémisphérique est placée sur le dos de l'antenne, le centre de la lentille étant

positionné sur l'endroit où la radiation est générée. La forme de cette lentille est conçue pour ne pas donner d'aberration chromatique étant donné qu'en plus d'absorber peu les ondes à ces fréquences, le silicium a un indice de réfraction constant pour les fréquences de 0,2 à 5 THz [45]. La radiation est dirigée par des miroirs paraboliques métalliques hors axe arrangés dans la configuration  $f - 2f - 2f - f$  afin d'être focalisée à la position de l'échantillon.

### 3.2.5 Détection électro-optique

Dans notre montage, la détection du signal THz se fait par l'effet électro-optique linéaire, communément appelé effet Pockels d'un cristal ZnTe. L'effet électro-optique résulte des propriétés optiques non linéaires du cristal ZnTe. En effet, la réponse d'un matériau sous l'effet d'un champ électrique est décrite par la polarisation. Les dipôles du matériau peuvent subir un déplacement proportionnel à l'amplitude du champ électrique (polarisation linéaire) ou dépendre de l'amplitude au carré du champ électrique (effet électro-optique linéaire).

À cause de cette propriété électro-optique linéaire, une biréfringence est induite dans le cristal de ZnTe sous l'effet d'un champ électrique. La biréfringence est la propriété d'un matériau à avoir différents indices de réfraction associés à différentes directions cristallographiques. Plus précisément, la biréfringence est la différence d'indice de réfraction sur l'axe extraordinaire et l'axe ordinaire ( $\Delta n_R = n_e - n_o \neq 0$ ). En effet, en tout point du cristal, l'indice de réfraction est changé en fonction de ce champ THz. En envoyant simultanément à ce champ THz une onde visible polarisée linéairement à  $45^\circ$  des axes ordinaire et extraordinaire du cristal ZnTe, cette onde visible acquiert une polarisation elliptique qui résulte du déphasage des deux composantes orthogonales du champ. Or, le changement de phase de l'onde visible est proportionnel à l'intensité du champ électrique THz selon l'équation

$$\Delta\varphi = \frac{1}{\lambda} n_R^3 r_{41} E_{THz} \quad (3-5),$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde du laser,  $n_R$  est l'indice de réfraction du cristal à la longueur d'onde du laser,  $l$  est l'épaisseur du cristal,  $r_{41}$  est le coefficient électro-optique linéaire du cristal et  $E_{THz}$  est la partie réelle du champ électrique. C'est à la base de cette relation que le champ électrique est détecté. L'onde laser ayant la polarisation elliptique acquiert un retard de phase de  $\pi/4$  dans une lame quart d'onde et elle est ensuite séparée en deux composantes orthogonales de la polarisation dans un prisme Wollaston [46]. Une paire de photodiodes pondérées faites de germanium mesurent la différence d'intensité A - B entre les deux ondes de polarisation orthogonales qui constitue le champ électrique acquis à un temps  $t$  donné [47].

### 3.2.6 Échantillonnage dans le temps

Pour reconstruire le champ électrique détecté en fonction du temps, il est enregistré par la méthode décrite plus haut à chaque temps. La sonde est toujours braquée sur le cristal. Or, le faisceau pompe, qui est en fait l'impulsion THz à mesurer, arrive à différents moments sur le cristal à cause de la ligne de délai. Les différents moments a, b et c sont illustrés sur la Figure 3- 4. À chaque moment, un temps spécifique de l'impulsion est enregistré. Cette méthode est l'échantillonnage dans le temps. En effet, sur la Figure 3- 4a, l'impulsion THz n'est pas encore arrivée sur le cristal  $t_A < 0$  et donc l'intensité du champ électrique, qui est faible, est enregistrée. On voit la représentation de ce temps sur le spectre en d sur la Figure 3- 4. Dans le cas b, l'impulsion arrive à un temps tel que son maximum tombe sur le cristal  $t_B < 0^-$ , c'est-à-dire un temps immédiatement avant le temps zéro. Donc une intensité maximale de champ électrique est enregistrée sur le spectre détecté ( $t_B$ ). Finalement, dans le cas c, l'impulsion arrive dans un temps où un creux de son signal tombe sur le cristal à  $t_C < 0^+$ , immédiatement après le temps zéro. De la même façon que précédemment, un minimum de signal est enregistré sur le spectre au point  $t_C$ . Ainsi, la ligne de délai motorisée reste immobile à chaque temps ( $t_A$ ,  $t_B$  et  $t_C$ ) afin de donner le temps au système d'enregistrer l'intensité du champ électrique à ce moment précis. Selon la technique de l'échantillonnage dans le temps, l'axe du temps est déterminé par le délai entre le recouvrement spatial de la sonde visible et du signal THz [47].

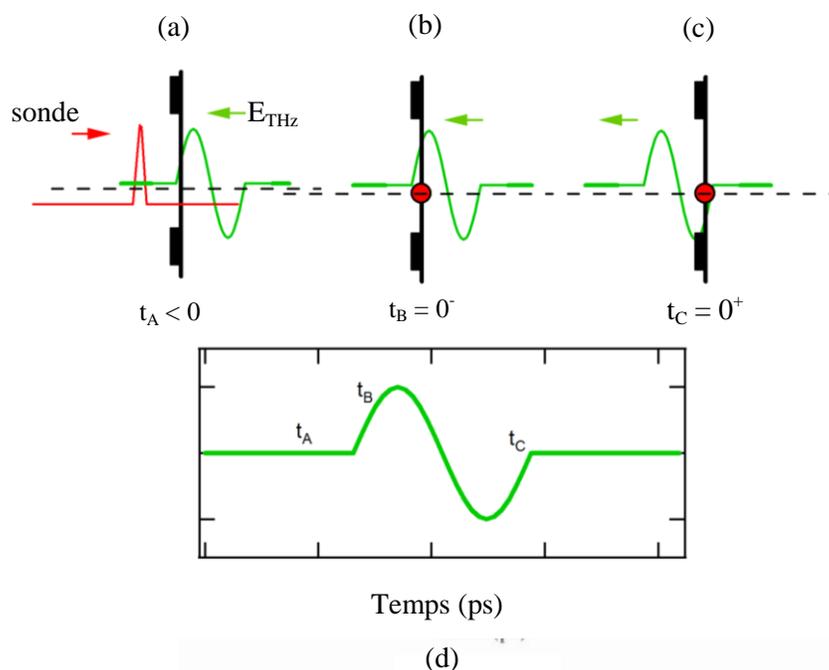


Figure 3- 4 a), b) et c) décrivent l'échantillonnage du champ électrique dans le temps à différents moments ( $t_A$ ,  $t_B$  et  $t_C$ ) entre l'arrivée de l'impulsion THz et de la sonde. Inspiré de [17].

Enfin, un amplificateur lock-in permet de filtrer le signal à analyser du bruit occasionné par l'éclairage ambiant et les parasites des appareils électroniques. En effet, pour un signal modulant périodiquement dans le temps à une fréquence donnée, l'amplificateur lock-in a pour fonction d'isoler le signal modulant à cette fréquence en filtrant toutes les autres fréquences. Le hacheur optique est un modulateur mécanique (de l'ordre du kHz) du faisceau lumineux qui crée la modulation nécessaire. En effet, en tournant à vitesse constante le hacheur optique bloque et débloque la radiation de sorte que celle-ci peut être modulée dans le temps et être distinguée de l'environnement lumineux ambiant qui est présent continuellement. Ainsi, il suffit de synchroniser l'amplificateur lock-in avec la fréquence de rotation du hacheur optique de sorte que seul le signal qui module à cette fréquence soit gardé. Finalement, le signal ainsi filtré est enregistré dans un logiciel d'acquisition de données.

### 3.2.7 Limitations et résolution

Tel qu'expliqué plus haut, le champ électrique dans le domaine temporel est enregistré par échantillonnage d'un nombre  $N$  de points discrets dans le temps [45]. Afin de représenter fidèlement  $E(t)$ , un certain nombre minimal de points séparés par un intervalle de temps  $\Delta t$  est requis. Il va de soi que plus l'intervalle de temps  $\Delta t$  est court, plus le spectre est résolu. Cependant, plus l'intervalle de temps est petit, plus le nombre de points à échantillonner  $N$  augmente et la mesure d'un spectre dure longtemps. Il faut donc faire un compromis entre les deux paramètres. À cet égard, selon le théorème d'échantillonnage de Nyquist [45], il existe une limite supérieure à cet intervalle de temps qui permet de représenter fidèlement le champ électrique en fonction du temps. Cet intervalle de temps est donné par

$$\Delta t = \frac{1}{2f_c} \quad (3-6),$$

où  $f_c$  est la largeur spectrale que devrait avoir le champ électrique dans le domaine spectral  $E(\omega)$  afin qu'il n'y ait pas de repliement inapproprié du spectre.

Dans le cas d'une analyse par transformée de Fourier du spectre, la résolution  $\Delta f$  entre deux points du spectre des fréquences est donnée par l'expression

$$\Delta f = \frac{c}{2\Delta x} \quad (3-7),$$

où  $\Delta x$  est la longueur parcourue par la ligne de délai et  $c$  est la vitesse de la lumière. En d'autres termes, plus le champ électrique est connu sur une grande fenêtre de temps (et par conséquent plus la distance parcourue par la ligne de délai est grande), plus son spectre en fréquences est résolu à cause de la relation de réciprocité qui relie les deux fonctions (éq. 3-2).

Le bruit dans les dispositifs est une source d'erreur dans les mesures d'absorption. Une source d'incertitude importante est le bruit causé par les fluctuations du laser [48] qui a une relation de  $1/f$  avec la fréquence du laser [45].

### 3.3 Théorie : passage d'une onde d'un milieu 1 → 2

#### 3.3.1 Transmission et réflexion

Comme il est question d'expériences en transmission, il est pertinent de s'attarder sur les notions théoriques du passage d'une onde d'un milieu à l'autre pour un système constitué d'un substrat sur lequel un film mince est déposé sur une des faces (Figure 3- 5) avec un système de référence constitué d'un substrat sans le film [26]. Lorsqu'une onde incidente ( $E_0$ ) est transmise à travers de tels systèmes, des faisceaux transmis ( $E_T$ ) et réfléchi ( $E_R$ ) sont détectés. Le faisceau transmis passe de l'air à l'échantillon et se dirige vers le détecteur sans détour. Le faisceau de réflexion fait le parcours du rayon b de  $E_R$  ou  $E_{R,ref}$  dans la Figure 3-5, c'est-à-dire un aller retour dans le substrat. Ainsi, une partie du rayon incident est transmise à travers le substrat. À l'interface substrat/air, l'onde traversant le substrat se divise en une partie qui est transmise dans l'air et une autre qui est réfléchie dans le substrat. La partie réfléchie se dirige vers la gauche dans le schéma et est redivisée en une partie qui sort du substrat vers la source et une partie qui reste coincée dans le substrat et se dirige vers l'interface substrat/air d'où il est couplé à l'air et se propage vers la droite. Cette dernière onde se dirigeant vers la droite est captée par le détecteur et enregistré sur le spectre. L'onde a donc subi une réflexion Fabry-Pérot dans le substrat.

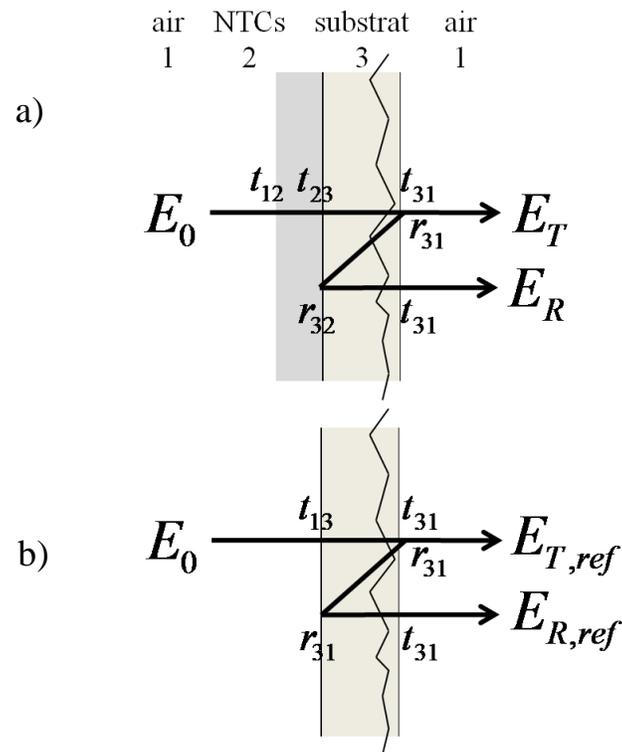


Figure 3- 5 Schémas de la transmission (a) et de la réflexion (b) d'une onde dans un échantillon formé d'un film mince sur un substrat.

Mathématiquement, le faisceau principal THz et le faisceau réfléchi peuvent être représentés par les équations 3-8 et 3-9, où  $E_{T,ref}$  et  $E_{R,ref}$  sont les faisceaux transmis et réfléchi à travers le substrat qui constitue l'échantillon de référence. Pour le signal  $E_R$ , comme la longueur d'onde est plus grande que l'épaisseur de la couche ( $\sim 100\mu\text{m}$  en comparaison à  $\sim 100\text{ nm}$ ), ne sachant pas trop ce qui se passe à la réflexion de l'onde sur l'interface 32, nous mettons un terme de pseudo absorption lorsque l'onde est réfléchi à l'interface 32.

$$\frac{E_T}{E_{T,ref}} = \frac{E_0 t_{12} A_2 t_{23} A_3 t_{31}}{E_0 t_{13} A_3 t_{31}} = \frac{t_{12} A_2 t_{23}}{t_{13}} \quad (3-8)$$

$$\frac{E_R}{E_{R,ref}} = \frac{E_0 t_{12} A_2 t_{23} A_3 r_{31} A_3 r_{32} \bar{A}_2 A_3 t_{31}}{E_0 t_{13} A_3 r_{31} A_3 r_{31} A_3 t_{31}} = \frac{t_{12} A_2 t_{23} r_{32} \bar{A}_2}{t_{13} r_{31}} \quad (3-9).$$

Les symboles  $T_{ij}$  ( $R_{ij}$ ) désignent les coefficients de transmission (réflexion) du milieu  $i$  vers le milieu  $j$ . Le terme  $A_2$  représente l'absorption directe à travers le film de nanotubes et le terme  $\bar{A}_2$  est la pseudo-absorption de l'onde dans la couche de NTCs pendant la réflexion. Les équations 3-8 et 3-9 sont appelés rapports de transmission et de réflexion respectivement et ils diffèrent l'un de l'autre par un facteur  $r_{32} \bar{A}_2 / r_{31}$ . C'est pourquoi il est commode de faire le rapport des équations 3-9 et 3-8 pour mettre en évidence ce facteur :

$$\frac{E_T / E_{T,ref}}{E_R / E_{R,ref}} = \frac{r_{32} \bar{A}_2}{r_{31}} \quad (3-10).$$

Dans un spectre temporel du champ électrique, le délai temporel entre le faisceau transmis et le faisceau réfléchi dans un milieu renferme l'information sur l'épaisseur de ce milieu connaissant son indice de réfraction dans le domaine de fréquences THz. L'épaisseur est déduite à partir de l'équation

$$\Delta t = \frac{2n_R d}{c} \quad (3-11),$$

où  $\Delta t$  est le délai entre l'impulsion principale et l'impulsion de réflexion,  $n_R$  est la partie réelle de l'indice de réfraction du milieu,  $d$  est l'épaisseur du milieu parcouru par le paquet d'onde.

### 3.3.2 Loi de Beer-Lambert

Selon la loi de Beer-Lambert où de faibles valeurs d'absorptions sont impliquées, les coefficients d'atténuation pour un milieu d'épaisseur  $d$  est donné à l'aide de la relation de

Beer-Lambert (éq. 1-11) où les amplitudes de la transformée de Fourier de l'échantillon et de celle de la référence sont utilisées comme  $I$  et  $I_0$  respectivement sont données par

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left( \frac{|E(\omega)|}{|E_{ref}(\omega)|} \right) \quad (3-12),$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'atténuation,  $E(\omega)$  et  $E_{ref}(\omega)$  sont les amplitudes des champs électriques dans le domaine de fréquences de l'échantillon et de celui de la référence.

### 3.3.3 Accord d'impédance

L'impédance optique  $\tilde{Z}$  d'un milieu optique dépend de l'impédance du vide  $Z_0 \approx 377 \Omega$  et de l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}$  du milieu en question et est donnée par [49]

$$\tilde{Z} = \frac{Z_0}{\tilde{n}} \quad (3-13).$$

À la jonction de deux milieux d'impédances optiques différentes, l'onde qui doit traverser cette jonction pour passer du milieu 1 au milieu 2 est partiellement transmise et partiellement réfléchi. À titre d'exemple, lorsqu'une onde doit passer de l'air dans un matériau, la fraction de l'amplitude de l'onde qui est propagée dans le matériau, celle qui est absorbée et celle qui est perdue en réflexion dépendent de l'impédance de surface qui est définie comme [50]

$$Z_s = R_s + iX_s = \frac{\mathbf{E}_{z=+0}}{\int_0^\infty \mathbf{J} dz} \quad (3-14),$$

$R_s$  est la résistance électrique du matériau reliée à la conductivité dc,  $X_s$  est la réactance du matériau que nous ne traiterons pas dans cet ouvrage. L'impédance de surface est définie comme le rapport du champ électrique  $\mathbf{E}$  à la surface du matériau sur le courant total  $\mathbf{J}$  induit dans le matériau. Donc, plus la surface est conductrice, plus le champ électrique y

est absorbé. Le matériau a alors une grande impédance optique : sa résistance à la propagation de la lumière grandit avec l'augmentation de la conductivité de la surface.

L'impédance optique d'une mince couche métallique dont les constantes optiques sont décrites par le modèle de Drude est donnée par [51-52]

$$|Z| = \frac{1}{d\sigma_{DC}} \sqrt{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3-15),$$

où  $d$  est l'épaisseur de la couche,  $\sigma_{DC}$  est la conductivité à fréquence nulle,  $\omega$  est la fréquence de l'onde incidente et  $\tau$  est le temps entre deux collisions d'un électron dans le métal.

Or, selon la théorie des circuits électriques, pour maximiser la transmission de cette onde vers le milieu 2, un élément faisant la jonction des impédances doit être introduit entre ces milieux. Cet élément a pour effet de supprimer totalement la réflexion de cette onde et de faire l'accord entre les milieux, de sorte que celle-ci soit entièrement transmise. Il y a alors accord d'impédance pour les milieux 1 et 2 si l'impédance de l'élément faisant l'accord satisfait la relation [51-52]

$$Z = \left| \frac{Z_2 Z_1}{Z_2 - Z_1} \right| \quad (3-16),$$

où les  $Z_j$  où  $j = 1$  ou  $2$  sont les impédances des milieux 1 et 2. Selon l'équation 3-15, l'impédance optique est inversement proportionnelle au produit de la conductivité dc et de l'épaisseur. Or, la conductivité dc croît plus l'épaisseur d'une couche métallique augmente. Pour que l'accord d'impédance ait lieu, l'impédance de la couche de métal doit satisfaire à l'équation 3-16. Donc, une certaine combinaison de la conductivité dc et de l'épaisseur doit être faite.

### 3.3.4 Suppression de la réflexion

Soit un milieu composé d'une couche déposée sur un substrat (Figure 3-6), un rayon incident  $E_i$  est envoyé sur l'échantillon en direction de la couche. L'onde  $E_0$  étant celle qui

revient vers la couche après avoir été réfléchi sur l'interface substrat/air, elle subit plusieurs réflexions de type Fabry-Pérot dans la couche [51-52]. La série d'ondes  $E_{R1}$ ,  $E_{R2}$ , etc. constituent l'onde réfléchi à l'interface substrat/couche.

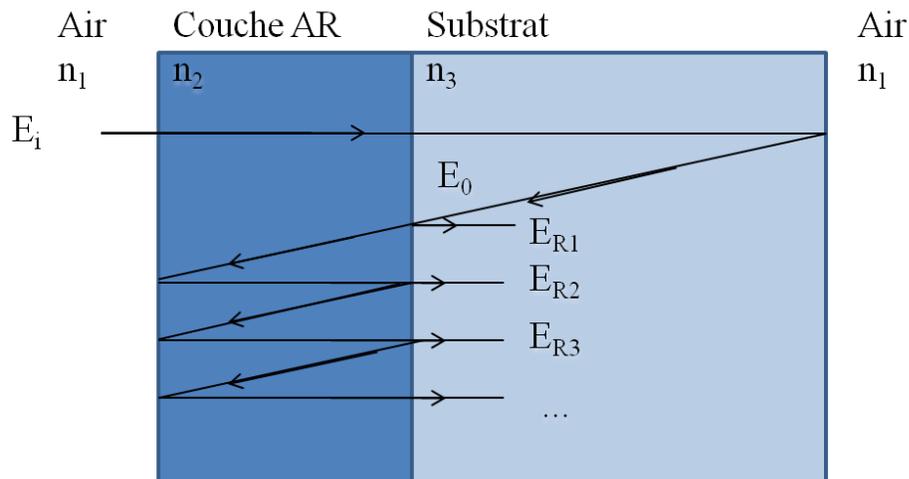


Figure 3- 6 Schéma du parcours d'une onde subissant des allers-retours Fabry-Pérot dans la couche anti-reflet (AR). Les rayons sont dessinés non superposés afin de mieux voir leur parcours. Les dimensions de la couche et du substrat ne sont pas à l'échelle.

Le phénomène d'accord d'impédance est causé par le fait que la réflexion dans la couche AR s'annule. La somme des ondes partielles  $E_{Ri}$  constitue l'onde réfléchi totale  $E_R$  :

$$E_R = E_{R1} + E_{R2} + E_{R3} + \dots + E_{Rn} \quad (3-17).$$

Les termes  $E_{R1}$ ,  $E_{R2}$  et  $E_{R3}$  sont exprimables à l'aide des coefficients de Fresnel  $t_{ij}$  et  $r_{ij}$  ainsi que le terme d'absorption dans la couche anti-reflet  $a_2$ . On suppose que le substrat est non dispersif et non absorbant à une bonne approximation. Les milieux 1, 2 et 3 associés à  $n_1$ ,  $n_2$  et  $n_3$  réfèrent à l'air, la couche AR et le substrat respectivement. Les chiffres dans  $E_{R1}$ ,  $E_{R2}$ ,  $E_{R3}$  jusqu'à  $E_{Rn}$  n'ont pas de lien avec les trois milieux. D'après le schéma, pour les trois premiers termes on a

$$E_{R1} = E_0 r_{32} \quad (3-18),$$

$$E_{R2} = E_0 t_{32} a_2 r_{21} a_2 t_{23} \quad (3-19),$$

$$E_{R3} = E_0 t_{32} a_2 r_{21} a_2 r_{23} a_2 r_{21} a_2 t_{23} \quad (3-20).$$

En combinant ces termes ensemble par l'équation 3-17, on obtient

$$E_R = E_0 r_{32} + E_0 t_{32} a_2 r_{21} a_2 t_{23} + E_0 t_{32} a_2 r_{21} a_2 r_{23} a_2 r_{21} a_2 t_{23} + \dots \quad (3-21).$$

Si l'on somme tous les termes jusqu'à un nombre très grand qui tend vers l'infini, la série géométrique converge en

$$E_R = E_0 r_{32} + \frac{E_0 t_{32} t_{23} (a_2)^2 r_{21}}{1 - r_{23} (a_2)^2 r_{21}} \quad (3-22).$$

En faisant quelques manipulations algébriques et sachant que

$$r_{32} r_{23} = \frac{(n_3 - n_2)(n_2 - n_3)}{(n_3 + n_2)(n_2 + n_3)} = -R \quad (3-23),$$

$$t_{32} t_{23} = \frac{2n_3}{(n_3 + n_2)} \frac{2n_2}{(n_2 + n_3)} = -T \quad (3-24),$$

où R et T sont les coefficients de réflexion et de transmission<sup>1</sup>, et sachant que R+T = 1 [26], le terme 3-22 peut s'écrire

$$E_R = E_0 \left( \frac{r_{32} + (a_2)^2 r_{21}}{1 - r_{23} (a_2)^2 r_{21}} \right) \quad (3-25),$$

où

---

<sup>1</sup> Les coefficients de réflexion et de transmission sont différents de ceux de Fresnel qui sont le rapport des champ électriques réfléchi (ou transmis) sur le champ incident, tandis que les coefficients de réflexion (ou de transmission) sont le carré des coefficients de Fresnel et sont proportionnels à l'intensité lumineuse.

$$a_2 = \exp(id(2\pi/\lambda)(n_R + in_I)\cos\theta) \quad (3-26).$$

Dans l'équation 3-26,  $d$  est l'épaisseur de la couche,  $\lambda$  est la longueur d'onde,  $n_R$  et  $n_I$  sont les parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction  $\theta$  est l'angle d'incidence, qui est de zéro à incidence normale. La condition pour obtenir un accord d'impédance est que le numérateur de l'équation 3-25 donne zéro :

$$r_{32} + r_{21} \exp(id(4\pi/\lambda)(n_R + in_I)) = 0 \quad (3-27).$$

D'où on découle les équations

$$|r_{32}| = |r_{21}| \exp\left(-\frac{4\pi d n_I}{\lambda}\right) \quad (3-28),$$

$$\phi_{32} - \phi_{21} = \frac{4\pi d n_R}{\lambda} + (2m+1)\pi \quad (3-29),$$

où  $\phi_{ij}$  est la phase du coefficient de réflexion complexe  $r_{ij}$  et  $m$  est un entier. Pour des longueurs d'ondes dans les THz (la longueur d'onde est de l'ordre de  $1000\mu\text{m}$ ), l'argument de l'exponentielle est très petit ( $\approx 0,00012 n_I$ ). Par les séries de Taylor, on peut réécrire l'équation 3-28 comme suit

$$|r_{32}| = |r_{21}| \left(1 - \frac{4\pi d n_I}{\lambda}\right) \quad (3-30).$$

Donc, pour avoir un accord d'impédance à une longueur d'onde spécifique, l'épaisseur et la partie imaginaire de l'indice de réfraction de la couche doivent être telles que la condition soit respectée. D'une part, le coefficient de réflexion substrat/couche doit être plus petit que le coefficient de couche/air. D'autre part, l'épaisseur et la partie imaginaire de l'indice de réfraction doivent être telles que les deux coefficients s'égalisent. Pour qu'un accord d'impédance se produise, cette condition doit être idéalement vraie pour toutes les longueurs d'onde.

### 3.4 Partie expérimentale

Des spectres THz des films de NTs déposés sur substrat de GaAs et de silicium ont été pris. Les épaisseurs des films de tous les échantillons ont été déterminées par la méthode décrite dans le chapitre précédent. L'échantillon de référence, c'est-à-dire le substrat vierge (GaAs ou silicium, selon le cas) est mesuré avant la mesure des échantillons de NTCs. Toutes les mesures au STHz DT sont faites dans une atmosphère d'azote afin d'éviter l'absorption de radiation THz par la vapeur d'eau contenue dans l'air ambiant. Le montage utilisé est muni d'un laser Ti : saphir (Spectra-Physics) femtoseconde pulsé de durée de 80 fs, centré autour de 790 nm avec une mi-largeur de bande de 20 nm, une puissance de 150 mW et des impulsions répétées à un taux de 80 MHz. Le cristal de ZnTe d'orientation  $\langle 110 \rangle$  a une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$ . La longueur parcourue par la ligne de délai est de 10 mm.

L'expérience pour les échantillons de NTCs sur GaAs a été effectuée en deux parties à cause des deux lots d'échantillons qui ont été fabriqués à partir de solutions-mères différentes. Le premier lot comprend les échantillons GaAs14nm à GaAs81nm et le deuxième lot, les échantillons GaAs98nm à GaAs145nm. La mesure de l'échantillon GaAs81nm a été prise dans les deux parties afin de servir de point de repère pour la comparaison de l'absorption des deux parties de l'expérience. Pour chaque partie, une nouvelle mesure de l'échantillon de référence est prise. Les échantillons de silicium ont, quant à eux, été mesurés en un seul coup.

### 3.5 Résultats

#### 3.5.3 Spectres d'absorption

Dans les spectres d'absorption que nous avons acquis, nous trouvons trois impulsions différentes dont le parcours optique est schématisé sur la Figure 3-7. Le faisceau 1 est l'impulsion principale THz transmise à travers l'échantillon et qui atteint en premier le détecteur.

Le faisceau de réflexion fait le parcours du rayon 2, c'est-à-dire avec un aller-retour dans le substrat. Ce faisceau est le premier écho de l'impulsion principale THz dans le substrat de

GaAs comme dans une cavité Fabry-Pérot. Ce faisceau sera appelé faisceau de réflexion ou impulsion de réflexion dans la suite de l'analyse.

Le faisceau du détecteur (3) est directement transmis à travers l'échantillon sans subir de réflexion mais subit une réflexion de type Fabry-Pérot dans le cristal ZnTe du détecteur.

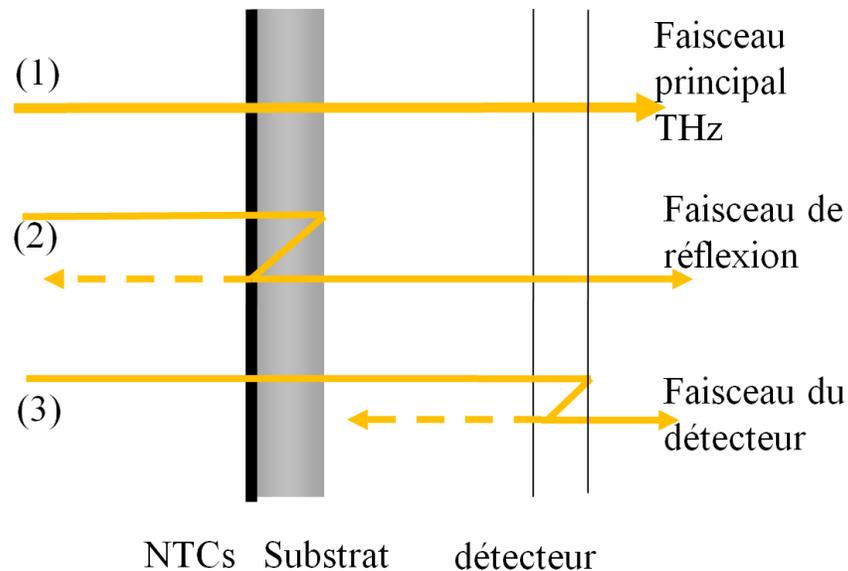


Figure 3- 7 Schéma du 1) faisceau principal THz qui traverse l'échantillon directement vers le détecteur ; 2) faisceau de réflexion Fabry-Pérot à travers le substrat ; 3) faisceau du détecteur à travers le cristal de ZnTe. Les flèches en pointillés illustrent la partie du signal qui retourne vers la source et qui est transmise à travers l'interface, généralement, elle est de plus faible amplitude et n'est évidemment pas détectée.

Dans les spectres THz on identifie ces trois impulsions séparées par des délais temporels puisqu'ils arrivent à un moment différent, comme nous le verrons plus loin. Les graphiques a, b et c de la Figure 3-8 présentent les parties réelles du champ électrique dépendantes du temps des deux parties de l'expérience du GaAs et de l'expérience du silicium. Les échantillons de référence sont tracés en noir et les courbes de couleur représentent les échantillons de nanotubes de carbone. Étant donné que la Figure 3-8a est la suite de l'expérience de la Figure 3-8b, nous discuterons de ces deux figures dans un même temps. À moins d'indication explicite, tous les commentaires porteront sur la

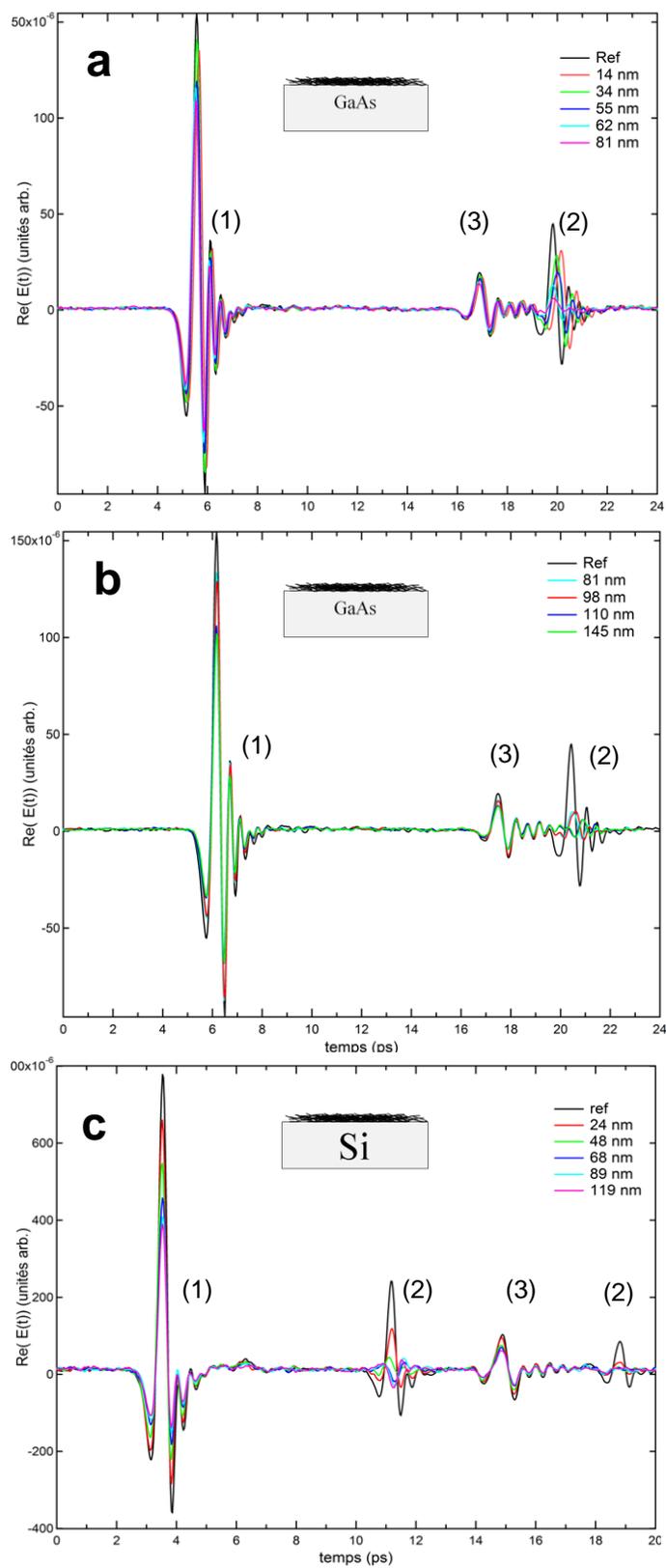


Figure 3- 8 Spectre d'absorption THz des échantillons GaAs d'épaisseurs allant de (a) 14 à 81 nm, (c'est-à-dire GaAs14nm à GaAs81nm), (b) 81 à 145 nm (c'est-à-dire GaAs81nm à GaAs145nm) et (c) 24 nm à 81 nm (c'est-à-dire Si24nm à Si119nm).

Figure 3-8a. L'impulsion qui arrive à 6 ps sur les Figures 3-8a et 3-8b est l'impulsion principale THz à bande large générée par l'émetteur THz (faisceau 1 de la Figure 3-7).

L'impulsion à 20 ps qui apparaît dans les spectres des Figures 3-8a et 3-8b est l'impulsion de réflexion. Les impulsions situées à 17 ps sur les Figures 3-8a et 3-8b et celle située à 14 ps sur la Figure 3-8c sont les faisceaux du détecteur. Cette impulsion du détecteur est présente dans tous les spectres acquis et est situé à environ 11 ps du pic principal.

La Figure 3-8c illustre les spectres des échantillons de silicium. L'impulsion principale est à 3 ps, l'impulsion de réflexion est à 11 ps et celle du détecteur est à 14 ps. L'impulsion de réflexion arrive avant celle du détecteur parce que le substrat de silicium est plus mince que le cristal du détecteur. Ainsi, le temps requis par le rayon pour faire un aller-retour dans le substrat est plus court que dans le cas du détecteur. On observe la présence de deux faisceaux de réflexion dans le spectre du silicium (Figure 3-8c) qui se ressemblent mais qui sont d'intensité moindre. Le premier faisceau de réflexion à 11 ps a subi une réflexion Fabry-Pérot dans le substrat alors que celui qui est situé au temps 19 ps en a fait deux. À titre de preuve, on remarque qu'un délai temporel très proche sépare le pic principal du premier faisceau de réflexion (délai de 7,7 ps) et le premier faisceau de réflexion du deuxième faisceau de réflexion (7,6 ps).

On peut vérifier cette interprétation en calculant l'épaisseur du substrat à partir du délai temporel entre le faisceau principal THz et le faisceau de réflexion. On se rend compte que l'épaisseur mesurée est très proche de la valeur estimée par les temps. En effet, dans les fréquences THz, sachant que l'indice de réfraction du GaAs varie 3,59 à 3,61, nous déduisons l'épaisseur du substrat à l'aide de l'équation 3-11. En supposant un indice de réfraction constant de 3,6, un délai de 14,3 ps entre l'impulsion principale et celle de réflexion, l'équation 3-11 donne une épaisseur d'environ 595  $\mu\text{m}$  pour le substrat de GaAs, une valeur très réaliste à l'épaisseur de la gaufre de GaAs utilisée. De même, pour les échantillons de silicium, l'épaisseur obtenue par ce même calcul en prenant  $n_R = 3,419$  donne 368  $\mu\text{m}$ .

Il est sans contredit que l'impulsion principale est aussi réfléchiée dans le film de NTCs, cependant, étant donné l'épaisseur nanométrique des films, selon l'équation 3-11, le délai

entre les impulsions principale et réfléchi est de l'ordre de  $10^{-5}$  ps, ce qui est non détectable à une résolution du picoseconde.

On remarque une dispersion de quelques fractions de picosecondes dans l'impulsion de réflexion. Le paquet d'onde qui a traversé les films arrive en retard de quelques fractions de picoseconde comparativement à celui de la référence. Donc les films, bien que très minces, induisent un changement de phase. Le décalage temporel entre l'arrivée du signal de l'échantillon GaAs14nm par rapport aux signaux des autres échantillons est fort probablement causé par le fait que le GaAs14nm n'est pas aussi bien collé sur le porte-échantillon que les autres échantillons

Afin de distinguer les courbes des différents échantillons, un agrandi des impulsions principale et réfléchi des spectres de la figure 3-8a été fait (voir Figure 3-9). Il convient de faire la remarque que les impulsions principale et réfléchi ont une allure différente l'un de l'autre. On remarque que la diminution de l'impulsion principale THz ne suit pas une décroissance linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur. De façon générale, l'absorption semble augmenter de façon monotone avec l'augmentation de l'épaisseur des films pour les films de GaAs14nm à GaAs145nm. L'incertitude due à la fluctuation du laser étant de 1% de la valeur de la mesure, les courbes pour chaque échantillon qui se distinguent à l'œil dans les graphiques ne sont pas dues à la fluctuation du laser.

Nous observons, dans nos mesures, des échantillons qui sortent de la tendance générale : par exemple, l'échantillon GaAs34nm qui semble absorber anormalement moins que le GaAs14nm (voir Figure 3-9a). Il se peut qu'il y ait un effet de résonance à cause de la couche qui fait en sorte que la transmission de l'onde vers le substrat est augmentée.

Aussi, sur la Figure 3-9c, on remarque que, bien que d'épaisseurs différentes, les échantillons GaAs81nm et GaAs98nm sont très similaires. Deux explications sont possibles à cela. Premièrement, les deux échantillons ont la même densité de NTCs seule la fraction de remplissage est différente, ce qui résulte en une épaisseur mesurée différente. D'ailleurs, on remarque sur la Figure 3-9b que l'échantillon GaAs98nm a subi une dispersion légèrement plus grande que celle de l'échantillon GaAs81nm. Deuxièmement, la mesure d'épaisseur donnée par l'AFM a une incertitude d'environ 15 nm à cause de la rugosité. Comme l'AFM sonde très localement (portion de 10  $\mu$ m sur le film), il se peut

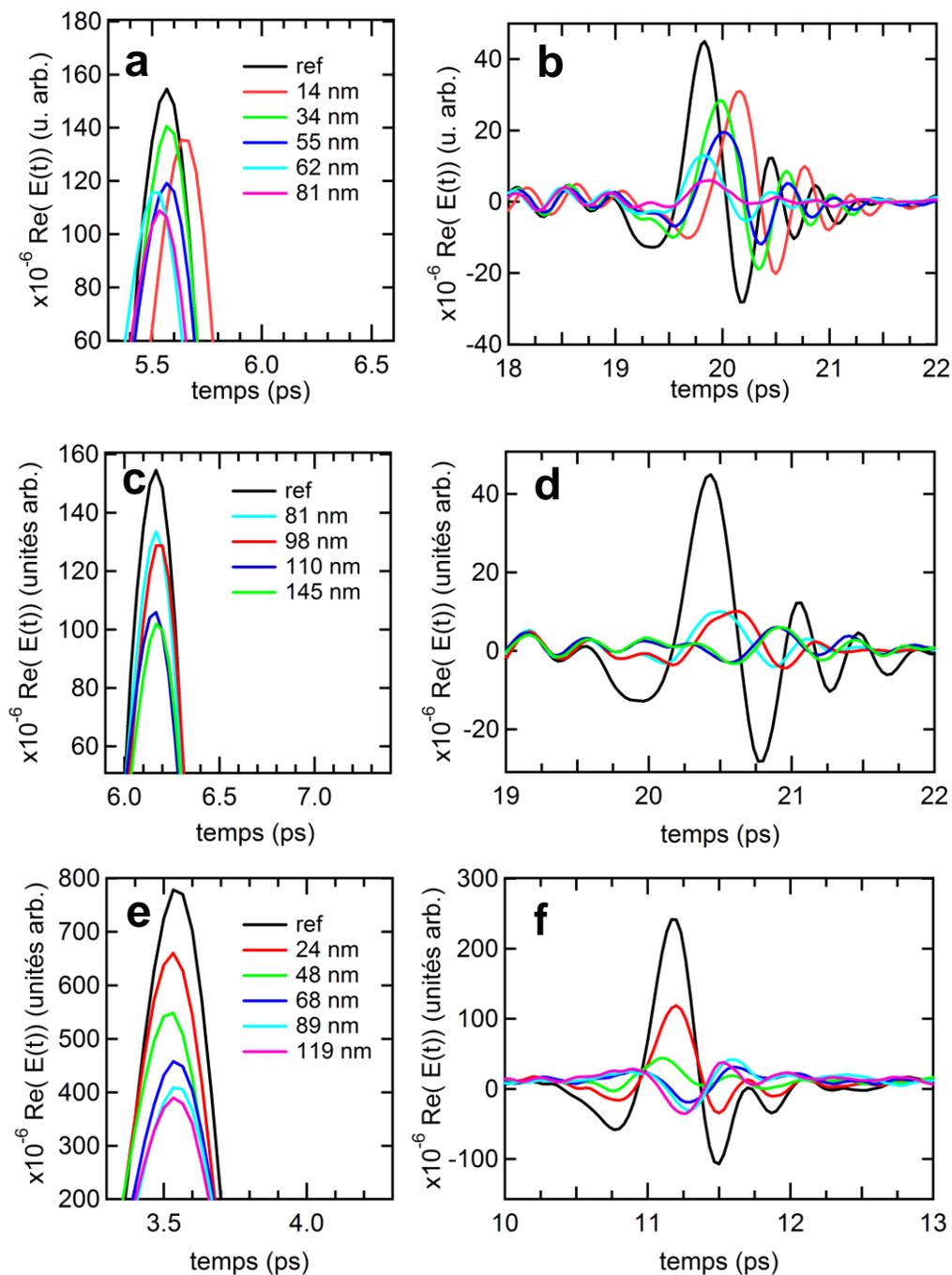


Figure 3- 9 Agrandissement des spectres d'absorption THz : impulsions principales THz des deux parties des échantillons de GaAs ((a) et (c)) et des échantillons de silicium (e) et impulsions de réflexion des deux parties des échantillons de GaAs ((b) et (d)) et des échantillons de silicium (f).

que ces deux films aient des épaisseurs très similaires sur l'ensemble de l'échantillon alors que la mesure locale est très différente.

Sur la Figure 3-8, outre l'intensité qui change, on remarque que l'impulsion de réflexion de chacune des spectres de la figure 3-9 (b, d et f) a une forme différente de l'impulsion principale THz respective (a, c et e) bien qu'il devrait avoir la même allure puisqu'il s'agit du même signal qui fait un tour de plus dans le substrat, c'est-à-dire une réflexion Fabry-Pérot. D'une part, l'impulsion de réflexion semble perdre de l'intensité plus rapidement que l'impulsion principale avec l'augmentation de l'épaisseur des films. D'autre part, elle est retournée pour les films les plus épais (110 nm et 145 nm pour le GaAs et 68, 89 et 119 nm pour le silicium).

## 3.6 Discussion

### 3.6.1 Rapports des transmissions et des réflexions

Dans le but de comparer les pertes d'intensité de ces deux impulsions, nous avons tracé leur maxima normalisés avec le maximum des impulsions respectives de l'échantillon de référence en fonction de l'épaisseur des films pour le GaAs et le silicium (Figure 3-10).

Dans cette analyse, nous travaillons principalement dans le domaine temporel. Pour comparer les amplitudes des champs électriques transmis et réfléchi (par réfléchi, on entend l'impulsion qui a subi un aller-retour Fabry-Pérot dans le substrat), nous prenons le maximum du pic  $E_T$  (ou  $E_R$ ). Bien que ce maximum s'agisse de l'amplitude où l'interférence constructive des ondes planes qui composent l'impulsion est maximale et qu'il s'agisse d'une somme d'amplitudes au lieu d'une amplitude à une fréquence bien spécifique, il est commode de quantifier le pourcentage d'atténuation en prenant ce pic comme référence. De cette manière, il sera plus facile de comparer l'impulsion réfléchie à ces impulsions de transmission.

Les rapports des transmissions ( $E_T/E_{T,ref}$ ) et les rapports des réflexions ( $E_R/E_{R,ref}$ ) sont représentés à la Figure 3-10. Le terme  $r_{32}\bar{A}_2/r_{31}$  (triangles verts), qui est extrait par l'équation 3-10, se rapporte à l'axe vertical droit. Les ajustements linéaires des parties

décroissantes seront discutés plus loin. Les deux parties des expériences sur substrat de GaAs ont été combinées dans la Figure 3-10.

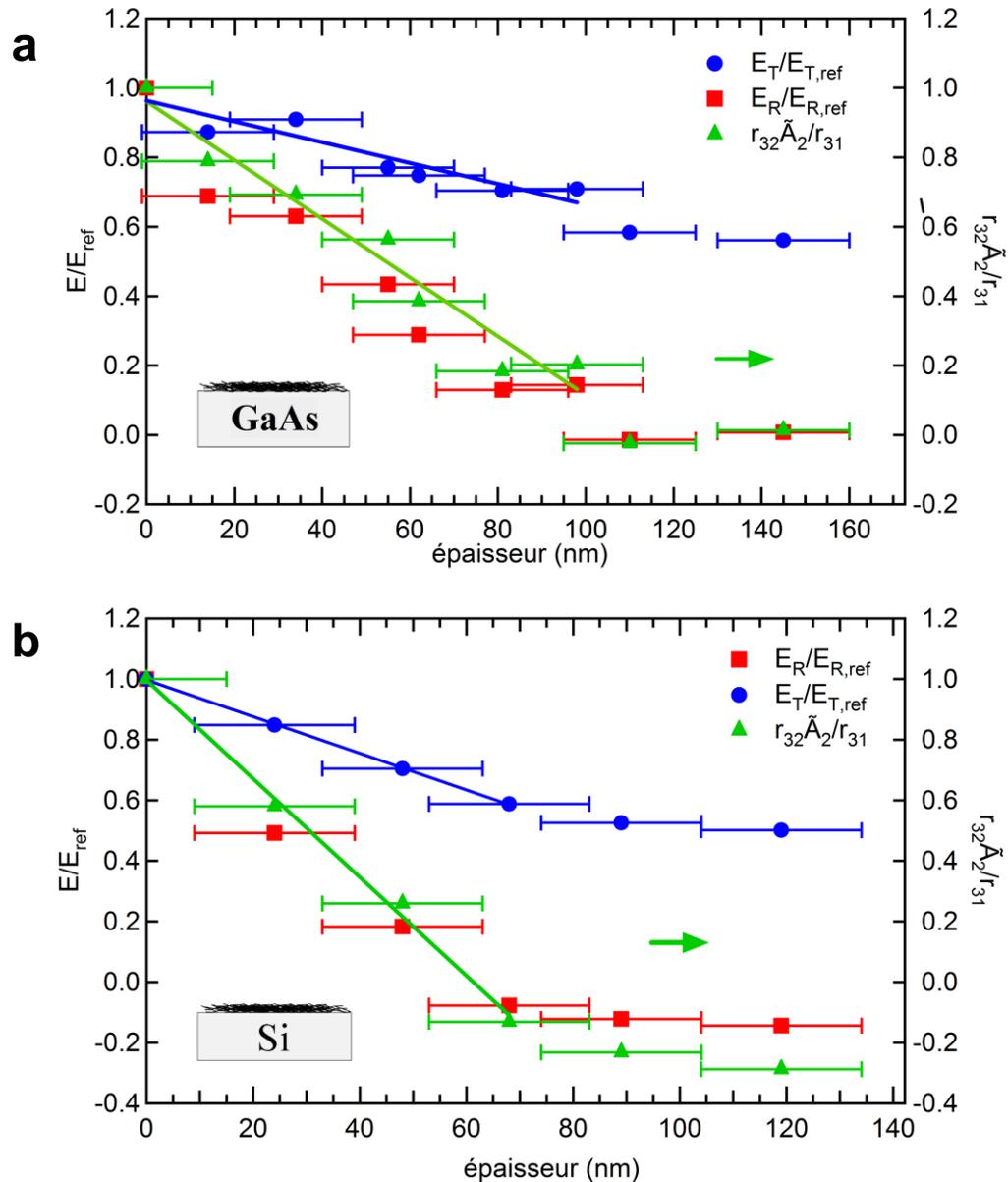


Figure 3- 10 Rapports des transmissions et facteur  $r_{32}\bar{A}_2/r_{31}$  pour les échantillons de (a) GaAs et de (b) silicium. Les droites sont des ajustements linéaires dans le régime décroissant seulement. Pour (a), la pente de la droite tracée pour les rapports de transmission est de  $(-0,0030 \pm 0,0005) \text{ nm}^{-1}$  et celle tracée pour le facteur  $r_{32}\bar{A}_2/r_{31}$  est de  $(0,0085 \pm 0,0008) \text{ nm}^{-1}$ . Pour (b), la pente de la droite tracée pour les rapports de transmission est de  $(-0,0061 \pm 0,0001) \text{ nm}^{-1}$  et celle tracée pour le facteur  $r_{32}\bar{A}_2/r_{31}$  est de  $(-0,0163 \pm 0,0008) \text{ nm}^{-1}$ .

Dans la figure 3-10, nous pouvons remarquer premièrement que les rapports des signaux transmis et réfléchi ont un comportement similaire pour les échantillons de GaAs et pour ceux de silicium : ils décroissent tous deux avec l'augmentation de l'épaisseur du film, mais cette décroissance est non linéaire. Deuxièmement, nous notons que la décroissance du rapport  $E_R/E_{R,ref}$  est plus rapide que celui de  $E_T/E_{T,ref}$ . Troisièmement, nous constatons que la courbe de réflexion passe par zéro pour une épaisseur de film d'environ 100 nm pour le GaAs et 70 nm pour le silicium. Ceci suggère que le faisceau de réflexion (faisceau 2 dans la Figure 3-7) prend une valeur pratiquement nulle à certaines épaisseurs précises de films de NTCs.

### 3.6.1.1 Décroissance et saturation des rapports

Tel que mentionné plus haut, selon la figure 3-10, les rapports de transmission et de réflexion décroissent tous deux et cette décroissance est non linéaire. En particulier, une saturation est atteinte pour les films les plus épais. En effet, plus le film est épais, plus il y a absorption des ondes THz et donc l'amplitude du signal transmis décroît. La décroissance des deux types de rapports est attendue parce que l'épaisseur, et par conséquent la densité, augmentent. Il en résulte plus d'absorption dans l'échantillon parce que l'épaisseur du film est, à toutes fins pratiques, proportionnelle à la densité de NTCs (voir Figure 2-9). Par contre, la décroissance des rapports de transmission ne semble pas linéaire puisque l'on dénote une saturation pour les films les plus épais. La saturation apparaît à partir de 100 nm pour les échantillons de GaAs et 70 nm pour ceux de silicium.

Théoriquement parlant, selon l'équation 3-8, on voit que le rapport des transmissions est directement proportionnel à l'absorption dans les films. En effet, les ondes THz sont en partie absorbées par les charges libres présentes dans les films et les porteurs proviennent des NTCs métalliques ainsi que des NTCs semi-conducteurs dopés. Selon l'équation 1-17, le coefficient d'atténuation est proportionnel à la partie réelle de la conductivité qui est elle-même proportionnelle à la conductivité électrique (dc) du film. Or, afin d'avoir plus de lumière sur le sujet, des mesures quatre pointes de conductivité électrique ont été effectuées (Figure 3-11) pour les échantillons de silicium et de GaAs. L'inverse de la résistivité de feuille a été tracé en fonction de l'épaisseur pour les films des deux substrats. La ligne en

pointillé est une aide visuelle de l'évolution de la courbe. Il aurait été difficile de faire un ajustement de cette courbe parce qu'elle est la fusion de deux fonctions : une loi de puissance proportionnelle à  $(d - d_c)^a$ , ( $a$  étant un réel) et un plateau à pente nulle à partir d'une épaisseur-seuil. Tous les films ont dépassé le seuil de percolation, par conséquent, ils ont un comportement métallique parce que la densité de NTCs métalliques est assez élevée pour qu'il y ait connexion entre les NTCs métalliques, rendant le film comme un métal mince. À partir d'une certaine épaisseur, la conductivité ne varie que faiblement voire même aucunement en fonction de la densité (ou de l'épaisseur) du film ; un plateau est alors atteint. Ces résultats sont en accord avec ce qui a déjà été rapporté dans la littérature [15]. Tous les films que nous utilisons se trouvent au-dessus du seuil de percolation de sorte qu'ils agissent comme des métaux. Cependant, même après au dessus de ce seuil, en augmentant l'épaisseur des films, le nombre de jonctions entre NTCs/NTCs augmente, et comme la résistivité d'un film est dominée par le nombre et le type de jonctions dans le film, il y a encore la possibilité pour que la conductivité augmente. Cependant, à partir d'une certaine épaisseur, un plafond de conductivité est atteint, limitée par les jonctions NTC-NTC.

Pour le silicium (Figure 3-11b) on remarque une stabilisation de la conductivité à partir de 60 nm, comme si le film avait atteint un autre régime. On peut aussi remarquer que c'est à partir de 60 nm que la courbe de transmission atteint un plateau. Pour le GaAs (Figure 3-11a), l'épaisseur-seuil de la stabilisation de la conductivité dc est moins évidente mais elle semble se situer entre 80 à 130 nm, proche de l'épaisseur-seuil où le rapport de réflexion (Figure 3-10a) atteint le plateau (vers les 100 nm). Ces mesures appuient l'hypothèse que cette saturation dans les mesures optiques THz est causée par la saturation de la conductivité pour les films les plus épais, de sorte qu'elle est dépendante du nombre de porteur des films et de la vitesse.

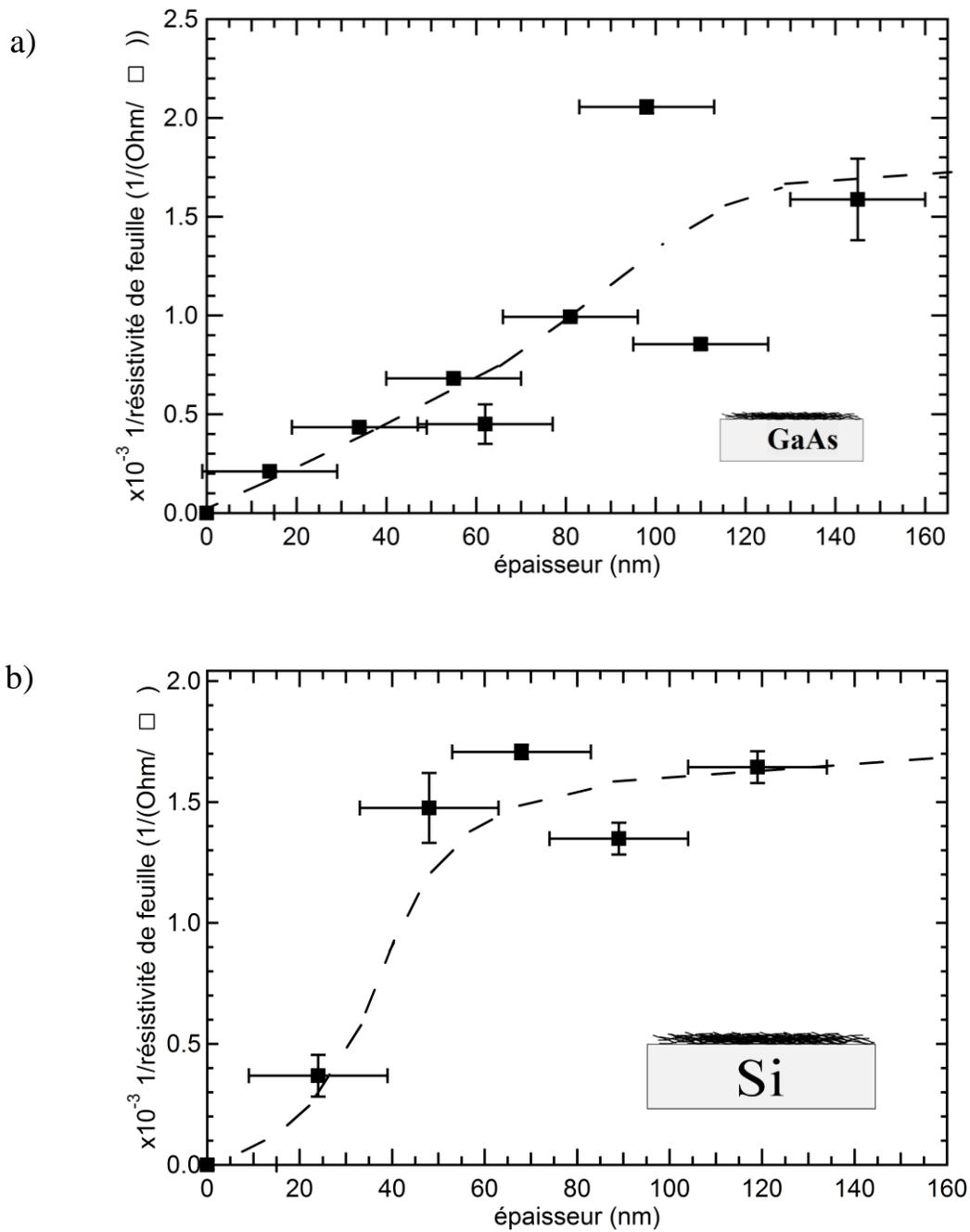


Figure 3- 11 L'inverse de la résistivité de feuille en fonction de l'épaisseur pour les échantillons de (a) GaAs et de (b) silicium. Les lignes en pointillés ne sont pas un ajustement de fonction mais seulement une aide visuelle pour illustrer la tendance de la courbe.

### 3.6.1.2 Pente abrupte des rapports de réflexion

Comme il a été dit à la section 3.6.1, les rapports de réflexion décroissent de manière plus raide que ceux de transmission. L'équation 3-8 témoigne que le rapport des transmissions dépend de l'effet couplé de l'absorption et des coefficients de transmission de Fresnel. En comparant les équations 3-8 et 3-9, on voit que la différence entre les rapports de transmission et de réflexion est le facteur  $r_{32}\bar{A}_2/r_{31}$ . Donc l'élément qui différencie la décroissance abrupte entre les rapports de réflexion de ceux de transmission est ce facteur couplé venant de la réflexion aux interfaces et de l'absorption subséquente dans la couche de nanotubes. Or, on sait que  $r_{31}$ , c.-à-d. la réflexion de référence sans la couche de nanotubes, est constant, car ce coefficient dépend seulement de l'interface substrat/air. Donc tout l'effet de la décroissance abrupte est concentré dans le terme couplé  $r_{32}\bar{A}_2$ . Deux conclusions sont possibles : soit les coefficients de Fresnel sont responsables de l'atténuation de la transmission, soit l'absorption  $\bar{A}_2$  n'a pas la même dépendance que celle de  $A_2$ , c.-à-d. l'absorption du signal de transmission, avec l'épaisseur de NTCs.

Il est aussi manifeste que la courbe de réflexion passe par zéro pour une épaisseur de film d'environ 100 nm pour le GaAs et de 70 nm pour le silicium. Donc l'indice de réfraction des films est changé avec le changement d'épaisseur et donc il y a inversion de phase quand le rapport des réflexions devient négatif. Cependant, on dénote une corrélation entre les deux rapports (transmission et réflexion) parce que ces deux courbes se stabilisent à partir des mêmes épaisseurs. En effet, le terme commun aux rapports de transmission et de ceux de réflexion est le terme d'absorption. Pour la transmission, il est évident que l'absorption y est directement impliquée. Pour ce qui est de la réflexion, ce lien n'est pas aussi simple. Sachant que les longueurs d'onde (de l'ordre de la centaine du micromètre) sont plus grandes que l'épaisseur des couches de NTCs, il advient possible que l'impulsion de réflexion pénètre dans la mince couche de nanotubes, même si elle est réfléchiée à l'interface substrat/NTCs. Ainsi, selon nous, il y a fort probablement une contribution non-négligeable du terme d'absorption dans la couche lors de la réflexion (le terme  $\bar{A}_2$ ). Cette contribution pourrait être jusqu'à deux fois plus grande que celle subie par l'onde transmise directement à travers l'échantillon. Pour ce cas extrême, l'onde devrait entrer complètement et ressortir de la couche pendant sa réflexion à l'interface substrat/NTC de sorte que  $\bar{A}_2 = 2A_2$ . Pour cela, la contribution à cette absorption par réflexion demeure

encore inconnue et elle a donc été appelée pseudo-absorption et représentée par la lettre A barre  $\bar{A}_2$ .

Pour pousser l'analyse plus loin, un ajustement linéaire des points décroissants des graphiques a et b de la Figure 3-11 a été effectué. Le rapport des pentes de réflexion sur celle de transmission donne  $2,8 \pm 0,7$  pour les échantillons de GaAs et  $2,7 \pm 0,2$  pour les échantillons de silicium, ces rapports sont proches de 3, ce qui suggère que l'onde réfléchie absorbe près de 2 fois plus que l'onde transmise, de sorte que  $A_{\text{total}} = A_2 + \bar{A}_2$ , et donc  $A_{\text{total}} \sim 3A_2$ . Ce résultat confirme l'hypothèse selon laquelle il y a environ deux parcours d'absorptions supplémentaires de l'onde par la couche de NTCs pour l'onde réfléchie à l'interface substrat/air. La première absorption se produit quand l'onde revient dans la direction de la source, après avoir été réfléchie sur la paroi substrat/air et la deuxième absorption est produite lorsque qu'elle change de direction et qu'elle repart vers le détecteur. Le fait que le rapport des pentes soit inférieur à 3 peut être dû à la contribution des coefficients de Fresnel (réflexions lors du passage d'un milieu à l'autre qui atténue le signal).

Outre la contribution de l'absorption dans l'apparition de cette atténuation du facteur  $r_{32}\bar{A}_2/r_{31}$ , nous suspectons donc que les coefficients de Fresnel ont aussi leur rôle à jouer. Ce qui confirme cette hypothèse est que ce facteur prend des valeurs négatives pour les films aux épaisseurs les plus élevées. Ceci implique qu'il y a retournement du signal et donc un changement de phase de  $180^\circ$ . Un tel retournement de phase se produit lorsque l'onde passe d'un milieu d'indice faible vers un milieu d'indice de réfraction plus élevé. Ainsi, le terme  $r_{32}$  dans le facteur change fort probablement de signe. Par rapport au substrat, la couche de NTCs change donc d'indice de réfraction en fonction de l'épaisseur du film. Une analyse plus approfondie sur les constantes optiques ainsi que les indices de réfraction des films sera toutefois nécessaire pour clarifier et quantifier cet effet.

### 3.6.2 Coefficient d'atténuation selon Drude

Nous avons calculé les coefficients d'atténuation pour chaque film de NTCs déposé sur GaAs et silicium à l'aide de la relation de Beer-Lambert (éq. 3-12) en utilisant les amplitudes de la transformée de Fourier de l'échantillon et de celle de la référence. Cette

approche est utile et intéressante, mais elle tient toutefois sur l'hypothèse que la relation s'applique même si l'épaisseur du film est plus petite que la longueur d'onde. C'est donc dire que pour chaque échantillon, la transformée de Fourier a été calculée à partir du spectre temporel. Le spectre temporel a été préalablement tronqué pour éliminer l'impulsion du détecteur et celle de réflexion afin de minimiser les modulations oscillatoires sur le spectre en fréquence. Après cette troncation, la longueur effective de la ligne de délai s'est raccourcie à 2,88 mm pour le silicium et 2,34 mm pour le GaAs. Les courbes obtenues ont été lissées par interpolation.

Les résultats des coefficients d'atténuation en fonction de l'épaisseur des films de nanotubes sont présentés à la Figure 3-12. À l'exception des couches très minces (*e.g.* courbe de 14 nm à la Figure 3-12a), on ne constate pas de dépendance importante avec l'épaisseur du film, ce qui suggère que les films mesurés sont relativement uniformes. En général, le coefficient est entre  $2 \times 10^4$  et  $9 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , mais la mesure présente de très grandes variabilités en fonction de la fréquence et des échantillons. Deux éléments peuvent expliquer cette variabilité : l'uniformité des films et le traitement numérique du signal temporel. Pour le premier élément, les films de nanotubes sont relativement poreux, ce qui doit, dans une certaine mesure, affecter la diffusion de la lumière THz. En général, la porosité et l'inhomogénéité des films devraient induire plus de diffusion lumineuse et faire en sorte que  $\alpha$  devrait paraître plus élevé que ce qu'il n'est en réalité. Comme la tendance pour ces couches est de s'uniformiser avec l'épaisseur, les films plus épais devraient permettre une mesure relativement plus fidèle du coefficient d'atténuation. Le second élément de variabilité vient probablement du traitement numérique difficile de la courbe temporelle. En effet, les courbes doivent subir une troncation afin d'enlever les pics de réflexion venant de l'échantillon et du détecteur et un lissage numérique. Ce dernier point exprime bien le besoin de développer des couches anti-réfléchissantes pour améliorer ce type de mesures.

Une analyse plus fine de  $\alpha$  pour les échantillons permet de constater des évidences claires que les films minces sont peu homogènes. À la Figure 3-12, les films les plus minces, dont celui de 14 (en a) et 24 nm (en b), présentent les plus grandes variations de  $\alpha$  avec la fréquence. De plus, les pics d'impulsions principale et réfléchie de la couche de 14 nm a subi un plus grand décalage temporel (Figure 3-9a) que celui subi par les autres films. Par

AFM, il est clair que l'homogénéité et la porosité des films minces et de faibles densités sont très variables spatialement, ce qui explique bien que la caractéristique optique de ceux-ci est plus sensible. Nous pensons donc que l'inhomogénéité dans les films les plus minces occasionne des variations dans l'indice de réfraction en fonction de l'espace. En revanche, les films plus épais (*e.g.* de 89 nm et de 119 nm de silicium) exhibent peu de variation dans leur morphologie.

En ce qui concerne l'ordre de grandeur des valeurs des coefficients d'atténuation, dans la littérature, on rapporte des ordres de grandeurs allant de 200 à 1600  $\text{cm}^{-1}$  pour des films de quelques dixièmes de micromètres déposés sur verre [30] et sur silicium résistif [21]. Nous obtenons donc un peu plus d'un ordre de grandeur plus grand que les résultats de la littérature. Nous pouvons expliquer cette différence de deux manières différentes. La première est que lorsque l'onde incidente passe de l'air à l'échantillon, il y a réflexion et transmission à la surface de la couche de NTCs sans compter la diffusion à cause du manque d'uniformité de la surface de la couche. Dans le modèle simple de Drude dérivée l'équation 3-12, les coefficients de Fresnel n'ont pas été tenus en compte. Les pertes subies par la réflexion aux interfaces font en sorte que le coefficient d'atténuation paraît plus élevé qu'il ne l'est en réalité, ce qui permet de réconcilier une partie de la différence. La seconde, est que nos films de nanotubes sont beaucoup plus denses et aussi moins résistifs pour une même épaisseur. La méthode de préparation fait donc qu'ils absorbent plus efficacement la radiation.

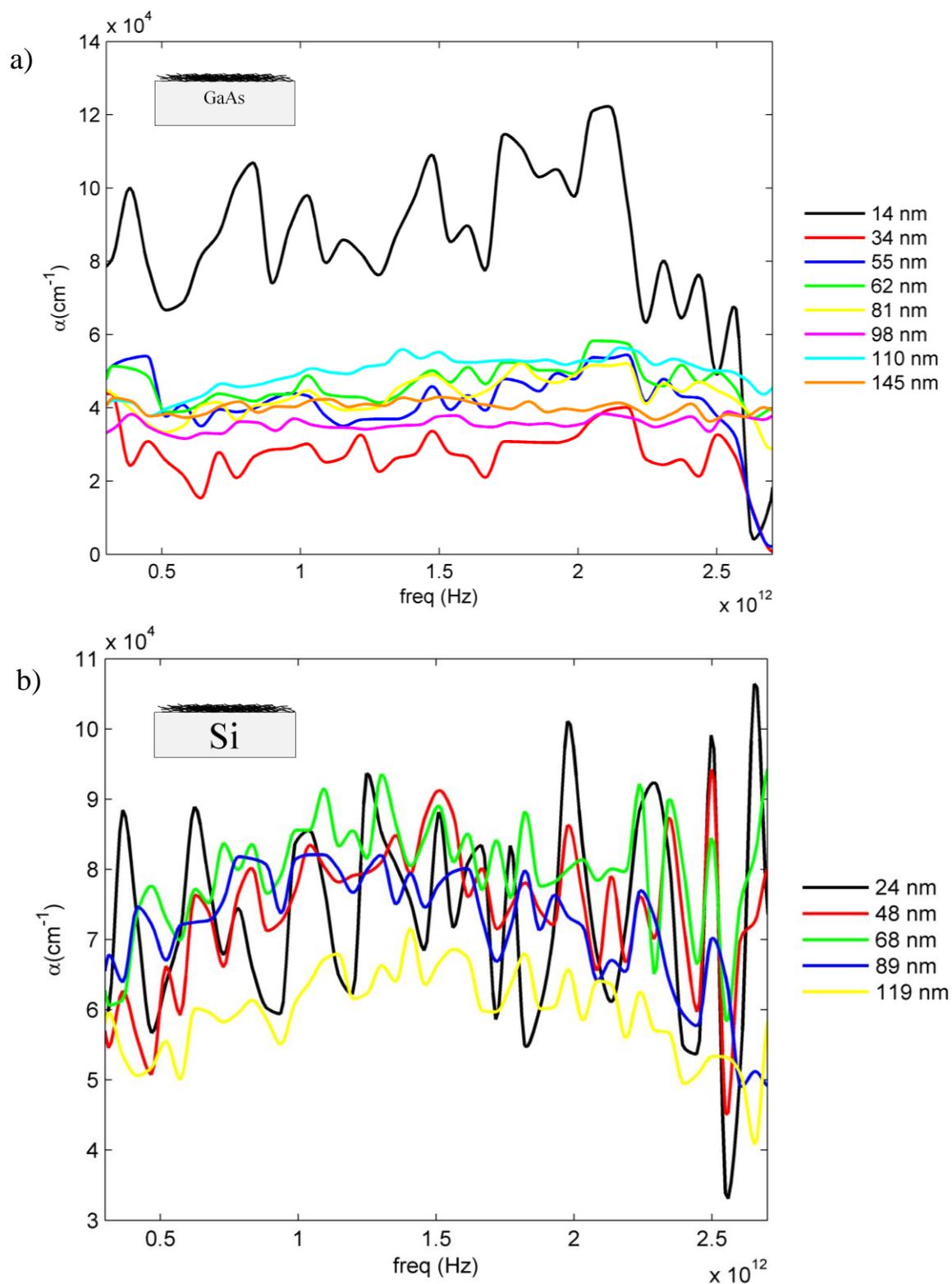


Figure 3- 12 Coefficient d'atténuation calculé en fonction de la fréquence pour les échantillons de (a) GaAs et de (b) silicium. Toutes les courbes ont été lissées.

À cause des fortes oscillations dans le traitement du signal et de la simplicité du modèle, il est difficile de tirer une mesure quantitative quant aux résultats obtenus par spectroscopie THz. Les résultats de transmission sont décroissants avec l'épaisseur et les coefficients d'atténuation calculés selon Drude sont relativement constants avec l'épaisseur, ce qui est consistant avec un mécanisme d'absorption optique simple dans les THz. Il faut toutefois ajouter que la différence du coefficient mesuré par nos expériences avec celles de la littérature et les valeurs négatives du champ après réflexion indiquent aussi que les coefficients de Fresnel de réflexion et de transmission ont probablement un rôle important à jouer dans la transmission mesurée. En effet, l'indice de réfraction s'ajoute au phénomène d'atténuation de l'impulsion de réflexion. Il est en effet attendu que les constantes optiques d'un film de NTCs, décrites par la relation de Maxwell-Garnett, changent avec l'épaisseur du film. Ainsi, nous pouvons croire que la diminution de l'impulsion de réflexion n'est pas seulement due à de l'absorption. Des analyses plus poussées sur les constantes optiques seront toutefois nécessaires pour comprendre tous les mécanismes fondamentaux causant l'atténuation de l'impulsion de réflexion.

### **3.6 Applications : couche antireflet**

Les coefficients de réflexion et de transmission sont dépendants de l'indice de réfraction des couches et conséquemment, l'impédance optique, dont la relation avec l'indice de réfraction est donnée par l'équation 3-11. Or, les épaisseurs des films de NTCs semblent directement reliées à leur impédance optique puisque les rapports de réflexion, qui dépendent principalement des coefficients de réflexion, sont liés aux épaisseurs des films de NTCs. De plus, comme le rapport des réflexions s'annule à des épaisseurs de films différentes lorsque l'on change de substrat, il est manifeste que ce phénomène dépend de l'absorption et du changement d'indice de réfraction causé par le changement d'épaisseur du film.

Un résultat des mesures est que le film de NTCs tient un rôle d'une « shunting impedance », c'est-à-dire une impédance qui permet la transmission « sans effort » entre l'air et le substrat [51]. En effet, les films ont un comportement métallique, donc ils agissent comme une mince couche conductrice dont la conductivité varie en fonction de

l'épaisseur. L'équilibre entre ces deux paramètres fait en sorte qu'il y ait accord entre l'air et le substrat. L'impédance optique de tels films est inversement proportionnelle au produit de la conductivité électrique et de l'épaisseur de sorte que l'onde aura de la résistance à passer à travers le film plus la conductivité est grande à cause de l'atténuation qu'elle subit par le mouvement des charges libres. La conductivité d'un film dépend grandement de son épaisseur. Tel qu'expliqué dans la théorie de percolation, la conductivité électrique est déterminée par la densité de NTCs métalliques et semi-conducteurs, le nombre de porteurs disponibles et la vitesse de ceux-ci dans le réseau. L'augmentation de l'épaisseur fait changer fortement conductivité du film, ce qui permet de contrôler la transmission de l'onde THz d'un milieu à un autre. Le contrôle est simple, car il implique uniquement d'ajuster l'épaisseur des films de NTCs.

L'impédance optique d'un film mince (éq. 3-15) est dépendante de la fréquence de l'onde incidente. Or, nos films de NTCs ont l'avantage d'être peu dispersifs de sorte que les ondes de toutes les fréquences impliquées agissent de la même manière. La réflexion est donc annulée pour les ondes de toutes les fréquences et on obtient ainsi aisément l'accord d'impédance souhaitée.

L'impédance optique des films dépend aussi du temps de collision des électrons aux noyaux et aux centres de diffusion. Selon le nombre et le type de jonctions entre NTCs-NTCs, ce temps de collision change. Aussi, il dépend de l'épaisseur des films parce que le nombre et le type de jonctions sont liés à la densité.

Tel que discuté dans le premier chapitre, dans la réponse des films de NTCs dans les THz, il y a manifestation des charges libres par l'absorption des porteurs libres qui s'ajustent au terme de Drude, bien que la présence de la bande d'absorption THz domine le spectre et confère des propriétés isolantes aux films. Néanmoins, malgré la faible densité de porteurs libres dans les films de NTCs, les films sont quand même conducteurs à cause de leur haute mobilité, ce qui compense la faible densité de charges libres [14]. Il est difficile d'évaluer, à l'aide de l'équation 3-9, l'épaisseur à laquelle l'accord de l'impédance se fait pour des milieux de départ et d'arrivée spécifiques. Le temps de collision des porteurs et la conductivité dc sont très variables d'un échantillon à l'autre et dépendent grandement de la densité des films. Même si l'on sait que le temps de collision est de l'ordre de la picoseconde pour des films de NTCs, la conductivité varie de plusieurs ordres de grandeur

en fonction de l'environnement externe, par exemple le dopage de l'échantillon, etc. [53]. Cependant, les NTCs ont l'avantage d'être moins conducteurs que les métaux conventionnels de sorte que pour viser un produit  $d \sigma_{DC}$  donné, l'épaisseur n'a pas besoin d'être trop faible pour compenser la conductivité élevée. La fabrication de films de NTCs d'épaisseurs nanométriques est accessible par les procédés actuels, ce qui donne aux NTCs une longueur d'avance sur les métaux conventionnels. D'ailleurs, ces derniers doivent être très minces à cause de leur grande conductivité [51] et ils sont souvent instables vis-à-vis de l'oxydation à l'air.

Les films de NTCs sont remarquablement transparents dans le domaine des THz [14]. En effet, le rapport signal/référence pour le film le plus épais est d'environ 55%. La transparence des films est aussi observée dans le visible et le proche infrarouge [14]. En effet, hormis les fréquences spécifiques et localisées auxquelles il y a absorption à cause des singularités de van Hove, les films sont très transparents en plus d'être de bons conducteurs.

De tels films peuvent avoir des applications de couche antireflet dans les montages de spectroscopie THz. En effet, les spectres THz sont pollués par les échos de réflexion de l'impulsion THz principale sur les parois de l'émetteur ou du détecteur intégré dans le montage. Tout comme le faisceau du détecteur illustré à la Figure 3-8, le faisceau réfléchi arrive à un délai temporel plus tard dans le signal et est imprimé sur le spectre. La transformée de Fourier de ce signal devient beaucoup plus compliquée, voire impossible à cause des propriétés mathématiques de la transformée de Fourier. Une possibilité pour contourner ce problème est de couper le spectre temporel de façon à en rejeter la partie qui contient l'impulsion réfléchie. Ce traitement a pour effet de réduire la résolution du spectre de fréquences (voir éq. 3-7). Une solution serait de déposer un film de NTCs sur le dispositif pour améliorer l'accord de l'impédance de l'air et des dispositifs afin d'éliminer, voire même de supprimer, les réflexions de l'impulsion THz aux interfaces des dispositifs. En plus d'offrir une transmission élevée qui ne ferait pas en sorte d'atténuer significativement le signal, en déposant l'épaisseur optimale de ces films de NTCs, les réflexions aux interfaces seraient diminuées [51-52].

### 3.7 Conclusion et applications

Dans ce chapitre, il a été question d'expériences de spectroscopie THz sur les échantillons fabriqués dans le chapitre précédent. Les spectres acquis par spectroscopie THz dans le domaine temporel montrent une transmission décroissante des films en fonction de leur épaisseur et exhibent une saturation pour les films les plus épais. Les deux séries d'échantillons (sur GaAs et sur silicium) ont des transmissions relativement faibles comparativement au substrat, *i.e.* les films les plus épais transmettent près de 55% et 50% pour le GaAs et le silicium, respectivement. La décroissance des rapports de réflexion est de près de trois fois plus grande que celle des rapports de transmission ( $2,8 \pm 0,7$  pour les échantillons de GaAs et  $2,7 \pm 0,2$  pour ceux de silicium). Ce rapport nous permet de déduire qu'il y a un phénomène supplémentaire d'absorption lors de la réflexion de l'onde à l'interface substrat/film. Par contre, d'autres signes montrent que l'effet des coefficients de Fresnel est non négligeable. Donc, les indices de réfraction des films ont aussi leur part à jouer quant à la suppression de l'impulsion de réflexion pour les films aux épaisseurs spécifiques.

La suppression de l'impulsion de réflexion des films à une épaisseur spécifique s'explique par le fait que le film agit comme élément permettant l'accord d'impédance entre l'air et le substrat. Pour les films de NTCs, l'indice de réfraction et l'impédance optiques sont fonction de l'épaisseur du film de sorte qu'une variation de l'épaisseur altère les coefficients de transmission et de réflexion de l'air au substrat.

La spécificité des caractéristiques des films de NTCs ouvre plusieurs possibilités d'applications aux NTCs en tant que couches anti-reflets. La conductivité, qui est contrôlable par l'épaisseur du film, implique des films d'épaisseurs nanométriques qui sont aisément fabriqués par les méthodes de production actuelles. De tels films tapissés sur des émetteurs dans les montages de spectroscopie THz augmentent la qualité des spectres acquis tout en supprimant l'écho indésirable de l'impulsion principale THz venant de la réflexion de cette impulsion sur les interfaces de l'émetteur.

## Conclusion générale

Ce mémoire avait pour objectif d'étudier les propriétés optiques des films de nanotubes de carbone dans le domaine de fréquences térahertz. Plus précisément, les travaux effectués consistent en des expériences d'absorption d'ondes du lointain infrarouge sur des films de NTCs déposés sur substrats réalisées par spectroscopie THz dans le domaine temporel.

L'objectif fixé est atteint dans un premier temps en établissant une méthode efficace de fabrication et de caractérisation de films de NTCs déposés sur substrat. Les films sont fabriqués par la technique de filtration sous vide et déposés sur substrat de GaAs et de silicium. La solution de NTCs utilisée pour la filtration est calibrée d'abord grossièrement afin de maintenir un contrôle sur l'épaisseur des films fabriqués. La caractérisation passe principalement par la mesure d'épaisseur des films par AFM et par ellipsométrie spectroscopique. Pour la gamme étudiée, les épaisseurs mesurées par AFM dépendent linéairement (coefficient de corrélation linéaire de 0,995) des épaisseurs nominales, qui sont directement proportionnelles aux volumes de solution de NTCs utilisés pour la filtration. Les épaisseurs mesurées par ellipsométrie quant à elles, sont systématiquement inférieures aux mesures par AFM et dévient légèrement d'une relation linéaire pour les films dont les épaisseurs nominales sont inférieures à 80 nm. Cette déviation est causée par la rugosité caractéristique des films (15 nm en moyenne) qui complique l'interaction optique de l'onde avec la surface. Aussi, la méthode optique de caractérisation qu'est l'ellipsométrie se complexifie par l'inhomogénéité du film causé par sa porosité. Sur la base de ces résultats, les mesures d'épaisseurs en AFM sont retenues pour le reste de l'ouvrage. Une analyse de la couleur du film révèle que leur couleur est associée à l'épaisseur du film principalement à cause des interférences des ondes du visible par la couche de NTCs d'épaisseur nanométrique.

Dans un deuxième temps, des mesures de spectroscopie THz ont été effectuées sur les films de NTCs ainsi caractérisés. L'impulsion principale THz et le premier écho de l'impulsion principale dans le substrat, dit impulsion de réflexion, ont été observés dans les spectres temporels. À la lumière de ces résultats, plusieurs observations nouvelles ont été relevées. Premièrement, la transmission THz décroît avec l'augmentation de l'épaisseur des films de NTCs de façon quasi-linéaire au début et atteint un plateau de saturation aux épaisseurs

fortes. Pour les films déposés sur GaAs, la transmission se stabilise à 100 nm et pour les films déposés sur silicium, elle se stabilise à 70 nm. Cette saturation est aussi observée dans les mesures de la conductivité électrique des films à partir des mêmes épaisseur-seuils. Il y a donc un lien entre l'absorption THz et la conductivité électrique des films, d'autant plus que les ondes du lointain infrarouge sont absorbées par les porteurs libres. Deuxièmement, la décroissance de l'impulsion de réflexion est de près de trois fois plus abrupte que l'impulsion principale THz, avec un ratio reflection:transmission de  $(2,8 \pm 0,7)$  pour le GaAs et  $(2,7 \pm 0,2)$  pour le silicium. Ces données témoignent de la pénétration de l'onde dans la couche de NTCs lorsque celle-ci est réfléchie à l'interface substrat/NTCs. Donc, la décroissance est en grande partie causée par une absorption des ondes THz. De plus, le coefficient d'atténuation dépend peu de l'épaisseur du film, ce qui indique une bonne uniformité des films. Nous en déduisons que l'absorption par le film et son indice de réfraction a un impact important sur les mesures THz. Troisièmement, l'impulsion de réflexion des films à partir d'une épaisseur particulière est minimisée, voire annulée (environ 100 nm pour le GaAs et 70 nm pour le silicium), démontrant ainsi des propriétés antiréfléchissantes des films de NTCs dans les ondes de fréquence THz. En d'autres termes, la couche de NTC permet un accord d'impédance entre le substrat et l'air. Des analyses supplémentaires de constantes optiques des films seront nécessaires pour décrire plus en profondeur ce phénomène. Mais il n'en reste pas moins que ces propriétés antiréfléchissantes des NTCs ont un potentiel d'application intéressant, puisqu'ils permettent d'éliminer la marque de la réflexion aux interfaces de l'émetteur et ainsi d'améliorer le traitement des mesures temporels et la résolution des spectres THz [51].



## Bibliographie

1. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-58.
2. Borondics, F., et al., *Charge dynamics in transparent single-walled carbon nanotube films from optical transmission measurements*. Physical Review B, 2006. **74**(4): p. 045431.
3. Itkis, M.E., et al., *Spectroscopic Study of the Fermi Level Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nano Letters, 2001. **2**(2): p. 155-159.
4. Bommeli, F., et al., *Evidence of anisotropic metallic behaviour in the optical properties of carbon nanotubes*. Solid State Communications, 1996. **99**(7): p. 513-517.
5. Perfetti, L., et al., *Ultrafast Dynamics of Delocalized and Localized Electrons in Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 2006. **96**(2): p. 027401.
6. Ruzicka, B., et al., *Optical and dc conductivity study of potassium-doped single-walled carbon nanotube films*. Physical Review B, 2000. **61**(4): p. R2468.
7. Kampfrath, T., et al., *Mechanism of the Far-Infrared Absorption of Carbon-Nanotube Films*. Physical Review Letters, 2008. **101**(26): p. 267403.
8. Nishimura, H., N. Minami, and R. Shimano, *Dielectric properties of single-walled carbon nanotubes in the terahertz frequency range*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(1): p. 011108-3.
9. Wang, F., et al., *The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons*. Science, 2005. **308**(5723): p. 838-841.
10. Korovyanko, O.J., et al., *Ultrafast Spectroscopy of Excitons in Single-Walled Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 2004. **92**(1): p. 017403.
11. Ugawa, A., A.G. Rinzler, and D.B. Tanner, *Far-infrared gaps in single-wall carbon nanotubes*. Physical Review B, 1999. **60**(16): p. R11305.
12. Akima, N., et al., *Strong Anisotropy in the Far-Infrared Absorption Spectra of Stretch-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes*. Advanced Materials, 2006. **18**(9): p. 1166-1169.
13. Saito, R., G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, World Scientific.
14. Wu, Z., et al., *Transparent, Conductive Carbon Nanotube Films*. Science, 2004. **305**(5688): p. 1273-1276.
15. Aguirre, C.M., *Carbon Nanotube Networks for Thin Film Organic Electronic Applications*, in *Génie Physique* December 2007, École Polytechnique de Montréal: Montreal.
16. Walther, M., *Modern Spectroscopy on Biological Molecules - Structure and Bonding investigated by THz time-domain and transient phase-grating spectroscopy*, in *Faculté de mathématiques et de physique* November 2003, Albert-Ludwig University of Freiburg: Freiburg.
17. Dexheimer, S., *Terahertz spectroscopy: principles and applications* 2008: CRC Press.
18. Kane, C.L. and E.J. Mele, *Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 1997. **78**(10): p. 1932.
19. Kleiner, A. and S. Eggert, *Band gaps of primary metallic carbon nanotubes*. Physical Review B, 2001. **63**(7): p. 073408.

20. Portnoi, M.E., O.V. Kibis, and M. Rosenau da Costa, *Terahertz applications of carbon nanotubes*. Superlattices and Microstructures. **43**(5-6): p. 399-407.
21. Jeon, T.-I., et al., *Optical and electrical properties of preferentially anisotropic single-walled carbon-nanotube films in terahertz region*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(10): p. 5736-5740.
22. Kang, C., et al., *Terahertz optical and electrical properties of hydrogen-functionalized carbon nanotubes*. Physical Review B, 2007. **75**(8): p. 085410.
23. Wooten, F., *Optical properties of solids*1972: Academic Press.
24. Jackson, J. and C. Jeanmougin, *Électrodynamique classique: cours et exercices d'électromagnétisme*2001: Dunod.
25. Peyghambarian, N., S. Koch, and A. Mysyrowicz, *Introduction to semiconductor optics*1993: Prentice Hall.
26. Griffiths, D., *Introduction to electrodynamics*1999: Prentice Hall.
27. Abelès, F., *Optical properties of solids*1972: North-Holland.
28. Cohen, R.W., et al., *Optical Properties of Granular Silver and Gold Films*. Physical Review B, 1973. **8**(8): p. 3689.
29. Kittel, C., *Physique de l'état solide*. 7 ed, ed. Dunod1998, Paris. 610.
30. Jeon, T.-I., et al., *Terahertz conductivity of anisotropic single walled carbon nanotube films*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(18): p. 3403-3405.
31. Geng, H.-Z., et al., *Doping and de-doping of carbon nanotube transparent conducting films by dispersant and chemical treatment*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(11): p. 1261-1266.
32. Delaney, P., et al., *Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes*. Nature, 1998. **391**(6666): p. 466-468.
33. Slepyan, G.Y., et al., *Terahertz conductivity peak in composite materials containing carbon nanotubes: Theory and interpretation of experiment*. Physical Review B, 2010. **81**(20): p. 205423.
34. *Scanning Probe Microscopy Training Notebook*, D. Instruments, Editor 2000, Veeco Metrology Group.
35. Reifenberger, R. and A. Raman, *ME 597/PHYS 570: Fundamentals of Atomic Force Microscopy (Fall 2009)*, 2009.
36. J.A. Woolam Co, I., *Guide to Using WVASE32 : Software for Spectroscopic Ellipsometry Data Acquisition and Analysis*.
37. Kingston C. T., J.Z.J., Denommee S. et Simard B., *Efficient laser synthesis of Single Walled Carbon Nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume*. . Carbon, 2004. **42**(8-9): p. 1657-1664.
38. Liu, J., et al., *Fullerene Pipes*. Science, 1998. **280**(5367): p. 1253-1256.
39. Zhao, B., et al., *Study of the Extinction Coefficients of Single-Walled Carbon Nanotubes and Related Carbon Materials*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(24): p. 8136-8141.
40. Kang, M.-G., et al., *The characterization of etched GaAs surface with HCl or H3PO4 solutions*. Thin Solid Films, 1997. **308-309**: p. 634-642.

41. Bocharova, V., et al., *Ultrathin Transparent Conductive Films of Polymer-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(30): p. 14640-14644.
42. Soetedjo, H., M.F. Mora, and C.D. Garcia, *Optical properties of single-wall carbon nanotube films deposited on Si/SiO<sub>2</sub> wafers*. Thin Solid Films, 2010. **518**(14): p. 3954-3959.
43. Jaeger, R.c., *Introduction to Microelectronic Fabrication: Volume 5 of Modular Series on Solid State Devices*, ed. P. Hall 2001.
44. Fowles, G.R., *Introduction to Modern Optics*. 2e ed 1968, New York: Dover Publications.
45. Hoffmann, M., *Novel Techniques in THz Time Domain Spectroscopy*, 2006: Freiburg.
46. Nave, C.R. *Wollaston prism*. HyperPhysics 2010 [cited 2010 27 October].
47. Sakai, K., *Terahertz optoelectronics*. Topics in applied physics 2005: Springer.
48. van Exter, M. and D.R. Grischkowsky, *Characterization of an optoelectronic terahertz beam system*. Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on, 1990. **38**(11): p. 1684-1691.
49. Thoman, A., et al., *Nanostructured gold films as broadband terahertz antireflection coatings*. Physical Review B, 2008. **77**(19): p. 195405.
50. Dressel, M. and G. Grüner, *Electrodynamics of solids: optical properties of electrons in matter* 2002: Cambridge University Press.
51. Kröll, J., J. Darmo, and K. Unterrainer, *High-performance terahertz electro-optic detector*. Electronics Letters, 2004. **40**(12): p. 763-764.
52. Kröll, J., J. Darmo, and K. Unterrainer, *Metallic wave-impedance matching layers for broadband terahertz optical systems*. Opt. Express, 2007. **15**(11): p. 6552-6560.
53. Xu, H., et al., *Frequency- and electric-field-dependent conductivity of single-walled carbon nanotube networks of varying density*. Physical Review B, 2008. **77**(7): p. 075418.