



**HAL**  
open science

# Physique Interfeuillet dans les Nanotubes de Carbone Multifeuillets

Bertrand Bourlon

► **To cite this version:**

Bertrand Bourlon. Physique Interfeuillet dans les Nanotubes de Carbone Multifeuillets. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. Français. NNT: . tel-00011132

**HAL Id: tel-00011132**

**<https://theses.hal.science/tel-00011132>**

Submitted on 22 Dec 2005

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NORMALE SUPERIEURE

Département de Physique



THESE de DOCTORAT de L'UNIVERSITE PARIS VI

Spécialité : Physique des Solides et des Milieux Denses

présentée par

**Bertrand BOURLON**

pour obtenir le titre de  
DOCTEUR de L'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la thèse :

**Physique Interfeuille  
dans les  
Nanotubes de Carbone Multifeuillets**

Soutenue le 9 septembre 2005 devant le jury composé de :

MM. A. Bachtold  
H. Bouchiat (Rapporteur)  
D. C. Glattli (Directeur de thèse)  
A. Loiseau (Président)  
F. Mauri  
S. Roche (Rapporteur)



à Jeanne ...



# Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du Département de Physique de l'Ecole Normale Supérieure dont je remercie les directeurs successifs Michel Voos et Jean-Michel Raimond pour leur accueil. Je remercie aussi particulièrement Claude Delalande, directeur du Laboratoire Pierre Aigrain, pour ses conseils et les très bonnes conditions de travail dont j'ai pu bénéficier au sein de ce laboratoire.

Je suis très reconnaissant envers Hélène Bouchiat, Annick Loiseau, Francesco Mauri et Stephan Roche d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Je les remercie pour le temps (et les voyages ...) qu'ils y ont consacré.

Cette thèse a principalement été encadrée et dirigée de façon quotidienne par Adrian Bachtold, et de façon plus ponctuelle (mais sur des points importants ...) par Christian Glattli au sein du groupe de Physique Mésoscopique. Un grand merci donc à Christian, pour son expertise qu'il a toujours apportée avec une très grande gentillesse. Adrian a aussi toute ma reconnaissance : j'ai eu la chance et le plaisir de travailler avec lui dans une ambiance sympathique et enthousiaste, bénéficiant de son originalité, de son dynamisme et de son expertise expérimentale. Merci Adrian, et bonne continuation à Barcelone!

Je tiens à remercier Bernard Plaçais qui a assuré avec enthousiasme et permanence un encadrement des différents étudiants de la P13 et qui a aussi géré bon nombre de problèmes techniques (pompes, Hélium ...). Merci pour les discussions et aides à la préparation de présentations. Merci également à Jean-Marc Berroir pour les bons conseils qu'il a pu me donner avant et pendant la thèse. Je remercie chaleureusement les autres étudiants de la mezzanine P13, qui n'aura pas manqué d'animation pendant ces trois années : ceux qui finissent ou vont bientôt finir leur thèse, Julien Gabelli, Gao Bo, Gwendal Fève, et ceux qui commencent ou vont bientôt commencer, Julien Chaste, Adrien Mahé, Francesca Chiodi, Lorenz Herrmann ... Je n'oublie pas Manuel Aranzana, qui par ses passages sympathiques et répétés en P13, y a aussi finalement une place particulière.

Pour pouvoir faire ces travaux, il était nécessaire de travailler avec des nanotubes de carbone multifeuillets de grande qualité : je remercie Csilla Miko et Laszlo Forró (EPFL) qui en ont assuré la synthèse. Je remercie de même François-René Ladan et Michael Rosticher pour la gestion des problèmes techniques de la salle blanche, qui a été intensément utilisée pour la fabrication des électrodes, ainsi que Parcal Morfin, Laurent Réa, David Darson, Anne Denis et Philippe Pace dont le soutien technique et la compétence nous ont permis de monter les manips. L'Hélium était fourni, souvent avec des discussions très sympathiques, par Olivier Andrieu et Willy Daney de Marcillac que je tiens donc à remercier. Un grand

merci aussi à Anne Matignon ainsi qu'à Isabelle Michel pour leur gentillesse et leur efficacité concernant les questions administratives.

Merci à Thierry Jolicoeur et Nicolas Regnault pour les rencontres et discussions théoriciens/expérimentateurs ainsi que pour l'aide à la préparation de la soutenance. Je remercie également Christian Frétigny (ESPCI) pour m'avoir sympathiquement fait bénéficier de son expertise dans le domaine du frottement à l'échelle nanoscopique.

Merci à ceux avec qui je n'ai pas particulièrement travaillé mais avec qui j'ai partagé des moments conviviaux : Sébastien Berger, Farid Bouamrirène, Aurélien Crut, Carole Diederichs, Ivan Favero, Duc Phong Nguyễn, Arnaud Labourt-Ibarre, Arnaud Verger ...

Merci à la Délégation Générale pour l'Armement (DGA) qui a assuré le financement de cette thèse.

Beaucoup d'autres en dehors du laboratoire ont aussi eu un rôle déterminant dans le déroulement de cette thèse. Je tiens finalement à remercier Alexis et la troupe théâtrale des Productions de la Fabrique ainsi qu' Anna, Aurélie, Willy ... et tout spécialement Emilie. Je remercie ma famille. Je leur dois beaucoup.

# Table des matières

Introduction Générale	11
<b>I Nanotubes de carbone monofeuillets et multifeuillets : généralités</b>	<b>16</b>
<b>1 Structure électronique des nanotubes de carbone monofeuillets</b>	<b>20</b>
1.1 Du carbone au nanotube de carbone	20
1.1.1 Feuille de graphène et carbone hybridé $sp^2$	20
1.1.2 Différentes familles de nanotubes de carbone	21
1.2 Structure de bandes du graphène	23
1.2.1 Réseau de Bravais et première zone de Brillouin du graphène	23
1.2.2 Liaisons fortes	24
1.2.3 Structure de bandes du graphène	25
1.3 Structure de bandes des nanotubes monofeuillets	25
1.3.1 Découpage de la structure de bandes du graphène	25
1.3.2 Exemples	27
1.4 Quelques mots sur les phonons	28
1.4.1 Relation de dispersion des phonons dans le graphène	28
1.4.2 Relation de dispersion des phonons dans les nanotubes	32
<b>2 Généralités sur le transport dans les conducteurs de basse dimensionnalité</b>	<b>34</b>
2.1 L'échelle mésoscopique	34
2.1.1 Introduction	34
2.1.2 Les longueurs physiques pertinentes	35
2.1.3 Les différents régimes du transport en physique mésoscopique	35
2.2 Transport cohérent : formule de Landauer	37
2.2.1 Aucun centre diffuseur : régime balistique et quantum de conductance	37
2.2.2 Un centre diffuseur : transmission et formule de Landauer	38
2.2.3 Deux centres diffuseurs : phénomènes d'interférences	40
2.2.4 Centres diffuseurs en série : phénomènes de localisation et régime diffusif	41
2.3 Formule de Landauer et transport non cohérent	42



2.3.1	Association incohérente de diffuseurs en série . . . . .	42
2.3.2	Association incohérente de systèmes cohérents en série . . . . .	43
2.4	Température non nulle et régime linéaire . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Fabrication des échantillons et techniques de mesures</b>	<b>48</b>
3.1	Contacteur un nanotube de carbone . . . . .	48
3.1.1	Préparation des « wafers » de silicium . . . . .	49
3.1.2	Dépôt des nanotubes . . . . .	49
3.1.3	Repérage des nanotubes . . . . .	49
3.1.4	Fabrication des contacts par lithographie électronique . . . . .	50
3.1.5	Structures suspendues . . . . .	53
3.1.6	Fixation et microsoudure sur le porte-échantillon . . . . .	53
3.2	Techniques de mesures . . . . .	54
3.2.1	Les principaux paramètres : $V_{sd}$ , $V_g$ , $T$ . . . . .	54
3.2.2	Mesures deux points, mesures quatre points . . . . .	56
3.2.3	Schéma de montage . . . . .	57
<b>4</b>	<b>Etat de l'art du transport dans les nanotubes de carbone multifeuillets</b>	<b>60</b>
4.1	Balistiques ou diffusifs ? . . . . .	60
4.1.1	Premières mesures . . . . .	60
4.1.2	Transport balistique . . . . .	61
4.1.3	Transport diffusif . . . . .	62
4.2	Nombre de modes participant au transport . . . . .	64
4.3	Régime haute tension : épluchage des nanotubes de carbone . . . . .	66
4.4	Incommensurabilité et transfert électronique interfeuillelet . . . . .	67
4.5	Conclusion . . . . .	68
<b>II Conductance interfeuillelet dans les nanotubes de carbone multifeuillets</b>		<b>70</b>
<b>5</b>	<b>Premiers résultats concernant la résistance interfeuillelet</b>	<b>74</b>
5.1	Pourquoi la conductance interfeuillelet devrait-elle être nulle ? . . . . .	74
5.1.1	Conductance tunnel entre deux surfaces atomiques à travers un isolant . . . . .	74
5.1.2	Application à un nanotube multifeuillelet infiniment long sans défaut . . . . .	77
5.1.3	Cas commensurable . . . . .	78
5.1.4	Cas incommensurable . . . . .	79
5.2	Diverses estimations de la conductance interfeuillelet . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Mesures quatre points locales et non locales : résultats expérimentaux</b>	<b>80</b>
6.1	Fabrication et montage expérimental . . . . .	80
6.2	Premières mesures et premières évidences de la conductance interfeuillelet . . . . .	81
6.3	Dépendance en longueur des mesures quatre points . . . . .	82

6.3.1	Mesures non locales . . . . .	83
6.3.2	Mesures locales . . . . .	83
6.4	Dépendance en température des mesures quatre points . . . . .	85
6.5	Influence des électrodes sur les mesures . . . . .	85
<b>7</b>	<b>Détermination expérimentale de la conductance interfeuillet</b>	<b>88</b>
7.1	Modélisation du transport interfeuillet par une ligne de transmission résistive	88
7.1.1	Combien de feuillets participent au transport ? . . . . .	88
7.1.2	Calculs du modèle de ligne résistive à deux feuillets . . . . .	89
7.1.3	Expressions des résistances locales et non locales . . . . .	91
7.2	Détermination de la conductance interfeuillet . . . . .	93
7.2.1	Méthode . . . . .	93
7.2.2	Résultats . . . . .	93
7.3	Transport tunnel interfeuillet . . . . .	94
7.3.1	Conductance tunnel interfeuillet sans règles de sélection . . . . .	94
7.3.2	Comparaison avec les résultats théoriques . . . . .	95
7.4	Conclusion et perspectives . . . . .	95
<b>III</b>	<b>Courant de saturation dans les nanotubes de carbone multifeuillets</b>	<b>98</b>
<b>8</b>	<b>Courant de saturation dans les nanotubes monofeuillets métalliques</b>	<b>102</b>
8.1	Processus de diffusion électron-phonon dans les nanotubes de carbone . . . . .	102
8.2	Rôle des phonons dans la saturation de courant des nanotubes monofeuillets	104
8.3	Application : interconnexions à base de nanotubes de carbone . . . . .	106
<b>9</b>	<b>Courant de saturation dans les multifeuillets : résultats expérimentaux</b>	<b>108</b>
9.1	Technique d'épluchage des nanotubes de carbone multifeuillets . . . . .	108
9.2	Saturation en courant d'un nanotube multifeuillet en fonction de $L$ et $d$ . . . . .	111
9.2.1	Courant de saturation du nanotube initial . . . . .	113
9.2.2	Nombre de feuillets participant au transport . . . . .	113
9.2.3	Capacité de transport d'un feuillet en fonction de $L$ et $d$ . . . . .	113
9.3	Premières conclusions et questions . . . . .	116
<b>10</b>	<b>Transmission entre sous-bandes par effet tunnel Zener</b>	<b>118</b>
10.1	Effet tunnel Zener . . . . .	118
10.1.1	Participation de nouvelles sous-bandes à haute tension . . . . .	118
10.1.2	Transmission par effet tunnel Zener . . . . .	120
10.1.3	Nombre de sous-bandes transportant du courant en fonction du diamètre . . . . .	121
10.2	Calcul du courant à haute tension . . . . .	122
10.2.1	Formule de Landauer avec $T_{Zener}$ et $T_{Phonon}$ . . . . .	122

10.2.2	Pour un feuillet métallique ou semi-conducteur en fonction du diamètre	123
10.2.3	Pour un nanotube multifeuillet en fonction du diamètre . . . . .	123
<b>11</b>	<b>Variations de la conductance entre les régimes à basse et haute tension</b>	<b>126</b>
11.1	Différents types de caractéristique $I(V)$ . . . . .	126
11.2	Analyse des cinq paramètres évoluant avec la tension . . . . .	128
11.3	Données expérimentales sur le régime de transition . . . . .	133
11.4	Conclusion et perspectives . . . . .	137
<b>IV</b>	<b>Nano-systèmes électromécaniques à base de nanotubes</b>	<b>140</b>
<b>12</b>	<b>Systèmes électro-mécaniques et mécanique à l'échelle nanoscopique</b>	<b>144</b>
12.1	Intérêt des micro-systèmes électro-mécaniques . . . . .	144
12.2	Du frottement macroscopique au frottement nanoscopique atomique . . . .	145
12.3	Pourquoi le frottement interfeuillet devrait-il être faible? . . . . .	146
12.3.1	Modèle simple du frottement à l'échelle atomique . . . . .	146
12.3.2	Estimations expérimentales et théoriques du frottement longitudinal interfeuillet . . . . .	147
<b>13</b>	<b>Nano-pendule électromécanique utilisant un nanotube de carbone mul- tifeuillet</b>	<b>154</b>
13.1	Différentes étapes de fabrication . . . . .	154
13.2	Echantillons après fabrication . . . . .	156
13.3	Mise en mouvement du NEMS . . . . .	158
13.4	Réalisation d'un nano-moteur par une équipe de l'université de Berkeley .	159
<b>14</b>	<b>Détermination expérimentale du frottement statique entre deux feuillets en rotation</b>	<b>162</b>
14.1	Calcul de la capacité en fonction de l'angle de rotation de la plaque . . . .	162
14.2	Estimation de la force de frottement entre deux feuillets en rotation . . . .	164
14.3	Estimation du frottement interfeuillet et interprétation . . . . .	165
14.4	Conclusion et perspectives . . . . .	165
	<b>Conclusion Générale</b>	<b>169</b>
	<b>Annexe</b>	<b>172</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>182</b>

# Introduction Générale



« I would like to describe a field, in which little has been done, but in which an enormous amount can be done in principle. » C'est par ces termes qu'en 1959 Richard Feynman, lors de la réunion annuelle de l'American Physical Society au Caltech, annonce dans un discours reconnu comme fondateur, le domaine aujourd'hui désigné par le terme de Nanosciences ou Nanotechnologies [1]. Bien difficile en effet de désigner le monde des sciences à petite échelle qui, dès cette origine, semble pouvoir mêler Physique, Chimie, Biologie et Technologies, et dont l'objet est de comprendre, contrôler et exploiter la matière à petite échelle. Encore trop petit pour les physiciens et trop grand pour les chimistes, il a donc bien fallu attendre quelques années, le développement de nouveaux instruments comme le microscope à effet tunnel en 1981 ou encore la découverte de nouvelles macro-molécules, pour permettre une approche expérimentale. Feynman fait entre autres référence aux différentes questions concernant les propriétés de transport électronique [2] et les propriétés tribologiques de la matière à l'échelle nanoscopique.

En 1991, suite à la découverte des molécules de  $C_{60}$  par un groupe de chimistes, Sumio Iijima observe par microscopie électronique un nouveau type de macro-molécules : les nanotubes de carbone [3, 4]. Un nanotube de carbone est une feuille d'atomes de carbone (ou feuille de graphène) repliée sur elle-même pour former un tube dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre et dont la longueur est typiquement supérieure au micromètre. Ces objets ont d'abord été découverts sous une forme multifeuillet, qui consiste en un arrangement concentrique de ces tubes de carbone, puis en 1993 sous une forme monofeuillet [5, 6]. Une propriété remarquable est en même temps mise en évidence [7, 8, 9, 10, 11] : suivant la façon dont se fait ce repliement, c'est à dire suivant sa chiralité, un nanotube peut avoir des propriétés métallique ou semi-conductrice. Cet effet est déjà une conséquence du comportement ondulatoire des électrons.

Ainsi, grâce à leur taille, les nanotubes entrent tout d'abord dans le cadre de la physique mésoscopique, dont l'objet est l'étude de systèmes plus petits que la longueur de cohérence de phase des électrons. Un nanotube joue en quelque sorte le rôle de guide d'ondes électroniques. La description du transport des électrons diffère alors d'une description classique pour faire intervenir des termes de transmission d'onde électronique [12]. L'expression de la conductance est donnée par la formule de Landauer  $G = (2e^2/h)NT$  où  $T$  est le terme de transmission et  $N$  le nombre de modes ou canaux de conduction [2]. Notamment, pour un conducteur balistique, c'est à dire ne possédant pas de centres diffuseurs,  $T = 1$  et chaque mode apporte un quantum de conductance  $G_0 = 2e^2/h = (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$ . Pour un nanotube de carbone monofeuillet, le confinement des électrons sur la circonférence du tube a pour conséquence un nombre de modes  $N = 2$  très restreint. Les nanotubes sont alors une des rares réalisations de conducteurs unidimensionnels ou quasi-unidimensionnels [13] et permettent notamment une étude du transport quantique dans un régime balistique ou diffusif, avec des manifestations de phénomènes d'interférences électroniques ou encore de supraconductivité [14, 15, 16, 17].

Les propriétés métalliques et semi-conductrices des nanotubes de carbone motivent ensuite des travaux dans le domaine de l'électronique moléculaire. Le but de ce domaine est d'étudier les alternatives possibles à l'électronique à base de silicium pour traiter de l'in-

formation. Ainsi sont réalisés les premiers transistors [18, 19, 20], diodes [21] et finalement premiers circuits logiques [22, 23] à base de nanotubes de carbone. D'autres applications comme la réalisation de mémoires [24] ou de capteurs [25, 26, 27] utilisant des nanotubes de carbone sont envisagées. Il reste cependant plusieurs problèmes majeurs quant à une éventuelle application des nanotubes en électronique. Il y a d'une part la chiralité des nanotubes qui n'est pour l'instant pas contrôlée. Ce problème détermine d'importantes recherches dans les domaines de la synthèse des nanotubes et des méthodes de caractérisation. A défaut de contrôler la chiralité, des méthodes permettent cependant de séparer nanotubes métalliques et nanotubes semi-conducteurs [28, 29]. Il y a d'autre part le problème du contrôle de la position spatiale des nanotubes sur une surface [30, 31].

Les nanotubes de carbone présentent enfin un intérêt pour leurs propriétés mécaniques remarquables, avec module d'Young de l'ordre de  $1 TP_a$  [32, 33], et constituent donc des objets de choix pour l'étude de systèmes mécaniques à l'échelle nanoscopique, notamment pour la fabrication de résonateurs mécaniques ultimes avec des fréquences pouvant dépasser le GHz. Mais ils donnent aussi accès, avec les nanotubes multifeuillets, à une nouvelle approche de l'étude du frottement à l'échelle nanoscopique [34]. Là encore, de même que la nature du transport électronique est complètement modifiée à petite échelle, la mécanique entre deux surfaces définies à l'échelle atomique présente des propriétés complètement nouvelles. A l'échelle nanoscopique, le frottement entre deux surfaces dépend par exemple de la configuration atomique de ces dernières. En particulier, pour deux surfaces incommensurables, un frottement particulièrement faible est attendu.

Cette thèse a pour objet l'étude expérimentale des propriétés électroniques et mécaniques des nanotubes de carbone multifeuillets, en se focalisant sur la physique interfeuille. A cause de leur structure concentrique, la physique interfeuille dans les nanotubes de carbone multifeuillets est une question importante rendue difficile par le manque de méthodes pour accéder à des informations sur et entre les feuillets internes. Les informations importantes pour caractériser le transport dans les nanotubes multiparois concernent principalement la nature du transport (ballistique, diffusif), le nombre de feuillets et le nombre de modes par feuille participant à la conduction. Nous montrerons que ces différentes caractéristiques évoluent de plus avec la tension appliquée sur le nanotube.

Dans une première partie, nous rappelons les propriétés générales sur les nanotubes de carbone, pour ensuite, donner les résultats concernant le transport dans les conducteurs de basse dimensionnalité et plus particulièrement les nanotubes multifeuillets. Nous résumons enfin les différents travaux et questions concernant cette famille de nanotube.

Dans une seconde partie, nous nous attachons aux propriétés de transport dans le régime linéaire basse tension. Nous présentons une première méthode donnant accès à des informations sur le courant dans les feuillets internes. Nous montrons en particulier que plusieurs feuillets peuvent participer au transport dans ce régime. Cette méthode permet de remonter à la première mesure expérimentale de la conductance interfeuille et de proposer un mécanisme de transport interfeuille [35].

Dans une troisième partie, nous étudions les propriétés de transport dans le régime de saturation à haute tension. Nous utilisons une deuxième méthode qui permet de retirer un à un les feuillets d'un nanotube de carbone multifeuille. Ceci apporte alors de nouvelles

informations sur les feuillets internes concernant le nombre de feuillets, et nombre de modes par feuillet participant à la conduction dans ce régime. Un mécanisme de transmission Zener entre sous-bandes permet d'expliquer la variation du nombre de canaux de conduction en fonction de paramètres géométriques comme le diamètre ou la longueur du feuillet étudié. Nous discutons finalement le régime de transition entre régime linéaire et régime de saturation [36].

Dans un quatrième partie, nous utilisons la méthode évoquée précédemment pour donner cette fois-ci une estimation du frottement mécanique entre deux feuillets en rotation. Pour cela, nous décrivons la fabrication d'un nano-système électromécanique représentant une première étape pour la réalisation d'un nano-moteur [37].





## Première partie

# Nanotubes de carbone monofeuillets et multifeuillets : généralités



Cette partie a pour but de définir le cadre général et les résultats que nous allons utiliser dans la deuxième et troisième partie pour l'étude des propriétés de transport des nanotubes multifeuillets. Nous commençons donc par rappeler les propriétés générales sur les nanotubes de carbone. Nous illustrons ensuite quelques aspects concernant l'expression de la conductance pour les conducteurs de basse dimensionalité. Après avoir expliqué les techniques utilisées pour contacter et mesurer un nanotube de carbone de façon individuelle, nous nous focalisons enfin sur les nanotubes de carbone multifeuillets en résumant les principaux résultats obtenus par différents groupes. Ceci nous permet alors d'introduire les travaux effectués au cours de cette thèse.



# Chapitre 1

## Structure électronique des nanotubes de carbone monofeuillets

Nous rappelons dans ce chapitre la structure de bandes des nanotubes de carbone [3]. Nous commençons pour cela par introduire les différentes familles de nanotubes. A partir de la structure de bandes du graphène, nous illustrons les propriétés métalliques et semi-conductrices des nanotubes sur deux exemples : le nanotube chaise (5,5) et zigzag (8,0). Nous regardons aussi quel est l'effet du diamètre du tube sur la structure de bandes. Nous terminons en évoquant les différents modes de phonons dans les nanotubes de carbone. Ces phonons interviendront en effet plus tard dans les propriétés de transport.

### 1.1 Du carbone au nanotube de carbone

#### 1.1.1 Feuille de graphène et carbone hybridé $sp^2$

Diamant et graphite sont deux exemples de formes sous lesquelles on peut trouver le carbone dans la nature. Elles sont en fait le reflet des différentes possibilités d'hybridation des orbitales atomiques du carbone. La structure électronique de ce dernier est en effet  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Du fait de la faible différence d'énergie entre les niveaux  $2s$  et  $2p$  comparée à l'énergie de liaison covalente, la structure électronique des quatre électrons de valence peut être considérée comme étant :  $2s^1 2p^3$ . L'orbitale atomique  $2s$  peut alors s'hybrider, c'est-à-dire former une nouvelle orbitale atomique par combinaison linéaire, avec une, deux, ou trois orbitales  $2p$  : on parle alors d'hybridation  $sp^1$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ . Ainsi, dans le diamant, le carbone est hybridé  $sp^3$  : il y a quatre orbitales atomiques  $sp^3$  qui vont participer à la création de quatre liaisons  $\sigma$  dans une géométrie tétragonale. Dans le graphite, le carbone est hybridé  $sp^2$  : il y a alors trois orbitales  $sp^2$  dans le même plan, à 120 degrés l'une de l'autre, et une orbitale  $2p$  orthogonale au même plan. Ceci explique la structure du graphite qui est constituée de feuilles planes d'atomes de carbone empilées les unes sur les autres : les feuilles de graphène.

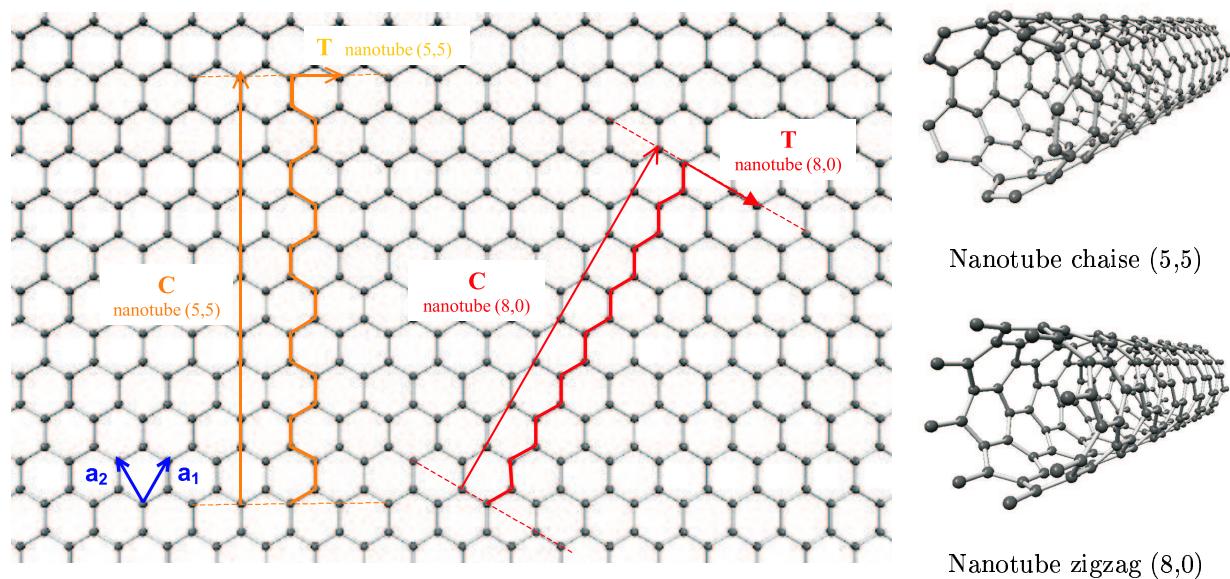


FIG. 1.1 – Feuille de graphène et nanotubes de carbone. En découpant par la pensée une feuille de graphène et en l'enroulant selon un vecteur  $\vec{C}$ , on obtient un nanotube de carbone. Différents enroulements donnent des nanotubes de chiralités différentes. La donnée des coordonnées  $(n, m)$  du vecteur  $\vec{C}$  définit donc la chiralité d'un nanotube comme par exemple ici le nanotube chaise  $(5,5)$  ou zigzag  $(8,0)$ .

### 1.1.2 Différentes familles de nanotubes de carbone

Une feuille de graphène est représentée dans la figure 1.1. Les nanotubes de carbone peuvent être imaginés comme le repliement d'une de ces feuilles de graphène de manière à former un tube, comme illustré ici avec la formation des nanotubes chaise  $(5,5)$  et zigzag  $(8,0)$ . Nous reprendrons ces deux exemples dans la suite pour expliquer comment est définie la chiralité d'un nanotube et sa structure de bandes associée. Les nanotubes mono-feuillets que l'on sait synthétiser aujourd'hui ont typiquement un diamètre de l'ordre du nanomètre pour une longueur variant de quelques microns jusqu'au millimètre. Une image par microscopie tunnel en est donnée dans la figure 1.2(a). Comme à cette échelle les forces de Van der Waals sont importantes, les nanotubes se retrouvent assez facilement sous la forme de cordes de nanotubes mono-feuillets (figure 1.2(b)). Enfin, les nanotubes peuvent aussi s'emboîter de façon concentrique pour former un nanotube de carbone multifeuillet (figure 1.2(c)). Le diamètre de ces tubes est alors de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

La feuille de graphène est donc l'élément de base pour comprendre les différentes propriétés des nanotubes de carbone. Notamment, l'ensemble des orbitales atomiques  $2pz$  orthogonales au plan forme un système  $\pi$  à moitié rempli sur lequel les électrons vont pouvoir se délocaliser.

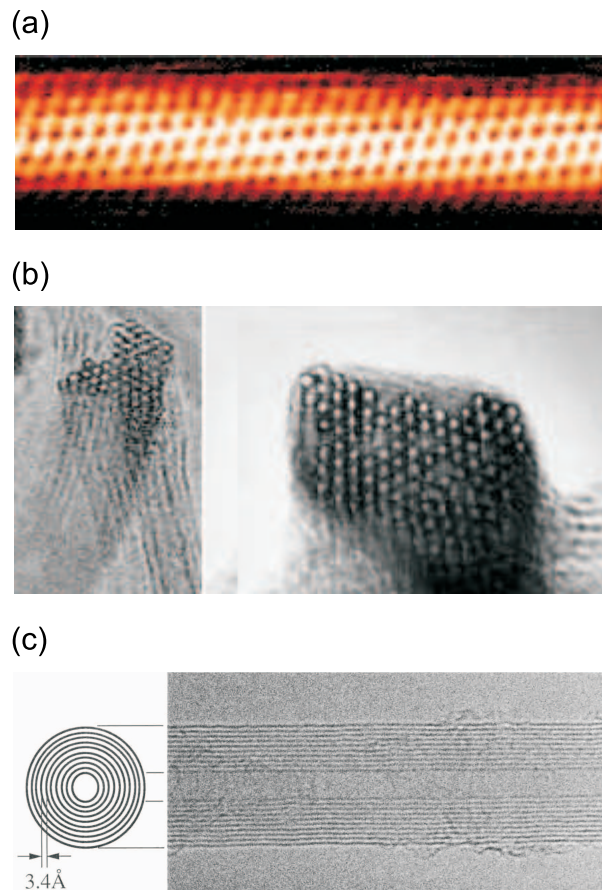


FIG. 1.2 – Différentes familles de nanotubes de carbone. (a) Image par microscopie à effet tunnel d'un nanotube de carbone monofeuillet. Le diamètre est de l'ordre de  $1 \text{ nm}$ . (b) Les nanotubes monofeuillets peuvent se regrouper pour former des cordes ou faisceaux. (c) Les nanotubes ou feuillets peuvent s'emboîter de façon concentrique pour former un nanotube multifeuillet. La distance entre deux feuillets est de  $3.4 \text{ \AA}$ . Le diamètre est de l'ordre de  $10 \text{ nm}$ .



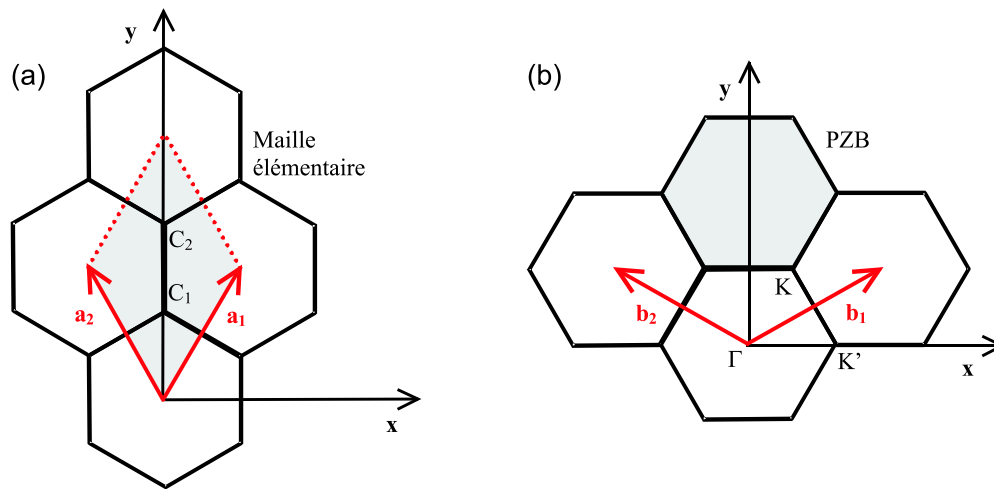


FIG. 1.3 – (a) Réseau direct d'une feuille de graphène.  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  sont deux vecteurs de base du réseau. La partie colorée représente un maille élémentaire : elle contient deux atomes de carbone  $C_1$  et  $C_2$ . (b) Réseau réciproque associé dont  $\vec{b}_1$  et  $\vec{b}_2$  sont deux vecteurs de base. La partie colorée hexagonale représente une première zone de Brillouin. On définit les points de haute symétrie  $\Gamma$ ,  $K$  et  $K'$ .

## 1.2 Structure de bandes du graphène

### 1.2.1 Réseau de Bravais et première zone de Brillouin du graphène

Un plan de graphène consiste en un réseau bidimensionnel d'atomes de carbone qui forme une structure de type nid d'abeille. La maille du réseau de Bravais, représentée dans la figure 1.3(a) est définie par les deux vecteurs de base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  et contient deux atomes de carbone. La figure 1.3(b) décrit le réseau réciproque associé ainsi que sa première zone de Brillouin.

En définissant  $a$ , constante de réseau du graphène, par

$$a = a_{C-C}\sqrt{3} = 1.42 \times \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA}$$

où  $a_{C-C}$  est la distance entre deux atomes de carbone

on a :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right), \vec{a}_2 = \left(-\frac{a}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}a\right)$$

et

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right), \vec{b}_2 = \left(-\frac{2\pi}{a}, \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\right)$$

Nous avons vu que les atomes de carbone dans le graphène sont constitués de trois orbitales hybridées  $sp^2$  dans le plan : celles-ci sont à l'origine des liaisons  $\sigma$ . Comme il y a deux atomes de carbone par maille, ces orbitales vont donner naissance à six bandes d'énergie, dont trois seulement sont totalement remplies. Ces bandes sont en fait suffisamment éloignées au-dessus et en-dessous du niveau de Fermi pour qu'il ne soit pas nécessaire de les prendre en compte dans la suite. Pour le calcul de la structure de bandes, on ne considère donc que les électrons provenant des orbitales  $2pz$ . Nous notons  $\varphi_{\vec{R}}^1$  et  $\varphi_{\vec{R}}^2$  les fonctions d'onde atomiques associées pour les atomes de carbone 1 et 2 de la maille définie par  $\vec{R}$  sur le réseau de bravais.

### 1.2.2 Liaisons fortes

Calculons la structure de bandes du graphène dans un modèle de liaison forte. Nous cherchons la fonction d'onde électronique solution de l'Hamiltonien sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions de Bloch construites sur les orbitales atomiques :

$$|\psi_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} [C_1(\vec{k})|\varphi_{\vec{R}}^1\rangle + C_2(\vec{k})|\varphi_{\vec{R}}^2\rangle] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})$$

où  $N$  est le nombre de maille du réseau

La projection de  $H|\psi_{\vec{k}}\rangle = E|\psi_{\vec{k}}\rangle$  sur les orbitales atomiques  $|\varphi_{\vec{R}}^1\rangle$  et  $|\varphi_{\vec{R}}^2\rangle$  d'une maille mène au système d'équations :

$$\begin{pmatrix} E_{\vec{k}} & -\gamma g(\vec{k}) \\ -\gamma g^*(\vec{k}) & E_{\vec{k}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

avec

$$g(\vec{k}) = 1 + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{a}_1) + \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{a}_2)$$

et  $\gamma$  l'intégrale de transfert pour l'orbitale  $2pz$  entre deux atomes de carbone plus proches voisins ( $\gamma = 2.9 \text{ eV}$ ).

On obtient alors la relation de dispersion suivante :

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

### 1.2.3 Structure de bandes du graphène

La structure de bandes du graphène est donc constituée des deux bandes d'énergie  $E_+$  et  $E_-$ . La figure 1.4 représente la partie supérieure  $E_+$ ,  $E_-$  étant obtenue en considérant la surface symétrique de  $E_+$  par rapport au plan  $z = 0$ . Comme seule la moitié des bandes est remplie, le plan  $z = 0$  représente aussi la surface de Fermi. Ces deux bandes sont en fait reliées par six extrémités coniques. Celles-ci rencontrent la surface de Fermi en six points qui correspondent à la délimitation faite précédemment de la première zone de Brillouin dans l'espace réciproque. Il n'y a donc pas de bande interdite d'énergie pour le graphène au niveau de Fermi. On ne le classe cependant pas comme un métal car, à deux dimensions, la densité d'états au niveau de Fermi de ces extrémités coniques correspondant aux points  $K$  et  $K'$  est nulle. Le graphène est défini comme un semi-métal. Par contre, en repliant un plan de graphène la structure de bandes va passer à une dimension : une première conséquence est la possibilité pour un nanotube de carbone d'être métallique, ce que nous allons maintenant détailler.

## 1.3 Structure de bandes des nanotubes monofeuillets

### 1.3.1 Découpage de la structure de bandes du graphène

Un nanotube est entièrement défini par la donnée du couple d'entiers  $(n, m)$ , où  $n$  et  $m$  sont les coordonnées du vecteur  $\vec{C}$  dans le réseau direct selon lequel se fait le repliement de la feuille de graphène (figure 1.1).

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

Ceci impose une condition de bord périodique sur le vecteur d'onde transverse  $\vec{k}_\perp$  :

$$\vec{C} \cdot \vec{k}_\perp = 2\pi p$$

Cette première condition revient à découper dans la première zone de Brillouin la structure de bandes du graphène selon un ensemble de droites perpendiculaires à  $\vec{C}$  et espacées de :

$$|\Delta k_\perp| = \frac{2\pi}{|\vec{C}|} = \frac{2\pi}{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}$$

La première zone de Brillouin 1D du nanotube formé impose de plus une deuxième condition sur le vecteur d'onde longitudinal :

$$|\Delta k_\parallel| \leq \left| \frac{\pi}{|\vec{T}|} \right|$$

où  $\vec{T}$  est le vecteur de base de la maille 1D du nanotube.

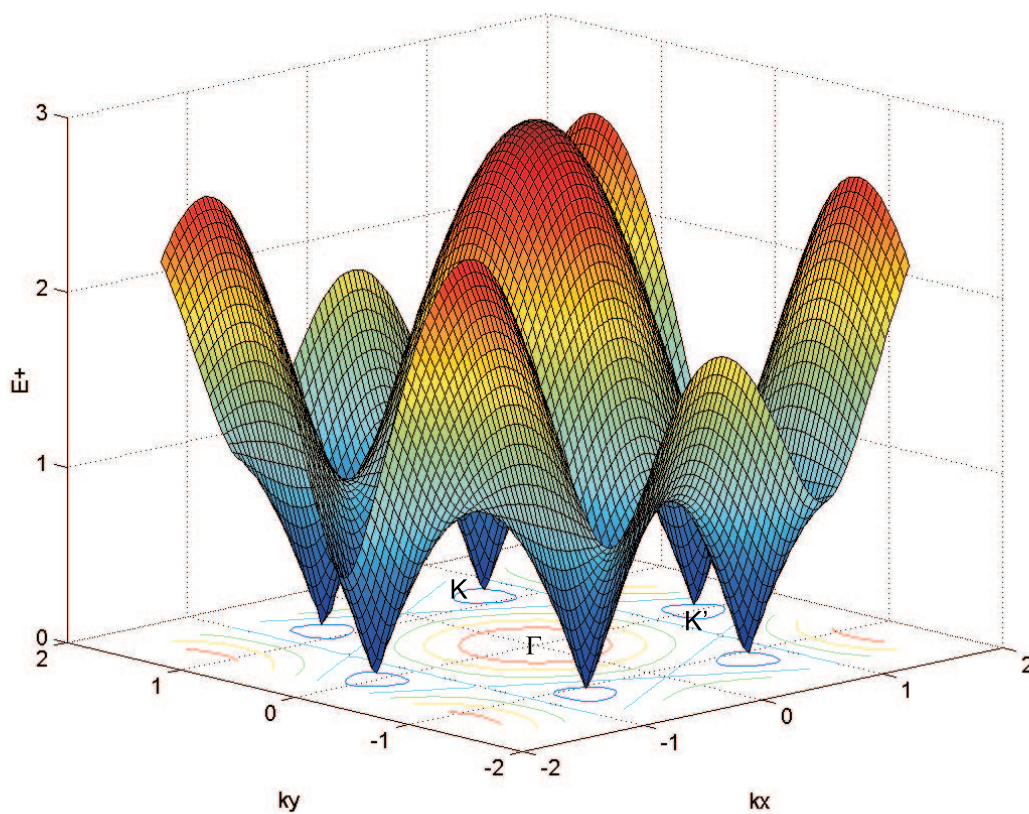


FIG. 1.4 – Structure de bandes du graphène. Seule la partie supérieure  $E_+$  est représentée. Le plan  $E = 0$  représente le niveau de Fermi. La structure de bandes  $E_-$  est symétrique de  $E_+$  par rapport au plan  $E = 0$ . Parties supérieure et inférieure de la structure de bandes sont reliées au niveau de Fermi par six extrémités coniques qui correspondent à la première zone de Brillouin. On retrouve les points  $\Gamma$ ,  $K$ ,  $K'$  définis précédemment.

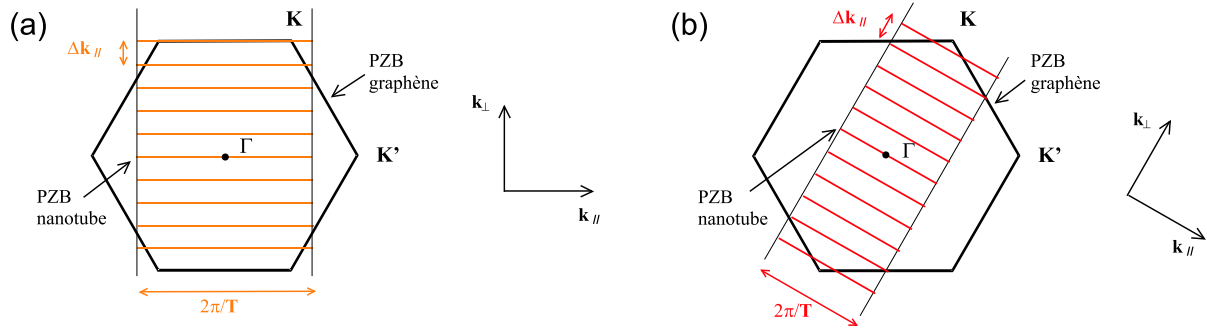


FIG. 1.5 – Première zone de Brillouin (a) du nanotube chaise (5,5) et (b) du nanotube zigzag (8,0) représentées par un ensemble de segments parallèles. L'enroulement du tube quantifie en effet les vecteurs d'ondes transverses  $k_{\perp}$ . Le vecteur de translation  $1D \vec{T}$  du réseau direct du nanotube vient de plus limiter le vecteur d'onde longitudinal  $k_{\parallel}$ . La structure de bandes des nanotubes est obtenue en découpant la structure de bandes du graphène selon ces segments.

Comme illustré dans la figure 1.5, la condition pour qu'un nanotube soit métallique est alors que ce découpage passe par un des points  $K$  de la structure du graphène, c'est à dire :

$$C(\vec{n}, m) \cdot \Gamma \vec{K} \text{ multiple de } 2\pi \Leftrightarrow (m - n) \text{ multiple de } 3$$

Un tiers des nanotubes sont donc métalliques. C'est en particulier toujours le cas pour les nanotubes de type chaise  $(n, n)$ .

### 1.3.2 Exemples

La figure 1.6 donne des exemples de structures de bandes pour un nanotube chaise (5,5) et pour un nanotube zigzag (8,0). Pour le nanotube chaise il existe deux sous-bandes croisées se rencontrant au niveau de Fermi  $E = 0$  en  $\vec{k}_F$  et  $-\vec{k}_F$ . Ces sous-bandes, obtenues en coupant les cônes de la structure de bandes du graphène, sont linéaires proches du niveau de Fermi. La structure de bandes étant maintenant à une dimension, la densité d'état n'est plus nulle au niveau de Fermi. Ce nanotube est alors métallique avec deux canaux ou modes de conduction. Ceci est une des rares réalisations de conducteur unidimensionnel. En-dessous et au-dessus de ces sous-bandes croisées se trouvent cinq autres sous-bandes dont les quatre premières sont en fait dégénérées. On retrouve donc en tout 20 sous-bandes correspondant aux 20 atomes de la maille du nanotube chaise (5,5). Pour le nanotube zigzag (8,0), la structure de bandes est caractérisée par l'ouverture d'une bande interdite d'énergie de l'ordre d'un eV au niveau de Fermi : le nanotube est semi-conducteur. De même 14 des 18 sous bandes sont dégénérées.

Pour un nanotube d'environ 1 nm, le gap est de l'ordre de 1 eV et l'espacement entre sous-bandes de l'ordre de 0.5 – 1 eV. Le nombre de modes de conduction ne va donc pas

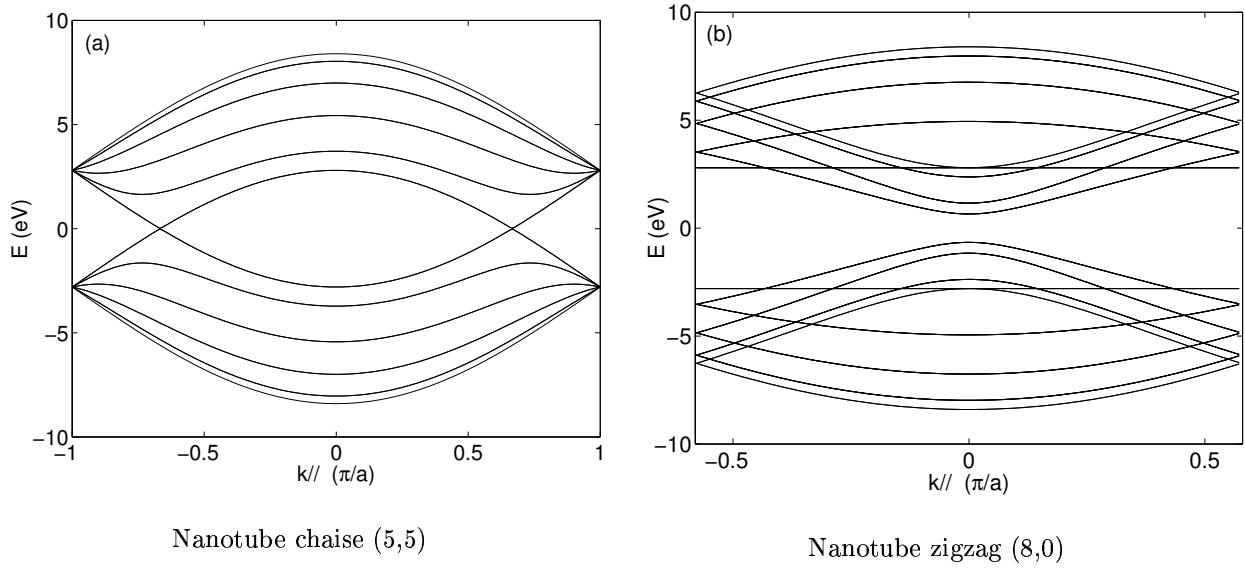


FIG. 1.6 – Exemple de structures de bandes de nanotubes de carbone. (a) Pour le nanotube chaise (5,5) métallique le niveau de Fermi  $E = 0$  rencontre deux sous-bandes linéaires croisées. (b) Pour le nanotube zigzag (8,0) semi-conducteur, le niveau de Fermi se trouve au milieu d'une bande interdite d'énergie de l'ordre de  $1\text{eV}$ .

être trop sensible à l'influence de dopants sur le niveau de Fermi. Ceci est différent pour des diamètres plus importants et notamment pour les multifeuillets. En effet pour des feuillets de diamètre de 10 ou 20  $\text{nm}$ , l'énergie typique entre sous-bandes qui varie inversement avec le diamètre du tube n'est plus que de quelques dizaines de  $\text{meV}$ . Ceci est illustré dans la figure 1.7 qui montre la structure de bandes d'un nanotube chaise de  $\sim 10 \text{ nm}$  de diamètre. Nous verrons les conséquences que cela a quant au nombre de modes participant au transport.

## 1.4 Quelques mots sur les phonons

### 1.4.1 Relation de dispersion des phonons dans le graphène

Une démarche analogue à ce qui vient d'être fait pour la structure électronique peut être appliquée afin de trouver les relations de dispersion des phonons dans le graphène et les nanotubes [38, 3].

On cherche les solutions sous la forme :

$$\vec{u}_k^1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \vec{u}_R^1 \exp(i\vec{k}\vec{R} - \omega t)$$

$$\vec{u}_k^2 = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} \vec{u}_R^2 \exp(i\vec{k}\vec{R} - \omega t)$$

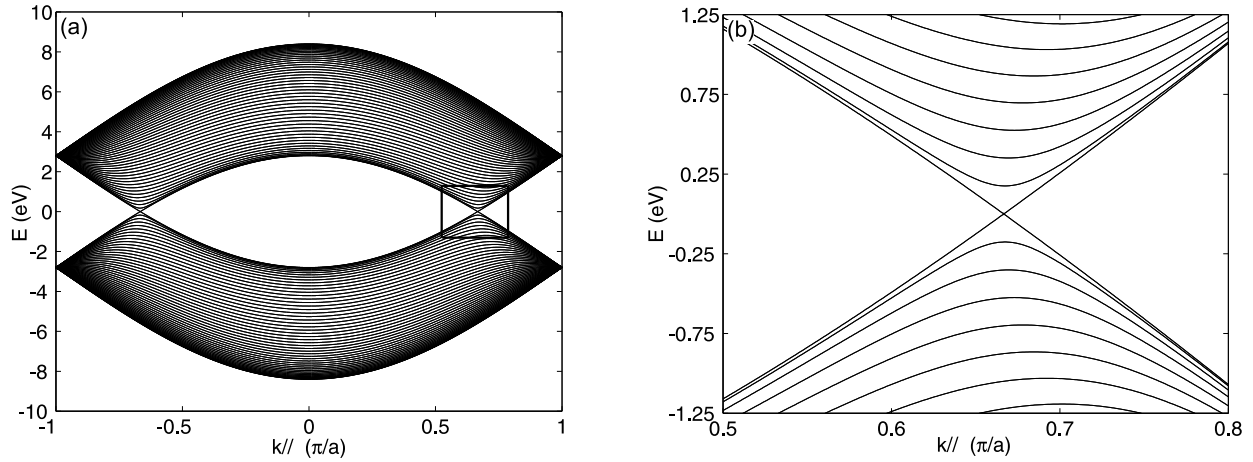


FIG. 1.7 – (a) Structure de bandes d'un nanotube chaise (50,50) de  $\sim 10 \text{ nm}$  de diamètre. (b) Zoom au point K. La structure de bandes est constituée de deux sous-bandes linéaires croisées et de sous-bandes non croisées. L'écart d'énergie entre sous-bandes est  $\sim 100 \text{ meV}$ .

$N$  est le nombre de mailles du réseau.  $\vec{u}_R^1$  et  $\vec{u}_R^2$  représente le déplacement par rapport à l'équilibre des atomes 1 et 2 de la maille située en  $\vec{R}$ .

La relation de dispersion est obtenue en résolvant

$$\begin{pmatrix} D_{11}(\vec{k}) & D_{12}(\vec{k}) \\ D_{21}(\vec{k}) & D_{22}(\vec{k}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{u}_R^1 \\ \vec{u}_R^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

où  $D^{ij}(\vec{k})$  sont les éléments de la matrice dynamique  $3 \times 3$

$$D^{ij}(\vec{k}) = \left[ \sum_{j''} K_{ij''} - M\omega^2(\vec{k})I \right] \delta_{ij} - \sum K_{ij'} \exp(i\vec{k} \cdot \Delta\vec{R}_{ij'})$$

avec  $M$  la masse d'un atome de carbone et  $K$  la matrice  $3 \times 3$  contenant les constantes de raideur utilisées pour modéliser les interactions atomiques.

La figure 1.8 illustre les différentes courbes de dispersion attendues à partir des mouvements possibles entre les deux atomes d'une maille élémentaire. Ces derniers peuvent se décomposer selon une direction longitudinale dans le plan, tangentielle dans le plan, ou enfin tangentielle hors plan. Ces mouvements se font à l'intérieur d'une même cellule pour donner les branches optiques, ou encore font interagir plusieurs cellules entre elles pour donner les branches acoustiques. On attend donc au final six branches dont 2 + 2 branches correspondant à des mouvements dans le plan (TA, TO, LA, LO) et 2 branches pour des mouvements hors plan (ZA, ZO).

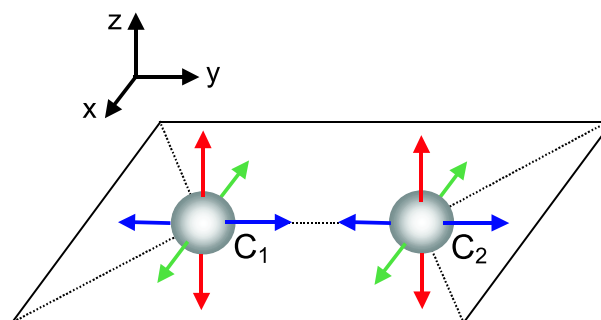


FIG. 1.8 – Deux atomes de carbone d’une maille élémentaire. Les mouvements entre atomes peuvent se décomposer sur les directions longitudinale, tangentielle dans le plan et dans la direction tangentielle hors plan.

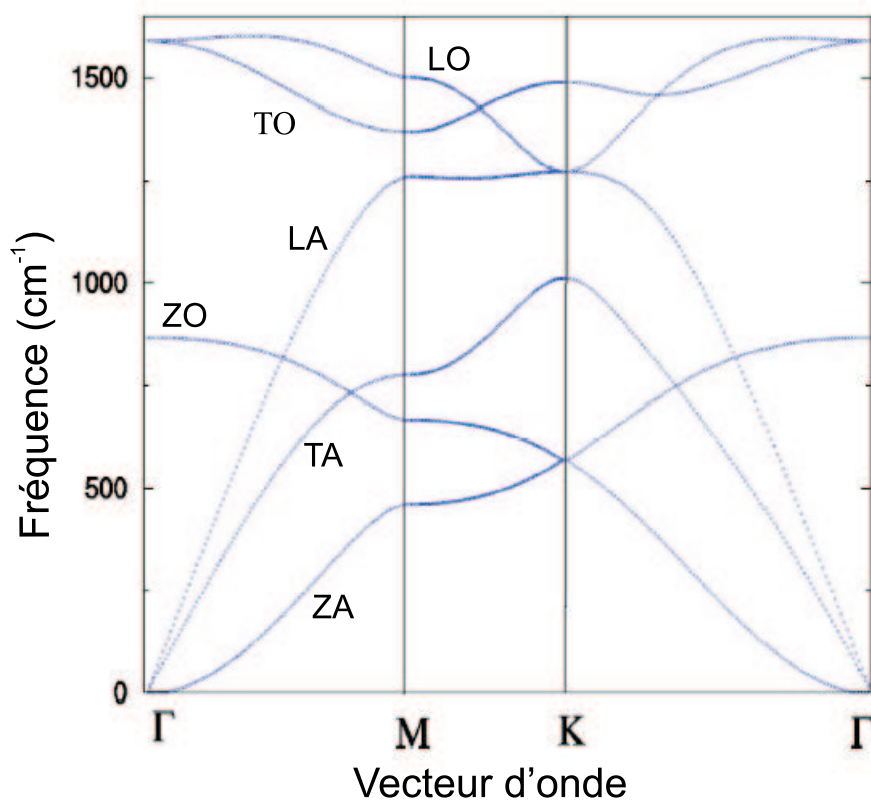


FIG. 1.9 – Les six branches de dispersion des phonons dans le graphène [38, 39]. Les branches longitudinales, transverses, optiques ou acoustiques portent respectivement les lettres L, T, O ou A. La lettre Z est utilisée pour les branches liées à des mouvements hors plan.



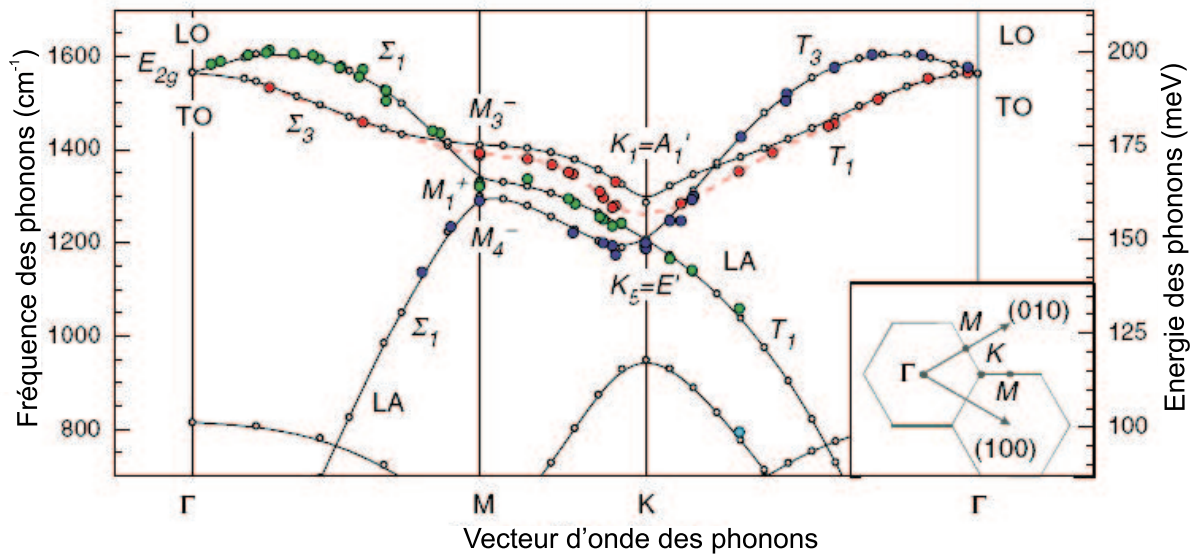


FIG. 1.10 – Branches de dispersion des phonons dans le graphite obtenues par diffusion inélastique de rayons X (ronds pleins) et calculs ab initio (ronds creux) [40]. Les phonons optiques  $E_{2g}$  et  $A_1'$  au niveau des points  $\Gamma$  et  $K$  se couplent fortement aux états électroniques, ce qui se traduit par un abaissement des fréquences.

La figure 1.9 montre un des premiers résultats du calcul des branches de dispersion des phonons  $\omega(\vec{k})$  basé sur le système écrit plus haut en considérant les quatre plus proches constantes de raideur. Etant donné le nombre de branches, celles-ci sont représentées en découpant la structure 3D selon les axes reliant les points de haute symétrie. On distingue bien trois branches acoustiques qui prennent leur origine au point  $\Gamma$  ainsi que trois autres branches optiques. Les branches acoustiques et optiques correspondant à une vibration des atomes hors plan se distinguent par une relation de dispersion en  $k^2$ .

Paradoxalement, les relations de dispersion des phonons dans le graphite sont encore aujourd'hui un sujet intense de recherche, notamment pour les phonons optiques où les données expérimentales manquent et cela particulièrement sur la branche  $K - M$ . Récemment Maultzsch et al. [40] ont cependant réussi à apporter de nouvelles informations expérimentales sur cette branche de symétrie, montrant un adoucissement des fréquences de vibration bien plus important que prévu pour les phonons optiques du mode  $A_1'$  au niveau du point  $K$  à une énergie d'environ  $160 \text{ meV}$ . Le même phénomène est aussi observé au niveau du point  $\Gamma$ . La raison évoquée, sur laquelle nous reviendrons dans la troisième partie, est la possibilité au niveau de ces points de symétrie d'un couplage très important entre ces phonons optiques et les états électroniques au niveau de Fermi. Cette expérience doit en fait être mise en parallèle avec les mesures de transport à haute tension qui ont été réalisées par Yao et al. [41] sur les nanotubes monofeuillets métalliques. Le courant de saturation observé était en effet expliqué par une diffusion des électrons par des phonons optiques d'énergie  $\sim 160 \text{ meV}$ .

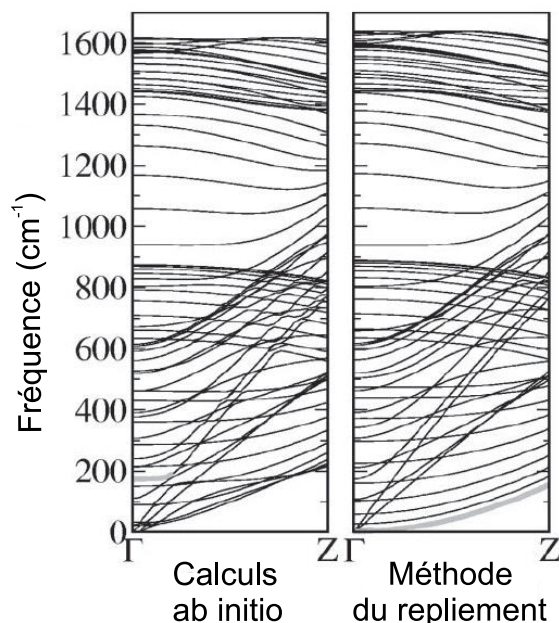


FIG. 1.11 – Dispersion des phonons dans un nanotube chaise (10,10) calculée par deux méthodes différentes (*ab initio* et méthode du repliement)[42]. Les résultats diffèrent pour les phonons de basse énergie. La ligne grise correspond au mode de phonon radial dit respirant.

#### 1.4.2 Relation de dispersion des phonons dans les nanotubes

De la même façon que l'on a obtenu la structure de bandes électronique des nanotubes à partir de celle du graphène, il est possible en première approximation de donner les courbes de dispersion des phonons pour les nanotubes à partir de la relation de dispersion calculée pour le graphène. Les modes de phonons vont donc avoir des propriétés héritées de celles du graphène comme par exemple le fort couplage entre électrons et phonons optiques  $A'_1$  au point  $K$  pour les nanotubes métalliques [42]. La méthode du repliement ne donne cependant pas toujours la relation correcte de dispersion, essentiellement pour les phonons de basses énergies. Une explication est la non prise en compte des effets de courbure qui entraîne par exemple le couplage entre modes qui étaient découplés dans le cas du graphène. D'autres méthodes de calcul sont alors employées dont des méthodes *ab initio*. La figure 1.11 donne un exemple de la comparaison des deux méthodes pour un nanotube chaise (10,10). Le mode dit respirant (figure 1.12) qui correspond aux mouvements tangentiels hors-plan introduits dans la figure 1.8 est particulièrement affecté : les calculs *ab initio* montrent que son énergie n'est plus nulle au point  $\Gamma$ . Notons enfin qu'il y a ici quatre modes acoustiques : un mode transverse dégénéré (dans les deux directions perpendiculaires à l'axe du tube), un mode longitudinal et un mode de torsion.

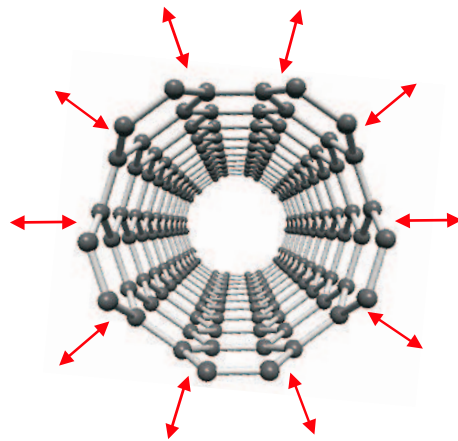


FIG. 1.12 – Mode de phonon dit respirant d'un nanotube de carbone.

## Chapitre 2

# Généralités sur le transport dans les conducteurs de basse dimensionnalité

La structure de bandes d'un nanotube, ses propriétés métallique ou semi-conductrice, sont une conséquence directe de la quantification des fonctions des ondes électroniques sur la circonférence. Un nanotube joue alors en quelque sorte le rôle de guide d'onde électronique, avec un faible nombre de modes ou canaux de conduction. Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'expression de la conductance en terme de transmission d'ondes électronique à travers ces différents canaux [12, 2], afin d'introduire les résultats qui seront utilisés dans la suite pour les nanotubes multifeuillets. Nous commençons pour cela par définir le domaine où une telle approche est justifiée. Nous illustrons ensuite l'évolution de l'expression de la conductance donnée par la formule de Landauer, et des transmissions, pour un conducteur d'abord balistique, puis un conducteur cohérent avec un nombre de centres diffuseurs en série de plus en plus important, et enfin, pour un conducteur partiellement cohérent.

## 2.1 L'échelle mésoscopique

### 2.1.1 Introduction

La résistance d'un fil macroscopique est donné par la loi d'Ohm avec

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

où  $L$  est la longueur du fil,  $S$  sa section et  $\rho$  sa résistivité. L'origine de la résistivité s'explique ici par les chocs des porteurs libres sur des centres diffuseurs. C'est sur cette idée que Drude a élaboré la première théorie de la conduction. Elle repose sur trois hypothèses. Les électrons entre deux chocs se déplacent librement sans aucune interaction; les collisions redistribuent la vitesse des électrons de manière aléatoire  $\langle \vec{v}_i \cdot \vec{v}_f \rangle = 0$ ; les électrons prennent part à une collision avec une probabilité par unité de temps  $\frac{1}{\tau}$ .

En notant  $n$ ,  $m$  et  $e$  la densité, la masse et la charge des électrons, leur vitesse moyenne sous l'action d'un champ électrique  $\vec{E}$  est alors :

$$v_{moyen}^{\rightarrow} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m}$$

On en déduit l'expression de la densité de courant :

$$\vec{j} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}$$

et donc les expressions des conductivité et résistivité :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \text{ et } \rho = 1/\sigma.$$

En faisant tendre  $L$  vers 0, il va exister une limite au-delà de laquelle les hypothèses ci-dessus ne pourront plus être valides. Quelle est cette longueur limite ? Que devient l'expression de la conductance ci-dessus lorsque le nombre de collisions est faible voire nul ?

## 2.1.2 Les longueurs physiques pertinentes

Commençons d'abord par définir les différentes longueurs pertinentes. Il y a d'abord la taille typique de l'objet  $L$  dans lequel circulent les électrons qui sont, eux, caractérisés par leur longueur d'onde de Fermi  $\lambda_F$ . Il y a ensuite la longueur de cohérence de phase  $\lambda_\varphi$ , longueur moyenne sur laquelle les électrons gardent une phase bien définie. On définit enfin le libre parcours moyen  $l_m$  qui est la longueur moyenne sur laquelle un électron garde sa quantité de mouvement initiale.

Longueur de cohérence de phase et libre parcours moyen dépendent de la nature des différentes collisions que vont connaître les électrons. Il y a d'une part les collisions élastiques avec des défauts ou des impuretés statiques : celles-ci se font à énergie constante, affectent le libre parcours moyen mais ne détruisent pas la cohérence de phase des électrons. La longueur moyenne entre deux collisions élastiques définit la longueur élastique  $l_e$ . Il y a d'autre part les collisions inélastiques avec des défauts dynamiques, comme les phonons (à haute température) ou les électrons (à basse température). Ceux-ci ayant des degrés de liberté vont pouvoir échanger de l'énergie avec les électrons. Les collisions inélastiques affectent à la fois  $l_m$  et  $\lambda_\varphi$ . On définit de même que précédemment une longueur inélastique  $l_i$ .

## 2.1.3 Les différents régimes du transport en physique mésoscopique

Le passage d'une description corpusculaire à une description ondulatoire des électrons se fait donc lorsque la taille du système étudié devient du même ordre de grandeur que

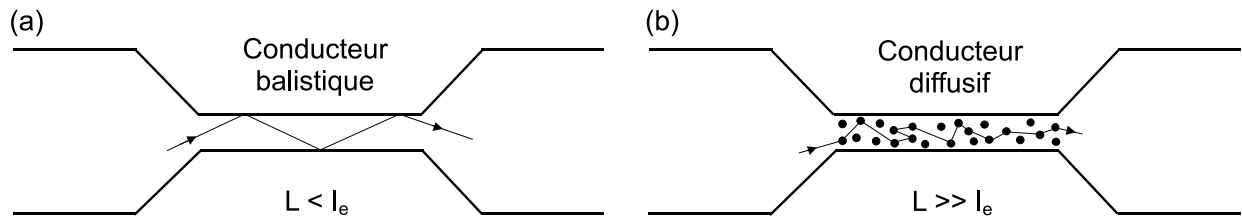


FIG. 2.1 – Schémas illustrant le transport dans (a) le régime balistique et (b) le régime diffusif.

la longueur de cohérence de phase. On quitte alors la description classique du transport électronique évoquée ci-dessus où  $L \gg \lambda_\varphi$  pour entrer dans le domaine de la physique mésoscopique. Techniquement, il y a deux stratégies possibles. On peut d'une part ramener la taille de l'objet étudié à celle de la longueur de cohérence de phase : c'est le cas par exemple des nanotubes de carbone. On peut d'autre part essayer d'augmenter la longueur de cohérence de phase notamment par la réduction des interactions électron-phonon en travaillant à basse température. Nanofabrication et travail à basse température sont technologiquement possibles depuis les années 1980.

Maintenant que le domaine de la physique mésoscopique et du transport quantique est délimité ( $L \leq \lambda_\varphi$ ), on distingue deux types de régime schématisés dans la figure 2.1. Pour  $L < l_e$ , les électrons traversent l'échantillon sans faire une seule collision : c'est le régime balistique. Pour  $L \gg l_e$ , les électrons subissent un grand nombre de diffusions élastiques : il s'agit du régime diffusif. Le tableau suivant récapitule les ordres de grandeur de  $l_e$  et  $l_\varphi$ , à basse température, pour les nanotubes de carbone.

	$l_e$	$l_\varphi$
Nanotube monofeuillet	$\lesssim 1 \mu m$	$\lesssim qqs \mu m$
Nanotube multifeuillet	$\sim 30 - 100 nm$	$\sim qqs 100nm$

TAB. 2.1 – Ordre de grandeur des longueurs élastiques et longueurs de cohérence de phase trouvées expérimentalement dans les nanotubes de carbone.

Nous avons rappelé l'expression de la résistance ou de la conductance pour un fil macroscopique classique. Regardons maintenant ce que devient la conductance dans le domaine où le transport est cohérent. En partant d'un système balistique, nous allons ajouter un, deux, puis un grand nombre de centres diffuseurs afin d'introduire la conductance quantique, la formule de Landauer, la notion de transmission et les phénomènes de localisation.

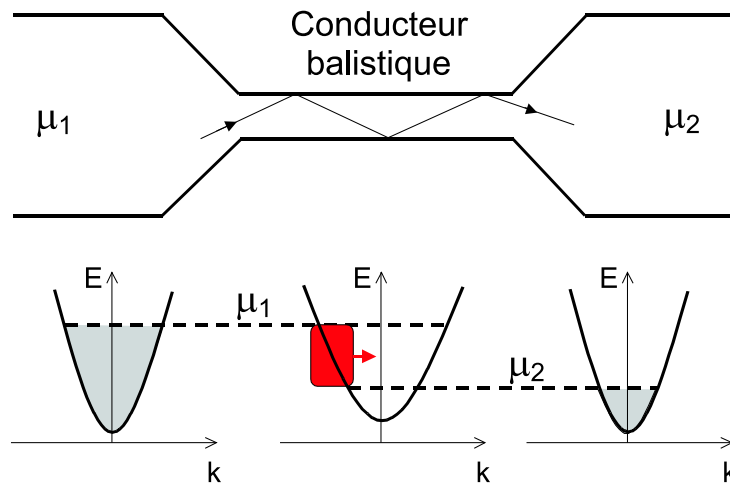


FIG. 2.2 – Schéma d'un conducteur balistique contacté à deux électrodes. La structure de bandes du conducteur représentée au centre ne comporte qu'une seule sous-bande. Seuls les électrons compris entre  $\mu_1$  et  $\mu_2$  participent au courant net  $I$ .

## 2.2 Transport cohérent : formule de Landauer

### 2.2.1 Aucun centre diffuseur : régime balistique et quantum de conductance

#### Un seul mode de conduction

Nous considérons un système dont la taille est plus petite que les longueurs élastique et inélastique, ne possédant qu'un seul mode de conduction et connecté à deux réservoirs (contacts) de potentiels électrochimiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$  comme schématisé dans la figure 2.2. La différence entre  $\mu_1$  et  $\mu_2$  résulte d'une différence entre les potentiels électriques sur les contacts 1 et 2 :  $\mu_1 - \mu_2 = -e(V_1 - V_2)$ . On a choisi ici  $\mu_1 > \mu_2$  avec  $\Delta V = V_1 - V_2 < 0$ . On suppose la température nulle : le potentiel électrochimique représente alors le niveau énergétique maximum occupé par les électrons du réservoir. On suppose que les contacts sont sans réflexion de sorte que les électrons se déplaçant vers la droite sont originaires du réservoir de gauche et inversement.

Seuls les électrons compris entre  $\mu_1$  et  $\mu_2$  participent au courant net  $I$  :

$$I = -e \int_{\mu_1}^{\mu_2} v(E) \rho_{1D}(E) dE$$

avec  $v(E)$  la vitesse des électrons :

$$v(E) = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

et  $\rho_{1D}$  la densité d'états électroniques à une dimension :

$$\rho_{1D} = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{dE}{dk} \right)^{-1}$$

En tenant compte du spin, on obtient donc :

$$I = \frac{2e^2}{h} \Delta V$$

En conclusion, la conductance assurée par un canal dans un système balistique mésoscopique est universelle et vaut :

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} = (12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}$$

La forme de la relation de dispersion  $E(k)$  n'intervient pas dans le résultat. Vitesse électronique et densité d'état à une dimension sont en effet inversement proportionnelles : lorsque les électrons sont moins rapides, ils sont alors aussi plus nombreux de sorte que leur contribution au courant reste constante. Remarquons qu'il n'y a plus dans le régime balistique d'augmentation linéaire de la résistance avec la longueur  $L$ . L'énergie dissipée ne change pas non plus avec  $L$  : toute la dissipation se fait au niveau des contacts. S'il reste bien une linéarité entre  $I$  et  $V$  l'origine de cette linéarité est pourtant différente. Dans le modèle de Drude, l'augmentation linéaire du courant est due à une augmentation de la vitesse moyenne des électrons qui sont sensibles localement au champ électrique. Ici l'effet dominant (avec  $eV \ll E_F$ ) de l'augmentation de la différence de potentiel est de faire participer plus d'états électroniques à la création du courant.

### Plusieurs modes de conduction

L'expression de la conductance se généralise de façon directe pour des systèmes avec  $N$  modes ou canaux de conduction. Chaque mode assurant une conductance  $G_0$ , on trouve donc finalement :

$$G = NG_0$$

Ainsi, pour un nanotube monofeuillet métallique balistique, qui a deux modes de conduction, on s'attend donc à mesurer une résistance de  $6.45 \text{ k}\Omega$ . Si le niveau de Fermi ne se trouve plus exactement au point  $K$ , comme nous allons le voir avec les nanotubes multifeuillets, le nombre de modes va alors pouvoir augmenter avec le diamètre des nanotubes. Pour le feuillet externe d'un nanotube multifeuillet d'une dizaine de nanomètres de diamètre, il peut y avoir entre 10 et 20 modes de conduction.

## 2.2.2 Un centre diffuseur : transmission et formule de Landauer

Nous avons vu la conductance d'un fil unidimensionnel balistique. Regardons maintenant l'influence de la présence d'un centre diffuseur sur la conduction (par exemple une



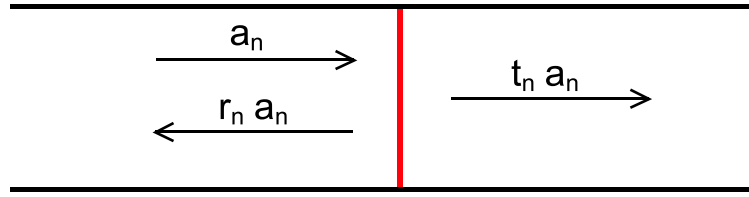


FIG. 2.3 – Réflexion et transmission d'un électron injecté dans un mode  $n$  sur un centre diffuseur. Ce sont les amplitudes des fonctions d'onde qui sont représentées. Seule une partie  $t_n a_n$  est transmise. La probabilité de transmission pour l'électron à travers ce centre diffuseur pour le mode  $n$  est alors  $T_n = t_n t_n^*$ .

barrière tunnel). Nous représentons un électron du mode  $n$  par l'amplitude de la fonction d'onde associée  $a_n$ . Nous supposons qu'il n'y a pas d'échange électronique entre les différents modes du conducteur. On suppose aussi que l'effet du centre diffuseur est le même sur tous les états électroniques d'un même mode.

En résolvant l'équation de Schrödinger avec le centre diffuseur, il sera alors possible de calculer les coefficients de réflexion  $r_n$  et de transmission  $t_n$  des ondes électroniques du mode  $n$ . On en déduit la probabilité de transmission  $T_n = t_n t_n^*$  des électrons du mode  $n$  vers le contact 2. Le courant net  $I_n$  du mode  $n$  devient alors, en tenant compte de cette probabilité de transmission :

$$I_n = -e \int_{\mu_1}^{\mu_2} T_n v(E) \rho_{1D}(E) dE = T_n \frac{e^2}{h} \Delta V$$

En tenant compte de tous les modes on trouve donc l'expression de la conductance :

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_n T_n$$

C'est la formule de Landauer dans le régime linéaire à température nulle. La conductance d'un conducteur mésoscopique entre deux contacts provient directement de la transmission des ondes électroniques d'un contact à l'autre. De façon générale, celles-ci peuvent être calculées à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger en incluant les différents centres diffuseurs. Il est cependant possible de donner simplement une estimation de ces probabilités de transmission  $T$  à partir des longueurs typiques du problème comme nous allons le voir dans la suite.

**Remarque** On peut aussi écrire la formule de Landauer sous la forme :

$$G^{-1} = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{T} = G_0^{-1} + \frac{h}{2e^2} \frac{1-T}{T}$$

où  $G_0^{-1}$  représente la résistance au niveau des contacts

et  $R_{diff} = \frac{h}{2e^2} \frac{1-T}{T}$  la résistance propre à l'ajout du centre diffuseur.

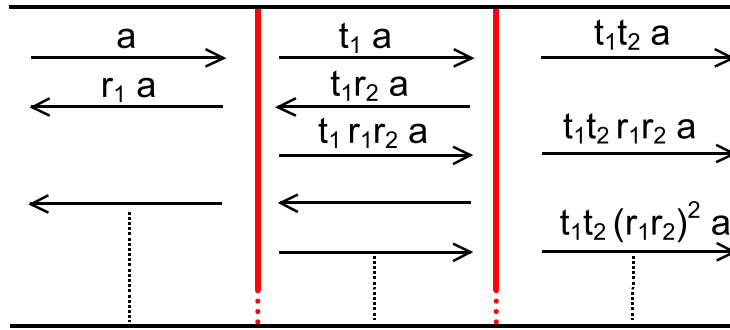


FIG. 2.4 – Réflexions et transmissions multiples entre deux centres diffuseurs. L'amplitude de la fonction d'onde électronique transmise est la somme des amplitudes des chemins électroniques ayant fait plus ou moins d'allers-retours entre les deux centres diffuseurs. La transmission obtenue est analogue à celle d'un Fabry-Pérot.

### 2.2.3 Deux centres diffuseurs : phénomènes d'interférences

Nous regardons maintenant l'expression de la résistance avec deux centres diffuseurs schématisés dans la figure 2.4. Notons  $r_1 = |r_1|e^{i\theta_1}$  et  $t_1$ ,  $r_2 = |r_2|e^{i\theta_2}$  et  $t_2$  les coefficients de réflexion et de transmission complexes du premier et du deuxième centre diffuseur.  $\theta = \theta_1 + \theta_2$  correspond au déphasage introduit lors d'un aller-retour entre les deux centres diffuseurs. On note  $a$  l'amplitude de la fonction d'onde électronique incidente. L'amplitude de l'onde transmise à la sortie du même mode est alors :

$$ta = t_1 t_2 a [1 + r_1 r_2 + (r_1 r_2)^2 + (r_1 r_2)^3 + \dots] = \frac{t_1 t_2}{1 - r_1 r_2} a$$

La probabilité de transmission d'un électron à travers les deux centres diffuseurs est donc :

$$T = tt^* = \frac{T_1 T_2}{1 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos(\theta) + R_1 R_2}$$

$$\text{avec } T_1 = t_1 t_1^*, T_2 = t_2 t_2^*, R_1 = r_1 r_1^* \text{ et } R_2 = r_2 r_2^*.$$

**Remarque** Pour trouver le quantum de conductance  $G_0$  dans le cas d'un conducteur balistique contacté à deux électrodes, on avait fait l'hypothèse de contact sans réflexion. Si les deux contacts ont maintenant un coefficient de réflexion non nul, on voit avec cette formule que des phénomènes d'interférences électroniques ont lieu entre les électrodes. La transmission électronique varie alors de façon analogue à celle d'un Fabry-Pérot en optique.

Regardons maintenant la résistance propre introduite par les deux centres diffuseurs en ne considérant toujours qu'un seul mode. Afin de tenir compte de l'ensemble des états électroniques participant au transport, il faut moyenniser sur les différentes phases  $\theta$ , l'expression correspondant à la résistance propre avec la transmission que nous venons de calculer :

$$R_{propre} = \left\langle \frac{h}{2e^2} \frac{1 - T}{T} \right\rangle$$

Avec l'expression de la transmission  $T$  nous obtenons :

$$\begin{aligned} R_{propre} &= \frac{h}{2e^2} \frac{1 + R_1 R_2 - T_1 T_2 - 2\sqrt{R_1 R_2} \cos \langle \theta \rangle}{T_1 T_2} \\ &= R_0 \frac{1 + R_1 R_2 - T_1 T_2}{T_1 T_2} \\ &= R_{diff1} + R_{diff2} + \frac{2R_{diff1} R_{diff2}}{R_0} \end{aligned}$$

où  $R_0 = G_0^{-1}$  est le quantum de résistance, et  $R_{diff1} = \frac{h}{2e^2 N} \frac{1-T_1}{T_1}$  et  $R_{diff2} = \frac{h}{2e^2 N} \frac{1-T_2}{T_2}$  sont les résistances propres individuelles du premier et du deuxième centre diffuseur.

On constate ici qu'en associant de façon cohérente les deux centres diffuseurs, le comportement ohmique n'est plus vérifié :

$$R_{propre} \neq R_{diff1} + R_{diff2}$$

## 2.2.4 Centres diffuseurs en série : phénomènes de localisation et régime diffusif

Continuons à ajouter des centres diffuseurs entre les deux contacts en augmentant la longueur  $L$  entre les deux contacts. Ceci nous permet de voir le comportement de la résistance dans un régime diffusif. Utilisons pour cela la règle d'additivité des résistances intrinsèques trouvées précédemment. Appliquons-la à  $R(L + \Delta L)$  en prenant  $\Delta L$  de l'ordre du libre parcours moyen  $l_m$ .

En supposant  $R(\Delta L) = R(l_m) \approx R_0$  on a :

$$R(L + \Delta L) \approx R(L) + R_0 + \frac{2R(L)R_0}{R_0}$$

On en déduit alors l'équation différentielle :

$$\frac{dR}{dL} \approx \frac{R(L + l_m) - R(L)}{l_m} = \frac{R_0 + 2R}{l_m}$$

et la solution :

$$R(L) \approx \frac{R_0}{2} (e^{2\frac{L}{l_m}} - 1)$$

Ainsi, dans le régime cohérent, la résistance d'un canal diffusif augmente de façon exponentielle avec la longueur du conducteur. Ce comportement diffère donc totalement du comportement ohmique trouvé dans le régime classique. Il se généralise à des conducteurs multicanaux : le comportement exponentiel fait alors intervenir une longueur caractéristique  $L_c = Nl_m$  dite longueur de localisation. On distingue finalement les régimes de

localisation forte ou faible suivant si la longueur de phase est, respectivement, du même ordre de grandeur ou beaucoup plus petite que la longueur de localisation.

Nous estimons maintenant l'amplitude de la modification de la conductance dans le régime de localisation faible. On considère  $L \sim \lambda_\varphi$  avec  $\lambda_\varphi \ll L_c$ , on peut donc écrire :

$$R(L) = R_0 \frac{L}{L_c} \left[ 1 + \frac{L}{L_c} \right]$$

On en déduit :

$$\frac{\Delta G}{G_0} = \Delta \left( \frac{1}{R} \right) = \frac{-\Delta R}{R^2} = -1$$

La localisation faible entraîne donc une diminution de la conductance de l'ordre du quantum de conductance.

## 2.3 Formule de Landauer et transport non cohérent

Le chapitre précédent a introduit la formule de Landauer dans le cas où le transport est totalement cohérent sur toute la longueur du conducteur. Nous regardons ici ce que devient l'expression de la conductance en faisant maintenant une association incohérente de systèmes cohérents. Ces systèmes cohérents peuvent par exemple être constitués uniquement d'un centre diffuseur, ou encore de tout un ensemble de centres diffuseurs nous ramenant alors à un régime diffusif. Ils sont caractérisés par leur transmission  $T_i$ .

### 2.3.1 Association incohérente de diffuseurs en série

Reprenons par exemple ici le cas de deux centres diffuseurs, chacun étant caractérisé par sa transmission,  $T_1$  et  $T_2$ . En associant ces centres diffuseurs de façon incohérente, les électrons sont maintenant considérés comme des particules classiques et il faut donc sommer les probabilités de réflexion et de transmission et non les amplitudes.

En faisant le même calcul que précédemment, on trouve alors :

$$T = T_1 T_2 [1 + R_1 R_2 + (R_1 R_2)^2 + (R_1 R_2)^3 + \dots] = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2}$$

On a donc cette fois ci :

$$\frac{1 - T}{T} = \frac{1 - T_1}{T_1} + \frac{1 - T_2}{T_2}$$

C'est à dire :

$$R = R_{Diff1} + R_{Diff2}$$

On retrouve bien un comportement ohmique.

Pour  $N$  diffuseurs en série ayant chacun une probabilité de transmission  $T$ , on trouve donc de même :

$$\frac{1 - T_{tot}}{T_{tot}} = N \frac{1 - T}{T}$$

d'où :

$$T_{tot} = \frac{T}{N(1 - T) + T} = \frac{l}{l + L}$$

$$\text{en posant } l = \frac{T}{(\frac{N}{T})(1-T)}$$

$l$  est de l'ordre du libre parcours moyen  $l_m$  des électrons [2]. Cette formule nous permet donc de donner une estimation de la transmission et de la conductance à partir du libre parcours moyen du conducteur et réciproquement.

$$G = \frac{2e^2 N T}{h} \text{ avec } T = \frac{l_m}{l_m + L}$$

**Remarque** Nous avons calculé précédemment la résistance intrinsèque dans le régime de localisation faible. En prenant en compte la résistance due aux contacts nous avons :

$$R_{tot}(L) = [R_0/N + R_0 \frac{L}{L_c}] + [R_0 (\frac{L}{L_c})^2] = R_c + R_q$$

$R_{tot}(L)$  est la somme d'une résistance classique  $R_c$  et d'une résistance quantique  $R_q$  due aux interférences. Avec  $L_c = N l_m$  la résistance classique s'écrit :

$$R_c = (\frac{2e^2 N}{h} T)^{-1}$$

$$\text{avec } T = \frac{l_m}{l_m + L}$$

On retrouve donc le résultat ci-dessus.

### 2.3.2 Association incohérente de systèmes cohérents en série

Pour un système 1D de longueur  $L$  plus grande que la longueur de phase  $l_\varphi$ , les différents systèmes cohérents sur  $l_\varphi$  doivent donc être associés en série en utilisant la loi d'Ohm. Nous avons par exemple vu pour la localisation faible que la cohérence pour un échantillon de longueur  $L \sim l_\varphi$  entraînait une diminution de la conductance :

$$\delta G \sim \frac{2e^2}{h}$$

Si on considère maintenant un échantillon plus grand où  $L > l_\varphi$  la diminution de conductance par rapport à la conductance classique est alors :

$$\Delta G \sim \frac{2e^2 l_\varphi}{h L}$$

Dans la limite  $L \gg l_\varphi$  la diminution  $\Delta G$  due aux phénomènes d'interférence devient négligeable devant la conductance classique. On retombe donc logiquement dans le régime de transport classique. Ces résultats illustrent par contre qu'il est possible d'étudier des phénomènes de physique mésoscopique même si la longueur typique de l'échantillon est plus grande que la longueur de cohérence de phase. Il faudra simplement isoler les données intéressantes du « fond classique ». Ce sera souvent le cas pour les nanotubes multifeuillets, comme illustré dans le quatrième chapitre de cette partie où la formule ci-dessus est utilisée pour donner simplement une estimation de la longueur de cohérence de phase.

## 2.4 Température non nulle et régime linéaire

Pour introduire la conductance quantique et la formule de Landauer, nous nous sommes placés à une température nulle. Pour tenir compte de la température il faut introduire les distributions de Fermi des électrons injectés à partir des contacts. Nous avons trouvé :

$$I = \frac{2e^2}{h} NT \Delta V$$

On a alors plus généralement, en intégrant le nombre de mode dans la fonction transmission  $T$  :

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) (f_1(E) - f_2(E)) dE$$

où  $f$  est la distribution de Fermi des électrons

$$f(E) = \frac{1}{\exp((E - \mu)/k_B T) + 1}$$

pour les contacts à gauche et à droite avec les potentiels électrochimiques  $\mu_1$  et  $\mu_2$ .

$I$  peut se mettre sous la forme d'un produit de convolution faisant intervenir la fonction d'élargissement thermique  $F_T$  :

$$I = \frac{2e}{h} \int_{\mu_1}^{\mu_2} [T \otimes F_T]_{(E')} dE'$$

avec

$$[T \otimes F_T]_{(E')} = \int_{-\infty}^{+\infty} T(E) F_T(E - E') dE$$

et

$$F_T(E) = -\frac{d}{dE} \left( \frac{1}{\exp(E/k_B T) + 1} \right)$$

La figure 2.5 illustre le calcul du courant à partir d'un exemple de fonction de transmission  $T$ . La température a pour effet de lisser les variations sur des échelles plus petites que  $k_B T$ . Les variations dues à une fonction créneau sont élargies sur une énergie de l'ordre

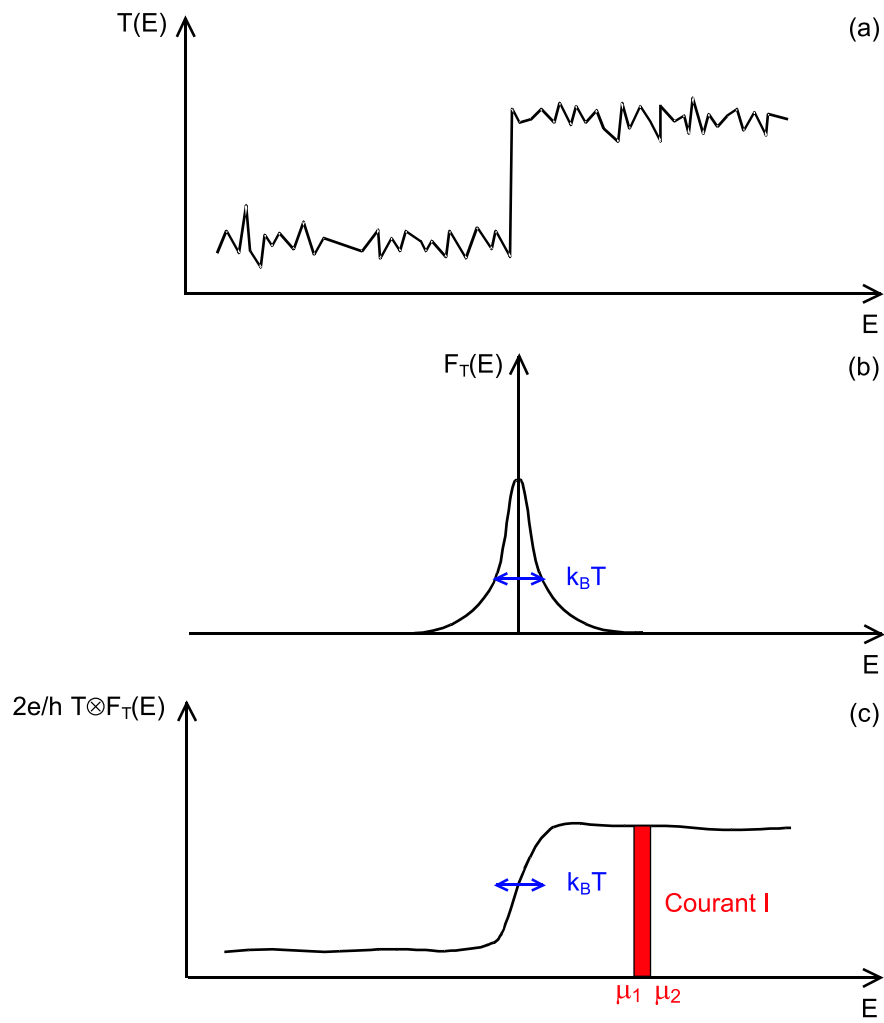


FIG. 2.5 – Calcul du courant  $I$  en convoluant (a) la fonction de transmission  $T$  avec (b) la fonction d'élargissement thermique  $F_T$ . (c) Les variations du produit de convolution se font sur une échelle de l'ordre de  $k_B T$ .

de  $k_B T$ . On en déduit notamment que pour s'assurer de travailler dans le régime linéaire il suffit alors d'avoir :

$$\Delta\mu = e\Delta V \ll k_B T$$





## Chapitre 3

# Fabrication des échantillons et techniques de mesures

Maintenant que nous avons introduit les propriétés de transport des nanotubes de carbone dans le cadre général de la physique mésoscopique, nous présentons dans ce chapitre les différentes techniques utilisées pour contacter et faire des mesures sur un nanotube de façon individuelle. Tous les échantillons utilisés pendant ma thèse ont été fabriqués dans la salle blanche de l'ENS. La synthèse des nanotubes de carbone multifeuillets se fait par contre à l'EPFL dans l'équipe de Laslo Forró. Ils ont été obtenus par la méthode de décharge d'arc électrique et purifiés en utilisant du SDS. Ils se présentent alors sous la forme d'une poudre noire. Au niveau microscopique, ceux-ci sont regroupés en faisceaux et une première étape consiste donc à réussir à les disperser en solution, pour ensuite les déposer sur un « wafer » de silicium, les imager, les repérer, et enfin les contacter en utilisant la lithographie électronique. Un des problèmes majeurs, outre les problèmes liés à la fabrication des électrodes, à la propreté, à la fragilité des échantillons, est l'obtention de bons contacts entre le nanotube et les électrodes. Nous détaillons ici dans une première partie les protocoles utilisés qui donnent de bons résultats : les résistances deux points des nanotubes multifeuillets contactés sont alors comprises entre 5 et 20  $k\Omega$ . La fabrication fait intervenir de nombreuses étapes, chacune comportant plusieurs paramètres. Le but n'étant pas de faire une recherche sur les procédés, les protocoles donnés sont optimisables. Nous décrivons dans la deuxième partie les outils et méthodes de mesures.

### 3.1 Contacter un nanotube de carbone

Toutes les étapes de fabrication, sauf celle d'imagerie AFM, ont lieu dans la salle blanche de l'ENS. La verrerie et les pincettes utilisées sont, avant leur première utilisation puis ensuite de façon régulière, nettoyées avec de l'acétone puis avec du propanol dans les ultrasons. Les solvants utilisés sont de catégorie « rectapur ».

### 3.1.1 Préparation des « wafers » de silicium

Les échantillons sont découpés au diamant à partir d'une galette de silicium oxydée (500 ou 1000 *nm*) en bouts carrés de 8 *mm* de côté. Ils sont nettoyés (et rincés) avec ou sans ultrasons successivement pendant une minute dans l'acétone, l'eau, l'acide nitrique, l'eau à nouveau, et le propanol. De façon générale il faut éviter de laisser l'échantillon sécher entre les différentes étapes car cela dépose des saletés. Le séchage final se fait en utilisant un pistolet à gaz. L'utilisation trop intensive des ultrasons peut avoir un effet sur la rugosité de la surface et éventuellement causer ensuite des problèmes de mouillabilité de la résine lors de son dépôt (voir le paragraphe concernant la lithographie électronique).

Puisque les nanotubes vont être déposés de façon aléatoire sur cette surface, il est nécessaire de mettre des marques de repérage sur l'échantillon. Ceci est fait en utilisant une première fois la lithographie électronique de façon analogue au dépôt des contacts détaillé dans la suite. Ces marques sont des motifs métalliques d'une dizaine de nanomètre de hauteur déposés tous les 5  $\mu m$  sur une zone carrée d'environ 50  $\mu m$  de côté.

### 3.1.2 Dépôt des nanotubes

Les « wafers » de silicium étant prêts, il faut maintenant déposer les nanotubes. Ces derniers ne se mettent pas facilement en solution. La méthode classique est alors d'utiliser les ultrasons pour les disperser dans une solution de dichloroéthane. Concrètement, on prélève quelques bouts de fibre de nanotube pour les mettre dans un flacon contenant quelques  $cm^3$  de dichloroéthane. Ce flacon est suspendu dans une cuve à ultrasons. Il y est laissé pendant un temps suffisamment long pour séparer les nanotubes mais pas trop long pour ne pas les raccourcir et les endommager. Avec notre cuve à ultrason (100 *W*, 42 *kHz*), ce temps est d'environ 35 minutes.

Le dépôt des nanotubes est généralement fait à la suite des ultrasons en utilisant la tournette. Quelques gouttes de la solution sont déposées sur le « wafer » de manière à le recouvrir totalement. Le « wafer » est ensuite mis en rotation lente (accélération : 1000 *tours/min*<sup>2</sup>, vitesse : 1000 *tours/min*) jusqu'à ce qu'il soit à nouveau sec. Cette opération est répétée plusieurs fois suivant la concentration en nanotubes désirée sur la surface. L'image AFM de la figure 3.1 donne un exemple du résultat.

### 3.1.3 Repérage des nanotubes

La microscopie à force atomique est utilisée pour imager les nanotubes, les choisir et repérer leur position par rapport aux marques qui ont été déposées. La résolution en hauteur de l'AFM (environ 1 *nm*) permet de distinguer les nanotubes individuels de ceux restés en faisceaux. Le diamètre des nanotubes varie entre 4 et 30 *nm* pour une longueur comprise entre 1 et 10  $\mu m$ .

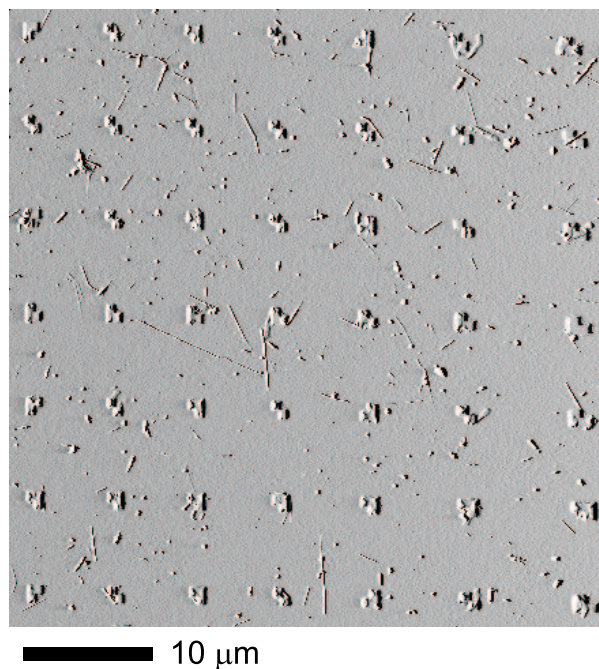


FIG. 3.1 – Dépôt de nanotubes sur un « wafer » de silicium, où des marques d'alignement ont préalablement été déposées

### 3.1.4 Fabrication des contacts par lithographie électronique

**Principe** Le but de la lithographie est de pouvoir exposer ou protéger sélectivement certaines régions de l'échantillon à une évaporation de métal. La figure 3.2 illustre les cinq étapes principales nécessaires à la fabrication par lithographie. Il faut tout d'abord déposer une couche protectrice de polymère (la résine). Lors de la lithographie électronique cette couche est ensuite sélectivement dégradée par un faisceau électronique qui suit la géométrie des électrodes à fabriquer. Il y a alors une étape de développement pour dissoudre le polymère dégradé. L'évaporation de métal dépose de façon contrôlée une couche mince métallique. La couche de polymère restant est enfin dissoute pour ne laisser que les électrodes métalliques (étape dite de « lift-off »).

**Dépôt de la résine** Afin de faciliter l'étape de lift-off, deux couches différentes de résine sont déposées : une de MAA (acide méthacrylique), puis une de PMMA (poly(méthacrylate de méthyle)). Ceci se fait en utilisant la tournette (accélération : 4000 *tours/min*<sup>2</sup>, vitesse : 4000 *tours/min*). Afin d'évaporer le solvant initialement contenu dans la solution polymère, l'échantillon est mis cinq minutes sur une plaque chauffante à 160 degrés après le dépôt de MAA, puis 15 minutes après celui de PMMA.

Un des bords de l'échantillon doit être gratté afin de pouvoir obtenir une grille utilisant le substrat de silicium (voir le chapitre concernant les techniques de mesures).

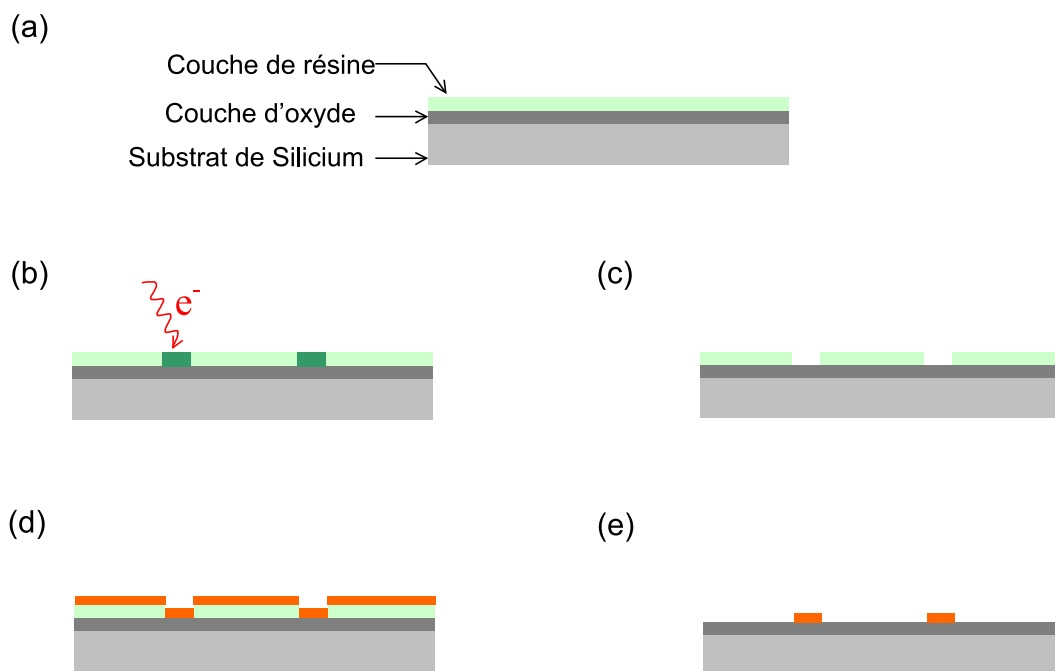


FIG. 3.2 – Principe de la fabrication des électrodes par lithographie électronique. (a) Dépôt de résine (polymère sensible au faisceau électronique). (b) Lithographie électronique : le faisceau d'électrons suit la géométrie des électrodes à fabriquer. (c) Etape de développement : la couche de polymère exposée aux électrons est dissoute. (d) Evaporation de métal. (e) Etape dite de lift-off où la couche de polymère restant est dissoute.

**Lithographie électronique des contacts** La lithographie électronique utilise deux fichiers informatiques. Le premier définit la géométrie et la position des électrodes par rapport aux marques de repérage qui ont été déposées. Ce fichier est créé en utilisant un logiciel (DesignCad) qui peut reprendre ces marques en fond et permet de dessiner les électrodes. Le deuxième fichier donne les paramètres définissant, entre autres, les doses à utiliser pour que le faisceau électronique dégrade convenablement la couche de résine.

Les paramètres utilisés sont regroupés dans le tableau suivant :

Petites structures	
Zoom	1000
Distance entre deux points (Å)	86.3
Distance entre deux lignes (Å)	86.3
Courant du faisceau électronique (pA)	10
Dose ( $\mu C/cm^2$ )	350
Grandes structures	
Zoom	100
Distance entre deux points (Å)	1438
Distance entre deux lignes (Å)	1438
Courant du faisceau électronique (pA)	2400
Dose ( $\mu C/cm^2$ )	400

TAB. 3.1 – Paramètres utilisés pour l'étape de lithographie électronique

La lithographie électronique des contacts commence par une étape d'alignement sur les marques qui ont été déposées lors de la première lithographie. Pour cela, le microscope électronique est utilisé en imagerie et la position de certaines de ces marques est indiquée manuellement.

**Développement** Une solution de Méthylisobutylcétone(MIBK)-Propanol (un volume de MIBK pour trois volumes de propanol) est utilisée pour le développement. La température de la solution est relativement critique si l'on cherche à faire de petites structures (plus petite que 200 *nm*) ou encore des structures très rapprochées (plus proches que 200 *nm*). Les doses ci-dessus donnent de bons résultats avec un développement à 23 degrés au bain-marie. L'échantillon doit alors être laissé 70 *s* dans la solution de MIBK-propanol puis rincé dans le propanol.

**Evaporation** Le dépôt des couches métalliques se fait par évaporation de métal. Pour cela un creuset est chauffé sous vide par effet Joule. Une première couche métallique de chrome (3 à 10 *nm*) est nécessaire pour permettre l'accrochage des électrodes sur l'oxyde de silicium. La seconde couche métallique est une couche d'or (50 à 100 *nm*) qui a l'avantage de ne pas s'oxyder à l'air et d'être excellent conducteur. Le vide atteint lors du début

d'évaporation du chrome sur l'échantillon semble important pour la qualité des contacts. Avec notre évaporateur, il est dans le meilleur des cas de  $10^{-6}$  mbar.

**Lift-off** Le lift-off se fait dans l'acétone chaude à 52 degrés au bain-marie pendant 45 minutes. Une seringue est utilisée dans le bécher toujours rempli d'acétone pour expulser de l'acétone sur l'échantillon et aider au décollement de la couche métallique non souhaitée. L'échantillon est ensuite rincé dans le propanol.

### 3.1.5 Structures suspendues

Pour fabriquer des structures suspendues, la dernière étape consiste alors à attaquer l'oxyde de silicium en utilisant une solution d'acide fluorhydrique [43].

**Gravure de l'échantillon** Une dizaine de  $cm^3$  de la solution est versée dans un bécher en Téflon. L'échantillon est mis dans l'acide avec une pince en Téflon. La vitesse avec laquelle l'oxyde est attaqué dépend de la concentration et de la température de la solution. Elle est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre d'oxyde par minute (solution 6.5 % en HF). L'échantillon est ensuite rincé dans un bécher d'eau sous le robinet pendant 5 minutes, puis transféré dans une solution de propanol.

**Séchage de l'échantillon** Les structures suspendues sont particulièrement fragiles. Les forces liées à la tension de surface de la goutte se trouvant sur l'échantillon peuvent endommager les structures lors du séchage. La méthode appropriée est un séchage au  $CO_2$  supercritique et nécessite un équipement spécifique. A défaut de cela nous utilisons pour le séchage une solution d'éthanol chaud (température juste en dessous de la température d'ébullition).

**Remarques** L'étape d'évaporation de chrome et d'or semble être critique pour un bon maintien des électrodes en suspension. Des problèmes sont survenus notamment lorsque l'évaporation de chrome n'est pas faite à un vide optimum ou encore lorsque l'évaporateur est pollué. Les évaporations d'or se font par tranche de 30 nm pour éviter un trop grand échauffement qui semble être à l'origine de la création de contraintes au niveau des électrodes (celles-ci se replient).

### 3.1.6 Fixation et microsoudure sur le porte-échantillon

L'échantillon est finalement collé sur le porte-échantillon en utilisant de la laque d'argent. Les électrodes contactant les nanotubes sont reliées à leur autre extrémité à des plots carrés de 200  $\mu m$  de côté. Le contact électrique entre les plots de l'échantillon et ceux du porte-échantillon est établi par la microsoudure de fil d'or ou d'aluminium de 25  $\mu m$  de diamètre. Cette dernière se fait grâce à un outil qui vient presser avec des ultrasons le fil sur les plots métalliques. Cette étape est parfois délicate et une partie de l'électrode de

l'échantillon peut être arrachée par l'outil. Une première cause possible est la saleté de l'outil : le nettoyer alors aux ultrasons dans l'acétone. Une deuxième cause semble être la qualité de la couche d'accrochage (couche de chrome). Celle-ci dépend entre autres de l'étape d'évaporation, et semble aussi se dégrader avec le traitement à l'acide fluorhydrique.

## 3.2 Techniques de mesures

Les mesures se font dans un cryostat à Helium 4 pompé ou encore en utilisant la station de mesure sous pointe. Celle-ci utilise des aiguilles contrôlées par des micro-manipulateurs sous une binoculaire pour venir contacter directement les électrodes (figure 3.3(a)). Les mesures se font alors à l'air à température ambiante. Le cryostat permet lui de faire les études en température de 1.4K à 300K et en champ magnétique jusqu'à 8T dans un vide partiel d'Helium. Côté acquisition des mesures nous utilisons une carte reliée à un ordinateur qui permet d'acquérir et générer des tensions. Les courants et tensions mesurés sont alors préalablement amplifiés et traduits en tension par des amplificateurs. Les différentes entrées et sorties de cette carte sont gérées par un programme écrit sous Labview.

### 3.2.1 Les principaux paramètres : $V_{sd}$ , $V_g$ , $T$

Les mesures que nous avons faites font varier essentiellement trois paramètres : la tension source-drain, la tension de grille et la température. Comme illustré dans la figure 3.3(b), un nanotube est généralement contacté par 2 à  $\sim 10$  électrodes utilisées à la fois pour appliquer ou mesurer des différences de potentiel.

**Tension source-drain** Les deux électrodes reliées à un générateur de tension et utilisées pour injecter les porteurs dans le conducteur et les récupérer servent de source et de drain. La tension appliquée entre celles-ci est alors appelée tension source-drain et notée  $V_{sd}$ . La différence de potentiel électrochimique des réservoirs qui lui correspond est alors :  $\Delta\mu = -eV_{sd}$ . Pour travailler dans le régime linéaire il faut veiller à ce que  $eV \ll kT$ .

**Tension de grille** La couche de silicium dopée isolée du nanotube par la couche d'oxyde est aussi contactée et permet de servir de grille (figure 3.3(c)). Celle-ci est couplée capacitivement au nanotube et le potentiel de grille noté  $V_g$  permet de faire varier le niveau de Fermi au niveau du nanotube. Le nanotube est aussi couplé capacitivement aux électrodes. La variation de l'énergie de Fermi dépend donc de l'ensemble des capacités, des différents potentiels et de la densité d'état du nanotube. Pour un nanotube multifeuillet sur un « wafer » avec 500 nm d'oxyde, une différence de potentiel de 1 V appliquée sur la grille permet typiquement de faire varier le niveau de Fermi de 5 – 10 meV [44].



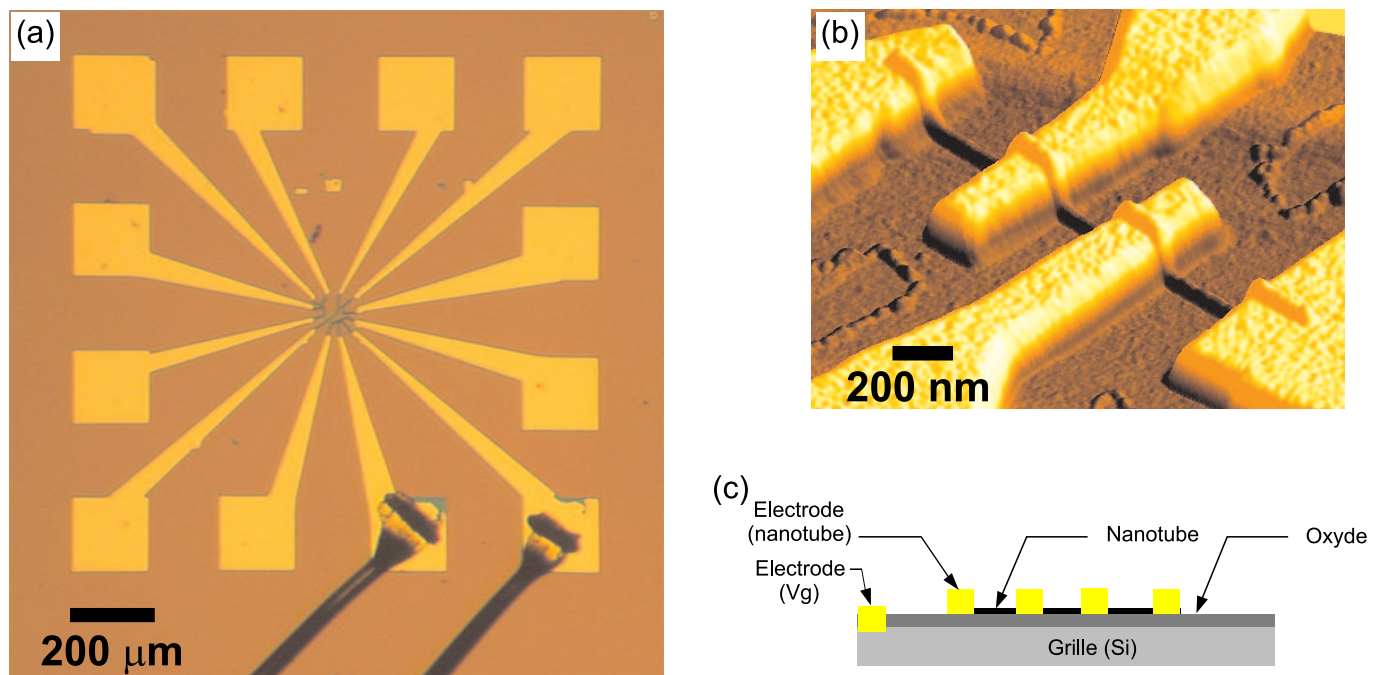
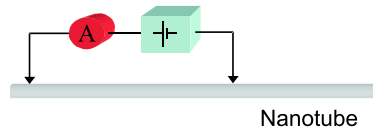


FIG. 3.3 – Nanotube multifeuillet contacté après fabrication des électrodes par lithographie électronique. (a) Image de douze électrodes sous binoculaires. Celles-ci peuvent être directement reliées aux instruments de mesures par les aiguilles de la mesure sous pointes. Les deux électrodes en bas à droite ont été contactées par microsoudure. (b) Image AFM de quatre électrodes sur un nanotube de carbone multifeuillet. (c) Schéma en coupe : le substrat en silicium est isolé du nanotube par une couche d'oxyde. Cette couche d'oxyde est grattée sur un bord de l'échantillon pour pouvoir contacter la grille.

(a) Mesure de résistance deux points



(b) Mesure de résistance de type quatre points

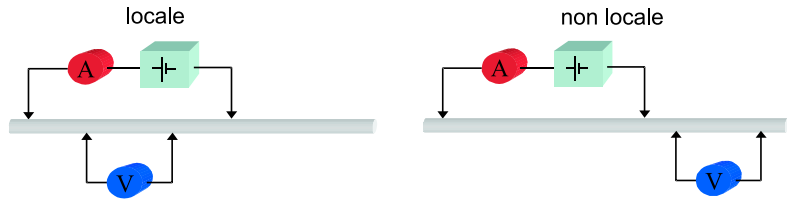


FIG. 3.4 – Schéma des mesures de type (a) deux points et (b) quatre points locales et non locales. Les amplificateurs de courant et de tension sont ici représentés par un ampèremètre et un voltmètre portant respectivement les lettres A et V.

**Température** La température est le paramètre qui nous permet, comme nous l'avons vu, de changer de régime de transport. L'évolution des paramètres mesurés avec la température apporte de plus des informations importantes. C'est par exemple le cas par lorsqu'il faut établir si un phénomène de transport fait appel à une activation thermique ou à un processus tunnel. En minimisant l'élargissement thermique, le travail à basse température permet enfin un meilleure résolution des phénomènes se faisant à de petites énergies.

### 3.2.2 Mesures deux points, mesures quatre points

La figure 3.4 schématise les différents types de mesures que nous avons faites sur les nanotubes multifeuillets en réponse à une différence de potentiel  $V_{sd}$ .

Nous avons d'une part mesuré le courant  $I(V_{sd})$  dans le régime linéaire (pour  $eV_{sd} < kT$ ) ou dans le régime non linéaire avec des mesures deux points (figure 3.4(a)). Dans le régime linéaire, la résistance ou la conductance mesurée inclue la résistance de l'interface électrode-nanotube (résistance de contact). Pour des nanotubes multifeuillets bien contactés nous avons des résistances de contact de l'ordre de quelques  $k\Omega$ . La mesure d'une résistance deux points ne peut donc pas être utilisée avec la formule de Landauer pour donner directement des conclusions. Elle nous sert notamment pour connaître la qualité des contacts. Les informations intéressantes résident plutôt dans sa variation avec un autre paramètre physique ou encore sous sa forme dérivée par la mesure de résistance ou conductance différentielle  $\frac{dI}{dV}(V_{sd})$ . En ce qui concerne le régime non-linéaire, nous allons étudier dans la troisième partie la saturation en courant des nanotubes multifeuillets. Cette saturation en courant ne dépend pas de la résistance de contact.

Nous avons d'autre part fait des mesures de différence de potentiel entre, mais aussi en dehors, de la zone délimité par les électrodes source et drain (figure 3.4(b)). Connaissant le courant  $I$  injecté par ces électrodes dans le nanotube, il est possible alors de définir

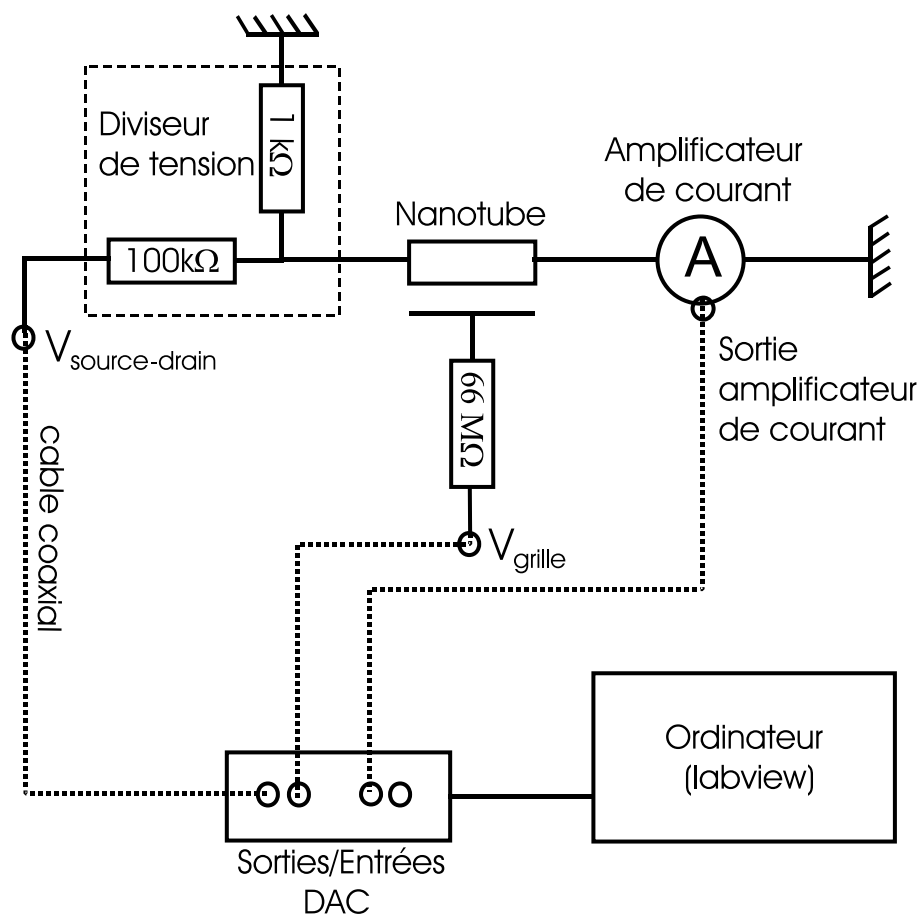


FIG. 3.5 – Schéma de montage de type résistance deux points

des résistances quatre points respectivement locales et non locales. Dans les conducteurs classiques, les mesures de résistance quatre points locales permettent de s'affranchir du problème des résistances de contact. Pour des conducteurs mésoscopiques avec un faible nombre de modes, il n'est toujours pas possible de conclure directement. Suivant le couplage entre les électrodes servant à sonder le potentiel et le nanotube, les mesures de résistance quatre points peuvent varier d'une résistance de l'ordre du quantum de résistance. Nous verrons cependant, dans le deuxième chapitre sur la mesure de la résistance interfeuillet, que les mesures de type quatre points contiennent des informations intéressantes notamment dans leur variation spatiale le long du tube.

### 3.2.3 Schéma de montage

Nous donnons dans la figure 3.5 le montage utilisé pour faire des mesures de type deux points. La carte reliée à l'ordinateur possède plusieurs entrées et sorties. Elle sert notamment de générateur de tension d'amplitude maximale 10 V avec un pas de 1 mV. Une

sortie est donc utilisée pour la tension source-drain et une autre pour la tension de grille. Entrées et sorties sont gérées par des programmes écrits sous Labview. Ceux-ci possèdent une interface graphique sur laquelle peuvent être fixés les différents paramètres (amplitudes des tension, nombres de points, etc ...). Le diviseur de tension à la sortie de la carte permet de travailler avec des pas de tension de  $10 \mu V$ , et des amplitudes maximales de  $0.1 V$  qui ne cassent pas les nanotubes. De même la résistance de  $66 M\Omega$  en série est une précaution pour ne pas casser le tube en cas de fuite entre la grille et le nanotube. Des amplificateurs de courant ou de tension sont utilisés et leur sortie est branchée sur la carte. Les plus petits courants et tensions mesurables sont alors respectivement de l'ordre de  $10^{-13} A$  et  $10^{-7} V$ .



## Chapitre 4

# Etat de l'art du transport dans les nanotubes de carbone multifeuillets

Le but de ce chapitre est de rappeler les principaux résultats et questions concernant les nanotubes de carbone multifeuillets au commencement de cette thèse en 2002. Si des travaux ont montré que les nanotubes métalliques se comportent comme des conducteurs balistiques unidimensionnels avec des longueurs élastiques pouvant excéder un micron, il semble plus difficile de ranger de façon définitive les nanotubes multifeuillets dans une catégorie donnée de conducteurs. Balistique ou diffusif? 1D ou 2D? Les divers résultats obtenus par différentes équipes sont parfois totalement contradictoires. Il faut déjà noter que la structure concentrique de ces nanotubes ne simplifie pas le problème *a priori*. Heureusement, des travaux expérimentaux et théoriques semblent montrer que seul le feuillet extérieur participe au transport. Dans les expériences de transport, les électrodes sont en effet généralement en contact avec ce seul feuillet. Les nanotubes multifeuillets paraissent ainsi à première vue pouvoir être considérés comme des nanotubes monofeuillets de gros diamètre. Ils ont alors l'avantage d'être plus facile à contacter et donnent de meilleures résistances de contact. Plus rigides que les monofeuillets, ils sont aussi moins sensibles aux irrégularités de la surface qui peuvent déformer localement le tube et être une source de centres diffuseurs. Leur diamètre donne accès à certaines mesures de magnétorésistance impossibles avec des nanotubes monofeuillets et des champs magnétiques usuels en laboratoire. Nous verrons enfin dans ce qui suit qu'il est possible de les éplucher et d'accéder aux feuillets internes : ceci ouvre alors la voie de l'étude expérimentale de la physique interfeuillet.

### 4.1 Balistiques ou diffusifs ?

#### 4.1.1 Premières mesures

Les premières mesures apportant des informations sur la nature du transport ont été faites en 1994 par Song et al. [45] sur des faisceaux de nanotubes multifeuillets puis par

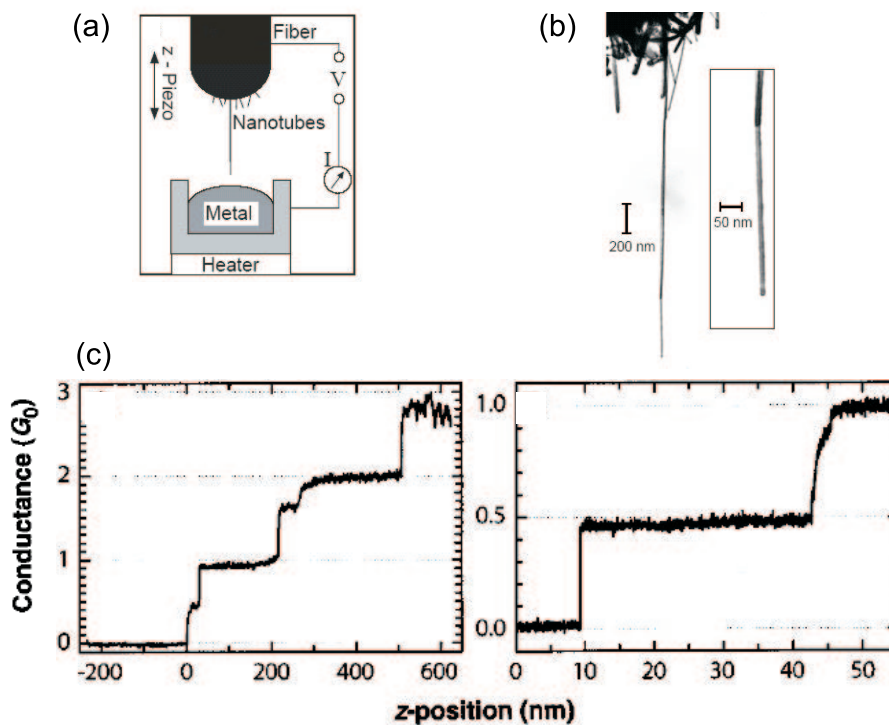


FIG. 4.1 – Expérience de Frank et al. [15] : transport balistique dans les nanotubes multifeuillets. (a) Principe de l'expérience : un bout de fibre contenant des nanotubes multifeuillets est accroché sur une pointe STM. Le contrôle piézoélectrique permet de monter et descendre le nanotube en protubérance de la pointe dans un liquide métallique. La position de la pointe est couplée à des mesures de transport. (b) Image d'un nanotube multifeuillet sortant de la fibre. (c) Exemples de mesures de conductance en fonction de la position de la pointe.

Kasumov et al. [46] ainsi que Langer et al. [47] sur des nanotubes individuels. Une magnétoristance négative à basse température est observée. Celle-ci est attribuée à la localisation faible et donne alors une première signature de la nature quantique du transport dans les nanotubes de carbone. Les longueurs de phases déduites de ces expériences avec des modèles 2D ne dépassent cependant pas  $20 \text{ nm}$  à  $0.3 \text{ K}$ .

#### 4.1.2 Transport balistique

En 1998 une nouvelle méthode pour contacter individuellement les nanotubes multifeuillets [15] donne presque les résultats attendus par la théorie. Dans cette expérience, illustrée par la figure 4.1(a), les auteurs attachent avec de la laque d'argent sur une pointe de microscope à effet tunnel, un bout de fibre contenant des nanotubes de carbone fabriqués par la méthode d'arc. Ils remarquent qu'il y a alors généralement quelque nanotubes multifeuillets de longueur de l'ordre de 3 microns qui sortent de la fibre comme le montre la photo de la figure 4.1(b). Le contrôle piézoélectrique en position est utilisé pour tremper les nanotubes en protubérance de façon cyclique dans un liquide métallique, généralement

du mercure. Les auteurs ont vérifié par microscopie électronique à transmission que cela a pour effet de nettoyer la surface du nanotube des fines particules graphitiques généralement observées.

Les cycles de descente et de montée de la pointe sont couplés à des mesures de transport dont deux exemples sont donnés dans la figure 4.1(c). La conductance est alors nulle puis augmente brusquement pour faire un plateau à une valeur proche de celle du quantum de conductance. Ce plateau est attribué à la conduction à travers le nanotube multiparois le plus en protubérance de la pointe rentrant en contact avec le liquide métallique. Ce plateau est parfois suivi d'un autre plateau à  $2 G_0$  pour une position plus enfoncée de la pointe, attribué à la rentrée en contact d'un deuxième nanotube. Il est aussi parfois précédé d'un plateau à  $1/2 G_0$  : il est alors attribué à une diminution de la transmission due à l'existence d'un défaut au bout du nanotube. Un plateau initial à  $2 G_0$ , qui est la valeur attendue pour une conductance balistique dans un nanotube métallique n'est cependant jamais observé.

Les auteurs concluent d'une part sur la possibilité de transport balistique à température ambiante sur plus d'un micron dans des nanotubes multifeuillets de haute qualité, n'ayant pas subi de traitement chimique et ayant été préalablement nettoyé dans le mercure. Ils proposent d'expliquer l'observation d'un unique quantum de conductance au lieu des deux attendus par une levée de la dégénérescence de spin (éventuellement due à un couplage entre le spin et l'hélicité du tube). Ils font d'autre part l'hypothèse que seul le feuillet externe participe à la conduction. A défaut, les plateaux de conductance seraient en effet à plusieurs multiples de  $2 G_0$  ou  $G_0$ . Il faut enfin souligner que tous ces résultats font l'hypothèse que les contacts au niveau de la pointe et au niveau du liquide métallique sont des contacts ohmiques.

### 4.1.3 Transport diffusif

Dans le même temps d'autres expériences sur des nanotubes multifeuillets ayant été synthétisés par la même méthode donnent des résultats contradictoires [16, 48]. Il s'agit des mesures de magnétorésistance en champs parallèle et perpendiculaire à l'axe du nanotube multifeuillet. Les résultats sont regroupés dans la figure 4.2. Ils nous permettent entre autres de donner des estimations des longueur de cohérence de phase et longueur élastique.

Commençons avec la figure 4.2(a) qui donne les résultats des mesures de magnétorésistance en champ perpendiculaire pour différentes températures entre  $2.5 K$  et  $45 K$ . Le nanotube ayant un diamètre  $D = 23 nm$  est contacté par des électrodes séparées de  $L = 1.9 \mu m$ . La résistance, maximum en champ nul, décroît en appliquant un champ magnétique. Cette diminution de résistance est attribuée à la localisation faible : dans ce nanotube le transport est donc diffusif. Nous pouvons alors reprendre les résultats décrits précédemment pour des conducteurs 1D et donner une estimation de la longueur de cohérence de phase  $\lambda_\phi$ . Nous avons vu lors de l'association de cellules cohérentes en série que



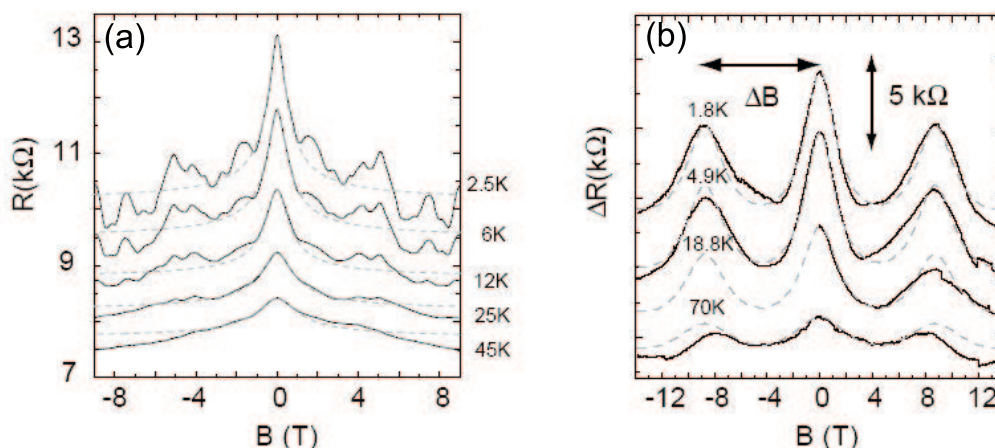


FIG. 4.2 – Exemples de mesures de magnétorésistance sur nanotube de carbone multifeuillet (a) en champ perpendiculaire à l’axe du tube et (b) en champ parallèle.

la réduction de conductance due à la localisation faible était  $\Delta G \approx \frac{2e^2}{h} \frac{\lambda_\varphi}{L}$ . Ici  $\Delta G \approx 0.4 \frac{e^2}{h}$  à 2.5 K. On en déduit que  $\lambda_\varphi$  est de l’ordre de 400 nm. Un modèle plus élaboré 1D permet de reproduire les données et donne une longueur de cohérence de phase de 500 nm. Les auteurs soulignent qu’un modèle 2D ou 3D similaire à celui utilisé dans des travaux précédents ne marche pas. Ceci est en bon accord avec le fait qu’ici la longueur de cohérence de phase  $\lambda_\varphi$  est plus grande que la circonférence  $\pi D$  du tube.

La figure 4.2(b) donne les résultats des mesures de magnétorésistance en champ parallèle. On retrouve de façon similaire la décroissance de la résistance avec l’application du champ magnétique due à la localisation faible. Il y a par contre d’autres pics de résistance qui apparaissent pour des champs de  $\pm 8.8 T$ . Ces pics sont attribués à une modulation périodique de la transmission avec le champ magnétique due à un effet Altshuler-Aronov-Spivak. Cet effet est dû à un phénomène d’interférence entre les deux trajectoires électroniques parcourant dans le sens direct ou indirect un cylindre fin diffusif. Le champ magnétique appliqué parallèlement à l’axe du tube entraîne un déphasage  $\Delta\varphi = 2\pi(2e/h)\phi$  ( $\phi$  représente le flux à travers la section du cylindre) entre les deux trajectoires et entraîne ainsi une modulation périodique de la résistance avec le champ magnétique de période  $\Delta B = (h/2e)/r^2\pi$  ( $r$  est le rayon du cylindre). Dans les mesures de la figure (b), le rayon déduit est alors de  $8.6 \pm 1$  nm en bon accord avec le rayon  $8 \pm 0.8$  nm du nanotube mesuré. Ceci implique d’une part que le transport est diffusif et d’autre part qu’il utilise le feuillet externe ou au plus les deux premiers feuillets. La théorie, représentée en courbe pointillée, est obtenue pour une longueur de phase de 54 nm. Un autre exemple est donné dans l’article où la longueur de phase est de 250 nm. On en déduit aussi que la longueur élastique est ici plus petite que la circonférence :  $l_e < \pi D$ .

D’autres estimations de la longueur élastique ont pu être faites à partir de l’élargisse-

ment des singularités de Van Hove observées dans les variations de la conductance différentielle  $dI/dV$  avec la tension [49, 48]. Les largeurs des singularités de van Hove sont de l'ordre de  $\delta E = 10 - 25 \text{ mV}$ . Celles-ci ne sont pas dues à un élargissement thermique, car dans ces expériences  $kT \ll \delta E$ , mais à un élargissement lié à la diffusion. En prenant  $v_f \approx 10^6 \text{ m s}^{-1}$  pour la vitesse de Fermi, on trouve alors des longueurs élastiques  $l_e \approx \hbar v_f / \delta E$  du même ordre de grandeur ou supérieures à la circonférence  $l_e \sim 50 - 100 \text{ nm}$ . On en déduit que les sous-bandes 1D sont bien définies pour  $l_e > \pi D$ , autrement dit lorsque l'élargissement des sous-bandes dû à la diffusion reste petit devant l'énergie  $\hbar v_f / \pi D$  séparant deux sous-bandes.

En conclusion, plusieurs expériences montrent la nature diffusive du transport dans les nanotubes multifeuillets. Longueur de cohérence de phase et longueur élastique dépendent des nanotubes étudiés. L'origine des centres diffuseurs est mal connue et peut être due à des impuretés statiques, des défauts atomiques ou encore à un effet des feuillets internes. La méthode de synthèse et les traitements chimiques utilisés pour les contacter peuvent donc aussi être une cause de la variabilité des propriétés observées. La dimensionnalité 1D ou 2D du transport dans les multifeuillets, la définition des sous-bandes 1D, dépendent entre autre de la longueur élastique, comparée alors à la circonférence. Seul le feuillet extérieur, ou au maximum deux feuillets, semblent participer au transport. Maintenant que nous avons discuté la nature du transport, donnant déjà des renseignements sur le nombre de feuillet participant à la conduction, intéressons nous au nombre de mode.

## 4.2 Nombre de modes participant au transport

Nous avons vu qu'un nanotube monofeuillet métallique possède deux modes de conduction. L'énergie entre sous-bandes étant de l'ordre de  $1 \text{ eV}$  pour un diamètre de  $1 \text{ nm}$ , le nombre de modes va être relativement stable vis-à-vis d'une variation du niveau de Fermi due à un effet de dopage. La question se pose par contre pour les nanotubes multifeuillets, puisque pour un feuillet de  $10 \text{ nm}$  de diamètre, les sous-bandes ne sont cette fois espacées que d'environ  $100 \text{ meV}$ . Plusieurs travaux [19, 48] remarquent qu'une large majorité de multifeuillets semblent métalliques ou encore ne présentent pas d'effet de grille. Ceci est en contradiction avec le fait que statistiquement un feuillet a deux chances sur trois d'être semi-conducteur.

En 2000, les travaux de Krüger et al. [44] mettent en évidence l'effet de dopage à l'air des nanotubes multifeuillets. Pour cela, les auteurs ont utilisé une grille électrochimique. Celle-ci est fabriquée en déposant sur les nanotubes contactés une goutte d'électrolyte  $\text{LiClO}_4$ . Une électrode en platine contenue dans une pipette en verre permet de polariser l'électrolyte, ce qui a pour effet de concentrer des anions ou des cations à l'interface avec le nanotube et ainsi de jouer le rôle de grille. La grille obtenue est alors 200 fois plus efficace que celle utilisant le substrat de silicium et permet de faire varier l'énergie de Fermi dans le nanotube de  $\pm 1 \text{ eV}$ .

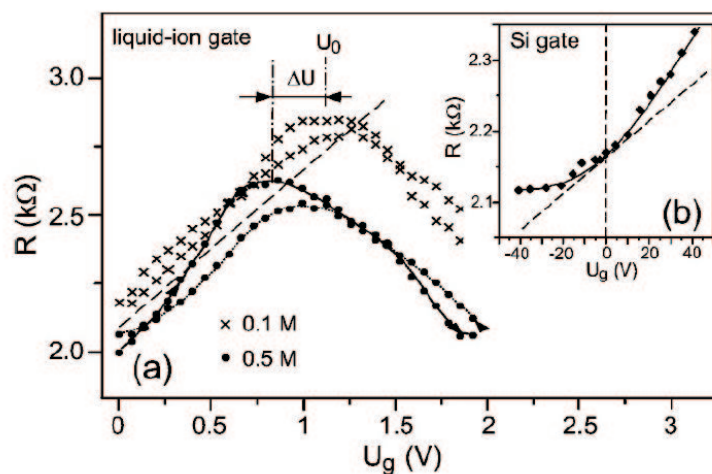


FIG. 4.3 – Résistance d'un nanotube multifeuillet en fonction de  $V_g$  mesuré (a) dans un électrolyte de  $LiClO_4$  pour deux concentrations en ions et (b) dans l'air en utilisant le substrat de silicium comme grille.

La figure 4.3 donne un exemple de mesure de la résistance d'un nanotube multifeuillet en fonction de la tension de grille pour trois types de grilles différentes. Pour la grille utilisant le substrat de silicium, la résistance augmente avec la tension de grille. Ceci est caractéristique d'un dopage de type p. Cette croissance avec  $U_g$  persiste jusqu'à des tensions de 80 V (limite où l'échantillon est détruit). Pour les grilles à électrolyte, les courbes de résistance présentent par contre un maximum pour  $U_g = U_0$ .  $U_0$  est ici de l'ordre de 1 V et correspond au point de neutralité de charge.

Les auteurs proposent un modèle de variation de la résistance s'appuyant notamment sur la densité d'états 2D du graphène. Ils montrent de plus que pour une grille à électrolyte la correspondance entre tension de grille  $U_g$  et énergie de Fermi  $E_F$  peut se faire directement :  $E_F = e(U_g - U_0)$ , où  $U_0$  permet de prendre en compte un effet de dopage. Pour un nanotube donné, à partir de  $R(U_g)$  on connaît donc maintenant  $R(E_F)$ . La résistance dans l'air avant immersion dans l'électrolyte donne alors la variation d'énergie  $\Delta E$  du niveau de Fermi due au dopage du tube. Les valeurs typiques trouvées dans l'air pour des nanotubes multifeuillets sont  $\Delta E \approx -0.3 - 0.5$  eV (dopage de type p). L'origine du dopage évoquée est entre autre l'absorption d'oxygène de l'air.

En conclusion, le nombre de modes à considérer dans les nanotubes multifeuillets est sensible au dopage. Dans l'air, ce dopage diminue le niveau de Fermi de plusieurs centaines de meV sous le niveau de neutralité de charge. 10 à 30 modes peuvent alors participer au transport.

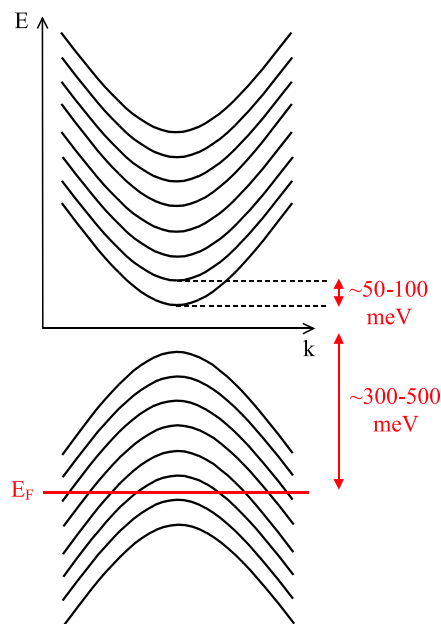


FIG. 4.4 – Effet du dopage sur le nombre de modes participant au transport

### 4.3 Régime haute tension : épluchage des nanotubes de carbone

Les travaux précédents ont été faits dans le régime linéaire à basse tension. En 2000 Yao et al. [41] étudient spécifiquement le régime de saturation de courant à haute tension dans les nanotubes monofeuillets. Ils font notamment un premier modèle pour expliquer le rôle des phonons dans la saturation de courant qui est de l'ordre de  $25 \mu A$  pour des nanotubes monofeuillets métalliques, correspondant alors à des densités de courant records d'environ  $10^9 A/cm^2$ . Nous rappellerons plus en détail ces travaux dans la troisième partie. Après les premières études sur le régime haute tension dans les nanotubes monofeuillets, les résultats de Collins et al. [50, 51] en 2000/2001 ouvrent de nouvelles voies.

La figure 4.5 montre le courant en fonction du temps lors de la dégradation d'un nanotube multifeuillet à haute tension. Après une saturation du courant vers  $170 \mu A$ , le cassage du nanotube ne se fait pas en une seule fois mais en une série de sauts de courant d'environ  $19 \mu A$ . Ces sauts sont attribués à la destruction successive des différents feuillets constituant un nanotube multifeuillet. Ceci est confirmé par les images de microscopie électronique montrant des nanotubes multifeuillets partiellement détruits. On observe alors que le diamètre du tube restant est d'autant plus fin que le nombre de sauts de courant est grand. Le mécanisme d'épluchage n'est pas clair. Collins souligne cependant que, dans le vide, la dégradation se fait à plus haute tension et de façon beaucoup plus rapide que dans l'air. L'oxygène de l'air semble donc jouer un rôle et c'est le feuillet en contact avec l'air

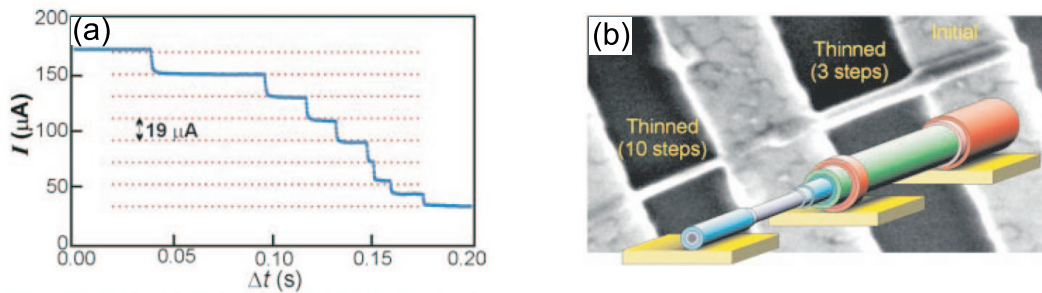


FIG. 4.5 – Epluchage des nanotubes de carbone multifeuillets. (a) Les sauts de courant à haute tension correspondent à la destruction successive des différents feuillets. (b) Image montrant une diminution de diamètre d'un même nanotube après trois et dix sauts de courant.

qui est préférentiellement détruit.

Ces résultats apportent plusieurs informations importantes. Ils montrent d'abord qu'ici, contrairement à ce qui est observé dans le régime linéaire, une majorité des feuillets participent au transport et permettent d'atteindre des courants de plusieurs centaines de microampères. La saturation de courant de chaque feuillet (correspondant aux sauts de courant) semble ensuite être du même ordre de grandeur que ce qui est mesuré avec les nanotubes monofeuillets métalliques. Ils donnent enfin une technique d'épluchage pour pouvoir accéder et sonder les feuillets internes.

## 4.4 Incommensurabilité et transfert électronique inter-feuillet

La majorité des travaux qui viennent d'être présentés ont pour objet de mesurer et comprendre la résistivité et le courant qui traverse un ou plusieurs feuillets. La question du transfert électronique interfeuillet reste cependant une question très importante, puisqu'elle est la clé du nombre de feuillets participant au transport. Expérimentalement, les données manquent : les électrodes contactent en effet généralement seul le feuillet externe et il faut donc trouver une méthode pour venir sonder cette physique interfeuillet. Les approches théoriques de cette question difficile sont cependant plus nombreuses.

Une donnée importante à prendre en compte correspond au cas, statistiquement le plus probable, où deux feuillets voisins sont incommensurables. En d'autres termes, on s'attend statistiquement à ce qu'il n'y ait pas de périodicité commune entre deux feuillets voisins, avec pour conséquence une inhibition ou plutôt une réduction du transfert de charge interfeuillet.

Une première approche possible de ce problème, est une approche en perturbation où les

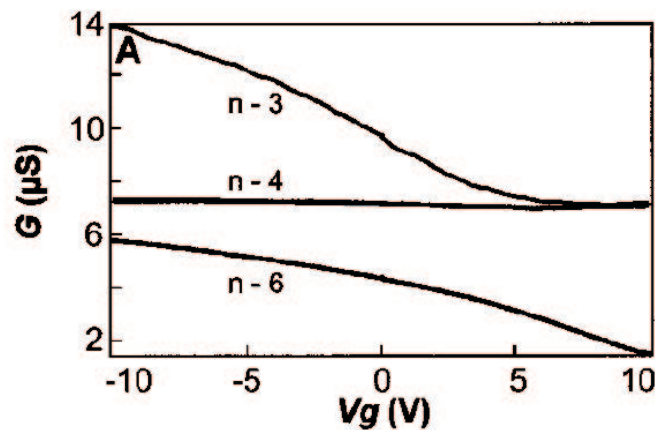


FIG. 4.6 – Exemple de conductance d'un nanotube multifeuillet en fonction de la tension de grille, après avoir retiré trois, quatre puis six feuillets.

fonctions d'onde de chaque feuillet sont décrites en termes de fonctions de Bloch comme dans les travaux de Yoon et al. [52]. Cette approche est détaillée dans le début de la deuxième partie. Elle mène à des règles de sélection simples sur l'énergie et le moment des électrons. Notamment, pour deux feuillets incommensurables, sans défauts, et infiniment longs, une inhibition du transfert de charge est attendue. Ceci semble être en bon accord avec les premières observations expérimentales décrites précédemment et concernant le régime linéaire. Cette approche suppose cependant que les niveaux de Fermi des différents feuillets se trouvent au voisinage du point de neutralité de charge.

À défaut de cette hypothèse, une description en terme de fonction de Bloch et de règles de sélection n'est plus valide. Cette question a été étudiée plus spécifiquement par Roche et al. [53, 54] avec des calculs numériques sur un modèle de liaison forte. Ces travaux montrent notamment la possibilité d'avoir un régime diffusif pour le transport dans un nanotube avec des feuillets incommensurables sans défauts. Cette diffusion et le libre parcours moyen qui lui est associé montrent cette fois-ci la possibilité d'un transfert électronique interfeuillet. Ces phénomènes sont de plus sensibles à la position du niveau de Fermi dans les différents feuillets [54].

## 4.5 Conclusion

Ces travaux nous permettent d'introduire différentes questions qui sont l'objet des deuxième, troisième et quatrième partie de cette thèse.

**La question de la résistance interfeuillet** Continuons à discuter les résultats de Collins et al. La figure 4.6 montre des mesures de conductance en fonction de la tension de grille  $G(V_g)$ , à basse tension et à température ambiante, d'un nanotube multifeuillet de 9.5

nanomètres de diamètre dont les feuillets sont successivement enlevés. Avec trois feuillets en moins, la conductance varie avec la tension de grille alors que lorsque quatre feuillets sont retirés, elle reste constante. Ces différents comportements sont attribués à la nature semi-conductrice ou métallique du feuillet externe. Les auteurs remarquent cependant, avec ce nanotube, que pour  $n-3$  feuillets la conductance ne s'annule pas avec la tension de grille. De plus, lorsque la déplétion est maximum pour  $V_g = 10 V$  la conductance coïncide avec celle constante obtenue pour  $n - 4$  feuillets. Ceci montre qu'à température ambiante et à basse tension au moins deux feuillets participent au transport, en contradiction avec l'hypothèse souvent faite jusqu'à maintenant. Le nombre de feuillets participant au transport et la détermination de la résistance interfeuillet deviennent alors une question importante de la caractérisation du transport dans les nanotubes multifeuillets. Cette question est l'objet de la deuxième partie de cette thèse, où nous allons évaluer la conductance interfeuillet et donner une origine possible du transport entre les différents feuillets.

**L'étude du régime de saturation de courant** Dans le régime à haute tension, les sauts de courant observés caractérisent le courant de saturation dans chaque feuillet. Paradoxalement, ils sont tous du même ordre de grandeur de l'ordre de  $20 \mu A$ . En effet, on pourrait s'attendre à une différence de comportement dans le régime de saturation entre les feuillets métalliques et les feuillets semi-conducteurs. De plus, pour un nanotube multifeuillet de  $10 nm$  de diamètre le courant de saturation trouvé est de l'ordre de  $200 \mu A$ , c'est à dire 10 fois plus qu'un nanotube monofeuillet de  $1 nm$  de diamètre. En considérant que la densité de courant  $10^9 A/cm^2$  trouvée dans les nanotubes monofeuillets est vraie pour les feuillets de plus gros diamètre, le courant de saturation devrait être de  $2000 \mu A$ . Dans la troisième partie nous répondons précisément à ces questions. La capacité de transport d'un feuillet dans le régime haute tension est déterminée expérimentalement et modélisée en fonction de son diamètre mais aussi de la longueur entre les électrodes le contactant. Ce dernier paramètre n'avait pas été pris en compte dans ces premières expériences d'épluchage de nanotubes multifeuillets.

**Les nano-systèmes électromécaniques** Finalement, cette technique d'épluchage donne accès de façon tout à fait unique à une mécanique à l'échelle nanoscopique. Peu de moyens permettent d'exploiter et d'étudier la mécanique entre deux surfaces lisses à l'échelle atomique. En façonnant un nanotube de carbone multifeuillet, nous allons dans la dernière partie réaliser un nano-système électromécanique exploitant le faible frottement mécanique entre deux feuillets. Nous donnerons alors une première valeur expérimentale du frottement (statique) entre deux feuillets en rotation.

## Deuxième partie

# Conductance interfeuillet dans les nanotubes de carbone multifeuillets





Dans cette partie nous allons décrire les résultats expérimentaux concernant le transport électronique interfeuillelet dans les nanotubes de carbone multifeuillets. Ceux-ci reposent sur des mesures quatre points locales et non locales, qui donnent accès aux chemins suivis par le courant à travers les différents feuillets. Nous montrons en particulier que pour un nanotube contacté par deux électrodes séparées d'environ  $1 \mu m$ , il y a essentiellement deux feuillets qui participent au transport. En modélisant un nanotube multifeuillelet par une ligne de transmission résistive, nous pouvons évaluer la conductance interfeuillelet par unité de longueur : celle-ci est de l'ordre de  $(10k\Omega)^{-1}/\mu m$  (la conductance est déjà intégrée sur la circonférence). Le transport interfeuillelet est de type tunnel et la transmission est en bon accord avec une estimation basée sur le recouvrement des orbitales  $\pi$  entre deux feuillets voisins.



# Chapitre 5

## Premiers résultats concernant la résistance interfeuillelet

Nous avons vu dans la partie précédente que plusieurs expériences semblent montrer que seul le feuillelet externe (ou au plus les deux premiers feuillelets) participe au transport [15, 16]. Cette hypothèse est de plus justifiée par des travaux théoriques qui montrent que la transmission électronique entre les différents feuillelets est fortement atténuée par les règles de sélection sur les vecteurs d'onde et sur les énergies entre les états électroniques des différents feuillelets. Cependant, même ces travaux théoriques donnent aussi parfois des résultats contradictoires. Nous commençons dans ce chapitre par rappeler les arguments en faveur d'une conductance interfeuillelet nulle ou quasi-nulle. Nous introduisons pour cela le formalisme de Bardeen, qui est utilisé dans certains de ces travaux théoriques et que nous reprendrons lors de l'interprétation de nos résultats expérimentaux. Nous évoquons ensuite les diverses estimations de la conductance interfeuillelet.

### 5.1 Pourquoi la conductance interfeuillelet devrait-elle être nulle ?

#### 5.1.1 Conductance tunnel entre deux surfaces atomiques à travers un isolant

Nous redonnons ici les principales idées de la formule développée par Bardeen pour calculer la conductance entre deux électrodes, dont la description en terme de fonctions d'onde est connue [55, 2].

$$G = \frac{4\pi e}{\hbar} |M|^2 \nu_1 \nu_2$$

où  $\nu_1$  et  $\nu_2$  sont les densités d'état des deux électrodes et  $M$  est l'élément de matrice tunnel déterminé par le recouvrement des fonctions d'onde de surface des deux électrodes.

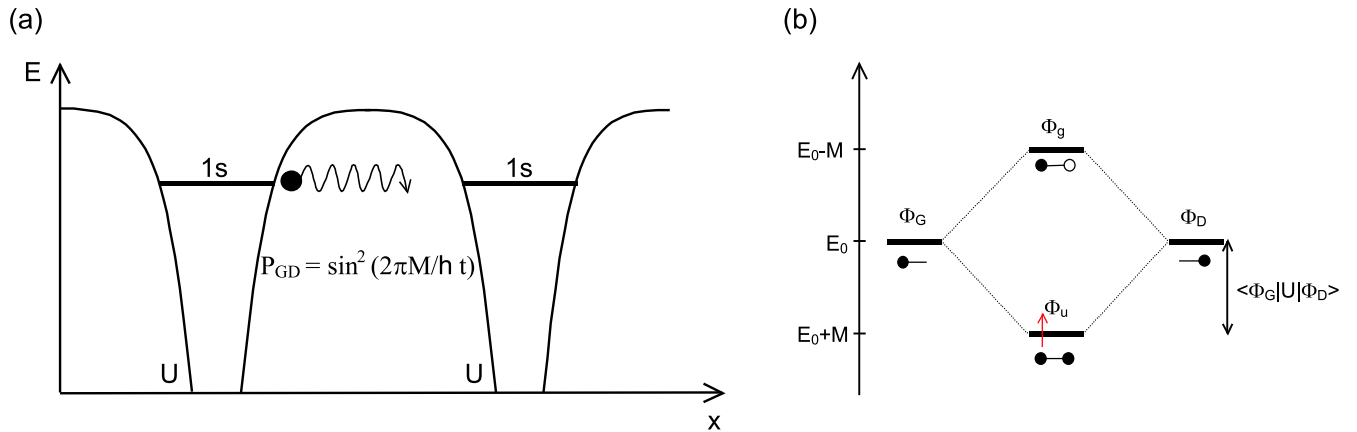


FIG. 5.1 – Exemple de la molécule de  $H_2^+$ . (a) Un électron placé initialement dans le potentiel de l'ion à gauche peut passer par effet tunnel vers l'ion de droite lorsque celui-ci est suffisamment rapproché. L'électron oscille alors entre les deux ions avec une fréquence  $M/h$  où  $M$  est l'intégrale de transfert  $\langle \phi_G | U | \phi_D \rangle$ . (b) L'intégrale de transfert  $M$  est aussi liée à l'énergie de liaison de la molécule.

Nous montrerons alors les résultats obtenus par Yoon et al. [52], qui ont appliqué ce formalisme aux différents feuillet d'un nanotube multifeuillet.

### Exemple de la molécule de $H_2^+$

Pour comprendre ce que représente  $M$  et son lien avec l'énergie de cohésion entre deux surfaces, nous commençons par l'exemple de la molécule  $H_2^+$ . Considérons deux ions  $H^+$ , un à droite et un à gauche, très éloignés. Les fonctions d'onde d'un électron se trouvant dans le potentiel de l'ion à droite ou à gauche, sont solutions de l'équation de Schrödinger dépendant du temps :

$$i\hbar \frac{\partial \phi_G(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U_G \right) \phi_G(\vec{r}, t)$$

$$i\hbar \frac{\partial \phi_D(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U_D \right) \phi_D(\vec{r}, t)$$

Nous définissons en fait  $U_G$  et  $U_D$ , les potentiels des deux sous-systèmes à gauche et à droite, de sorte que la somme des potentiels des deux systèmes individuels soit égal au potentiel du système combiné  $H_2^+$ . L'état fondamental n'est alors plus strictement celui de l'atome d'hydrogène (mais nous le noterons tout de même  $1s$ ). On peut écrire l'état fondamental des solutions sous la forme :

$$\phi_G(\vec{r}, t) = \varphi_G(\vec{r}) e^{-i \frac{E_0}{\hbar} t}$$

$$\phi_D(\vec{r}, t) = \varphi_D(\vec{r}) e^{-i \frac{E_0}{\hbar} t}$$

Choisissons de mettre initialement l'électron sur l'ion de gauche. En rapprochant suffisamment les deux protons à  $t=0$ , l'électron dans l'état  $1s$  sur l'ion de gauche va avoir une

certaine probabilité de passer par effet tunnel vers l'état  $1s$  sur l'ion de droite. L'équation de Schrödinger du système devient alors :

$$i\hbar \frac{\partial \phi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + U_G + U_D\right) \phi(\vec{r}, t)$$

Nous cherchons la fonction d'onde solution sous la forme d'une combinaison linéaire des fonctions d'onde précédentes :

$$\phi(\vec{r}, t) = a_G(t) \varphi_G(\vec{r}) e^{-i \frac{E_0}{\hbar} t} + a_D(t) \varphi_D(\vec{r}) e^{-i \frac{E_0}{\hbar} t}$$

En projetant sur les fonctions d'ondes  $\phi_G$  et  $\phi_D$  l'équation ci-dessus, et en négligeant le recouvrement entre  $\phi_G$  et  $\phi_D$ , on obtient :

$$i\hbar \frac{da_L(t)}{dt} = M a_R(t)$$

$$i\hbar \frac{da_R(t)}{dt} = M a_L(t)$$

avec

$$M = \int \varphi_G^* U_G \varphi_D d\tau = \int \varphi_D^* U_D \varphi_G d\tau$$

Avec les conditions initiales que nous avons fixées, on trouve alors :

$$\phi_1(\vec{r}, t) = \left[ \cos\left(\frac{M}{\hbar} t\right) \varphi_G(\vec{r}) + i \sin\left(\frac{M}{\hbar} t\right) \varphi_L(\vec{r}) \right] e^{-i \frac{E_0}{\hbar} t}$$

L'électron initialement mis sur le proton à gauche passe donc par effet tunnel vers le proton de droite et continue ensuite à osciller entre les deux protons à la fréquence  $|M|/\hbar$  avec une probabilité de transition  $P_{GD} = \sin^2\left(\frac{M}{\hbar} t\right)$ . On peut écrire de même la solution où l'électron a initialement été mis sur l'ion de droite :

$$\phi_2(\vec{r}, t) = \left[ \cos\left(\frac{M}{\hbar} t\right) \varphi_D(\vec{r}) + i \sin\left(\frac{M}{\hbar} t\right) \varphi_G(\vec{r}) \right] e^{-i \frac{E_0}{\hbar} t}$$

On peut retrouver facilement les états stationnaires de la molécule :

$$\phi_g(\vec{r}, t) = \phi_1 + \phi_2 = [\varphi_G(\vec{r}) + \varphi_D(\vec{r})] e^{-i \left(\frac{E_0 + M}{\hbar}\right) t}$$

$$\phi_u(\vec{r}, t) = \phi_1 - \phi_2 = [\varphi_G(\vec{r}) - \varphi_D(\vec{r})] e^{-i \left(\frac{E_0 - M}{\hbar}\right) t}$$

$M$  étant négatif, l'état liant de la molécule (correspondant à  $\phi_g$ ) a une énergie plus basse que lorsque les deux ions sont dissociés. L'intégrale de transfert  $M$  intervient donc directement dans l'énergie de liaison en s'ajoutant généralement à une énergie de Van der Waals [55].

En conclusion, nous avons illustré par cet exemple le rôle de  $M$  dans le transport tunnel et l'énergie de liaison entre deux atomes. Nous utiliserons dans la suite ce lien pour estimer la conductance interfeuillet.

## Cas général

De façon plus générale, on peut s'intéresser au cas de deux électrodes ou surfaces au départ très éloignées, l'une à gauche et l'autre à droite, ayant des potentiels de surface  $U_G$  et  $U_D$ , et dont on connaît les états stationnaires  $\phi_{Gn}$  et  $\phi_{Dn}$ . On met initialement un électron dans un état de l'électrode de gauche  $\phi_{G\mu}$ . A  $t = 0$ , on approche l'électrode de droite, ce qui revient à rajouter le potentiel de surface de l'électrode de droite dans l'équation de Schrödinger dépendant du temps. Il n'est pas toujours possible de la résoudre exactement comme dans le cas précédent. La probabilité de transfert de l'électron de l'état  $\phi_{G\mu}$  d'énergie  $E_\mu$  de l'électrode de gauche, vers un autre état  $\phi_{D\nu}$  d'énergie  $E_\nu$  de l'électrode de droite, peut cependant être calculée en traitant l'électrode de droite en perturbation. La règle d'or de Fermi nous donne alors la probabilité  $w_{\mu\nu}$  de transfert d'un électron par unité de temps entre ces deux états ( $\mu$  et  $\nu$  indiquent les états) :

$$w_{\mu\nu} = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_\mu)$$

avec de façon analogue à précédemment :

$$M_{\mu\nu} = \int \phi_{G\mu}^* U_G \phi_{D\nu} d\tau$$

La fonction  $\delta$  indique que les états initial et final ont la même énergie (transfert tunnel élastique). Notons finalement que  $M_{\mu\nu}$  peut se réécrire sous la forme [55] :

$$M_{\mu\nu} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\phi_{D\nu}^* \nabla \phi_{G\mu} - \phi_{G\mu} \nabla \phi_{D\nu}^*) dS$$

où  $\Sigma$  est une surface de séparation entre les deux électrodes.

## Courant et conductance

En tenant compte de la densité d'état des électrodes de droite ( $\nu_D$ ) et de gauche ( $\nu_G$ ), on en déduit l'expression du courant  $I$  en fonction de la différence de potentiel  $V$  (pour  $k_B T$  petit) :

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eV} \nu_G(E_F - eV + \epsilon) \nu_D(E_F + \epsilon) |M|^2 d\epsilon$$

On trouve alors l'expression de la conductance (pour  $eV$  petit) :

$$G = \frac{4\pi e^2}{\hbar} |M|^2 \nu_G \nu_D$$

### 5.1.2 Application à un nanotube multifeuillet infiniment long sans défaut

On peut ici se restreindre à la description d'un nanotube multifeuillet comportant deux feuillets, sans que cela gêne à la généralité des résultats. Les fonctions d'ondes de Bloch des

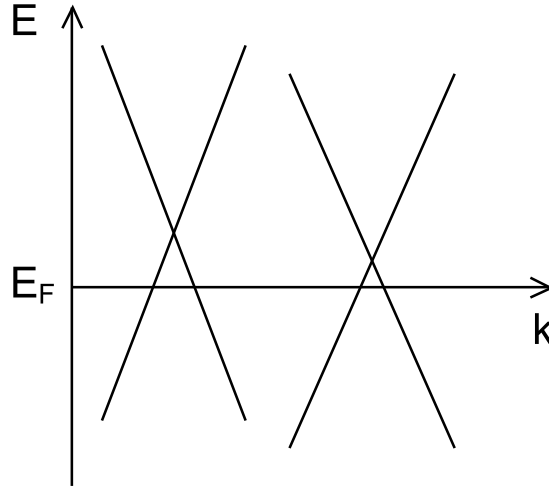


FIG. 5.2 – Structure de bande schématisée d'un nanotube multifeuillet avec deux feuillets. Les feuillets ayant un rayon différent, les sous-bandes croisées n'ont pas la même position. Pour un nanotube parfait infiniment long, les règles de conservations en énergie et vecteur d'onde rendent impossible la transmission interfeuille.

premier et deuxième feuillets peuvent être calculées par un modèle de liaisons fortes et sont notées  $\psi_1$  et  $\psi_2$ . Notons  $a_1$  et  $a_2$  les longueurs des mailles élémentaires 1D respectivement pour le premier et deuxième feuillet. La structure est alors soit commensurable ( $a_1/a_2$  est rationnel), soit incommensurable ( $a_1/a_2$  est irrationnel). La conductance entre les différents états au niveau de Fermi des deux feuillets est alors donné par :

$$G_{inter\ feuillet} = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{1\mu} - E_F) \delta(E_{2\nu} - E_F)$$

avec

$$M_{\mu\nu}(\vec{k}_{1\mu}, \vec{k}_{2\nu}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\psi_{2\nu}^* \nabla \psi_{1\mu} - \psi_{1\mu} \nabla \psi_{2\nu}^*) dS$$

Les fonctions  $\delta$  imposent une condition de conservation de l'énergie. Les règles de sélection sur les vecteurs d'onde sont données par  $M(\vec{k}_{ext}, \vec{k}_{int})$ .

### 5.1.3 Cas commensurable

Pour deux feuillets commensurables, les calculs [52] montrent que les vecteurs d'onde doivent aussi être conservés, ce qui est aussi une conséquence de la structure périodique longitudinale. A défaut de cela, les éléments de matrice de transfert tunnel sont nuls. Comme illustré dans la figure 5.2, ces deux conditions ne peuvent jamais être vérifiées. La conductance interfeuille est alors nulle.



### 5.1.4 Cas incommensurable

Les feuillets sont en fait généralement incommensurables. Il n'y a alors maintenant plus de structure périodique longitudinale. Mais les conclusions des calculs [52] sont presque identiques. Sauf si  $\vec{k}_{ext} = \vec{k}_{int}$  (ou encore certains cas particuliers), la somme sur l'ensemble des états  $\mu$  et  $\nu$  se moyenne et tend vers 0 avec la longueur du tube. Ces règles de sélection bloquent à nouveau la transmission interfeuillelet. Un modèle plus simple est donné en annexe pour illustrer ces résultats.

## 5.2 Diverses estimations de la conductance interfeuillelet

Comme première indication, on peut se référer pour la résistivité interfeuillelet à la résistivité entre couches dans le graphite. Les valeurs trouvées varient entre  $10^{-3}$  et  $10^{-5} \Omega m$  [56, 57, 58, 59] et dépendent fortement de la qualité du graphite étudié. Le rapport entre résistivité longitudinal et résistivité transverse  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$  est de l'ordre de  $10^3$ .

D'un point de vue théorique la résistance interfeuillelet a été étudiée par de nombreux groupes mais les estimations diffèrent énormément suivant les modèles [60, 61, 53, 52, 62, 63, 64, 65, 54]. Pour un nanotube parfait infiniment long, nous avons vu que les règles de conservation mènent à une conductance interfeuillelet nulle [52]. A l'opposé, des calculs numériques, toujours sur un nanotube parfait, montrent que la transmission interfeuillelet est grande pour des électrons injectés sous la forme de paquets d'onde localisés [53]. Ces calculs montrent, en fonction du temps, la répartition dans les différents feuillets d'un paquet d'onde se trouvant initialement sur le feuillelet externe. Le temps typique correspondant à un transfert de charge interfeuillelet est estimé. Avec une vitesse de Fermi  $v_F \sim 10^6 \text{ m s}^{-1}$ , la longueur typique pour qu'une charge injectée sur un feuillelet se propage sur le feuillelet voisin est alors ici de l'ordre de  $1 - 10 \text{ nm}$  [53]. La prise en compte de la longueur du tube [52] ou des défauts [54] change encore les résultats. En effet, en prenant en compte une longueur de nanotube finie  $L$ , les règles de sélection sur les vecteur d'onde ne deviennent plus aussi strictes[52]. Ceci est aussi illustré en annexe. Pour un nanotube de  $1 \mu m$  de long, les auteurs font alors un modèle plus simplifié pour donner une estimation de la conductance interfeuillelet en fonction de la longueur :  $G \approx \frac{2e^2}{h} \frac{a_1}{L} \approx 10^{-8} G_0$ . Dans ce modèle, la transmission interfeuillelet reste donc encore négligeable. Il faut noter finalement que l'hypothèse sur la position du niveau de Fermi dans les différents feuillets peut être à l'origine de la diversité des résultats et estimations théoriques [54].

D'un point de vue expérimental, nous avons vu dans la partie précédente que des expériences semblent montrer la possibilité d'un transport interfeuillelet [51, 66] mais aucune mesure de la résistance interfeuillelet n'a été réalisée.

## Chapitre 6

# Mesures quatre points locales et non locales : résultats expérimentaux

Nous nous intéressons ici à des mesures de type quatre points sur un nanotube multi-feuillet et en particulier à des résistances quatre points non locales. En effet, celles-ci sont non nulles et nous révèlent la présence d'une différence de potentiel en dehors de la zone où est injectée le courant. De telles mesures ont déjà été observées sur des nanotubes multifeuillets [66] et ont été attribuées à un transport électronique utilisant plusieurs feuillets, la conduction entre les différents feuillets se faisant autour de défauts ou au niveau des extrémités du nanotube. Nous montrons ici que les résistances quatre points non locales mesurées pour une même géométrie des électrodes sont sensiblement identiques d'un nanotube à un autre. Ces résistances décroissent de plus en plus de façon exponentielle avec la distance entre, la zone d'injection de courant et les électrodes sondant la différence de potentiel. D'autres variations exponentielles sont mises en évidence avec, par exemple, la distance entre électrodes d'injection ; ou encore pour une configuration de mesure quatre points classiques (locales). Les variations de résistance observées sont qualitativement en accord avec un modèle où les deux premiers feuillets sont considérés comme une ligne de transmission résistive. Nous regardons enfin la dépendance en température des résistance non locales.

### 6.1 Fabrication et montage expérimental

Les nanotubes multifeuillets utilisés pour l'étude qui suit ont été synthétisés par la méthode de décharge d'arc et purifiés avec précaution [67]. Après dispersion dans une solution de dichloroéthane, ils sont déposés sur des « wafers » de silicium ayant une couche d'oxyde de 500 nm. Des électrodes chrome/or sont fabriquées sur les nanotubes par lithographie électronique. Une cinquantaine de nanotubes ont ainsi été contactés par quatre à onze électrodes. Les mesures sont majoritairement faites dans un cryostat à Hélium 4.

La figure 6.1 donne le schéma de montage pour les mesures de type quatre points. La chute de potentiel  $\Delta V$  est mesurée dans la zone d'injection de courant définie par les

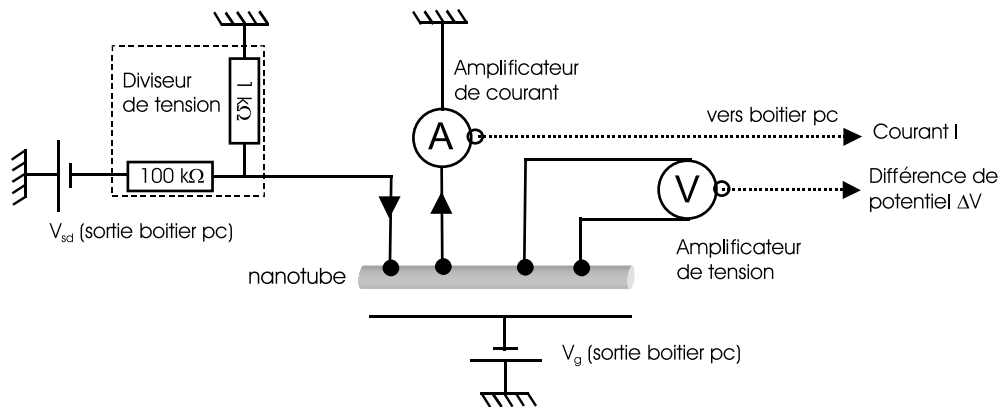


FIG. 6.1 – Schéma de montage pour une mesure de type quatre points non locale. La mesure de la différence de potentiel est faite en dehors de la zone d'injection de courant.

électrodes source-drain (mesure locale) ou en dehors (mesure non locale). Le boîtier relié à un ordinateur permet de générer les tensions source-drain  $V_{sd}$  et tensions de grille  $V_g$  ainsi que de faire l'acquisition des mesures du courant  $I$  et différence de potentiel  $\Delta V$  sortant des amplificateurs. Un programme sous Labview gère les données et permet de tracer les courbes  $\Delta V(I)$ . Dans le régime linéaire, il est alors possible de définir les résistances quatre points locales et non locales  $\Delta V/I$ . Les électrodes non utilisées contactant le nanotube sont laissées à un potentiel flottant.

## 6.2 Premières mesures et premières évidences de la conductance interfeuillelet

Nous nous sommes intéressés à la résistance non locale sur environ quarante nanotubes multifeuillets à basse tension et à température ambiante. Avec les conventions données dans la figure 6.2, les résistances mesurées  $R_{nonlocale} = \Delta V_{nonlocale}/I$  sont positives et remarquablement similaires. Pour des électrodes séparées de  $400 \text{ nm}$ , nous avons en effet  $R_{nonlocale} = 430 \pm 90 \Omega$ . Les électrodes étant en contact avec le feuillelet externe du nanotube multifeuillelet, la mesure d'une résistance quatre points non locale positive révèle la présence d'un courant  $J$  dans le feuillelet externe entre les électrodes sondant la chute de potentiel revenant vers la zone d'injection de courant. Ceci montre que le courant emprunte des chemins complexes, comme cela a pu être observé dans d'autres types de conducteurs anisotropes [68]. En particulier, un modèle considérant que le feuillelet externe participe seul au transport ne peut pas rendre compte de nos observations.

Il est donc naturel d'envisager, pour commencer, un modèle considérant que le courant emprunte les deux premiers feuillelets, comme illustré dans la figure 6.3. Ces feuillelets sont représentés par deux lignes sur lesquelles circulent les courants symbolisés par des flèches.

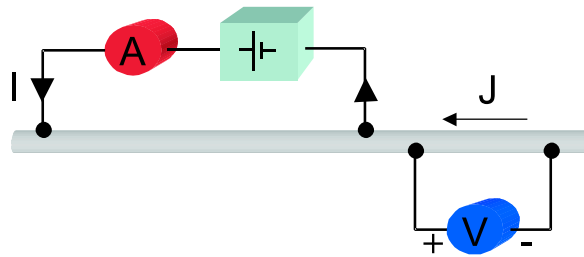


FIG. 6.2 – Mesure de résistance quatre points non locale. La mesure d'une différence de potentiel positive montre l'existence d'un courant  $J$  sur le feuillet externe en dehors de la zone d'injection.

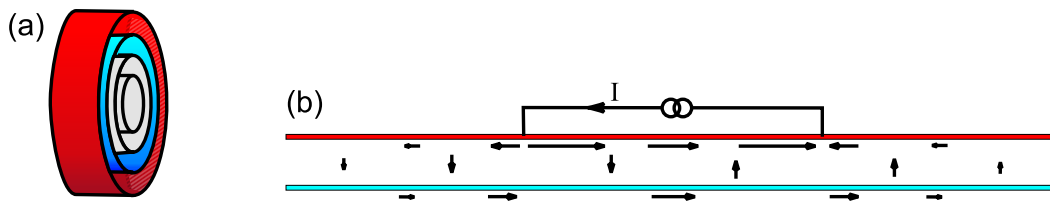


FIG. 6.3 – Premier modèle qualitatif avec deux feuillets. Les deux premiers feuillets d'un nanotube multifeuillet (a) sont représentés par des lignes de conduction (b). En supposant une conductance linéique non nulle entre les deux lignes, un courant peut circuler sur le feuillet externe en dehors de la zone d'injection.

En supposant une conductance interfeuille non nulle, une partie du courant  $I$  injecté initialement sur le feuillet externe peut alors descendre sur le deuxième feuillet. Ce courant sur le deuxième feuillet remonte ensuite vers l'électrode drain en rejoignant le premier feuillet. Ceci peut se faire aussi au-delà de cette électrode : le courant doit alors revenir sur le feuillet externe vers la zone d'injection. Ce modèle rend ainsi compte du courant  $J$  observé précédemment.

### 6.3 Dépendance en longueur des mesures quatre points

Pour avoir des données permettant de vérifier ce modèle, intéressons-nous aux dépendances en longueur des mesures quatre points. Il peut en effet être intéressant de voir comment changent les valeurs de résistance avec la distance entre les électrodes sondant le potentiel ; avec la distance entre les électrodes d'injection ; ou encore avec la longueur entre les deux systèmes d'électrodes. Pour cela, il est alors nécessaire de contacter le nanotube en de nombreux endroits. Pour les mesures que nous décrivons maintenant, onze électrodes ont été déposées sur un même nanotube multifeuillet.

### 6.3.1 Mesures non locales

Dans le graphe de la figure 6.4(a), nous regardons comment évolue la résistance non locale lorsque les électrodes sondant la différence de potentiel sont éloignées d'une longueur  $x$  de la zone d'injection.  $\Delta V_{nonlocal}/I$  décroît exponentiellement avec  $x$  en  $e^{-x/L_a}$  avec une longueur caractéristique d'atténuation  $L_a$  de  $0.94 \mu m$ . On remarque notamment que  $\Delta V_{nonlocal}$  s'annule loin de la zone d'injection à l'extrémité du tube, ce qui montre qu'il n'y a pas de courant à cet endroit. La conduction entre les différents feuillets ne se fait donc pas principalement par les extrémités du nanotube.

Pour les mesures de la figure 6.4(b), une électrode servant de référence est fixée à l'extrémité du tube, tandis que l'autre sonde le potentiel en dehors de la zone d'injection. Là encore,  $\Delta V_{nonlocal}/I$  décroît exponentiellement avec  $x$ . La longueur d'atténuation est similaire à celle trouvée précédemment et vaut  $0.92 \mu m$ .

Le troisième type de mesures, illustré dans la figure 6.4(c) fait maintenant varier la distance  $L$  entre les électrodes injectant le courant. La résistance non locale augmente avec  $L$ ; la dépendance spatiale suit une fonction de la forme  $(1 - e^{-x/L_a})$ . Là encore, la longueur d'atténuation trouvée  $L_a$  vaut  $0.94 \mu m$ . Cette dépendance spatiale se comprend bien qualitativement avec le modèle à deux feuillets : plus la distance entre les électrodes source et drain est grande, plus il y a de courant injecté dans le feuillet interne. Or, le courant sur le feuillet externe dans la région non locale vient uniquement du feuillet interne. Ainsi, en augmentant la taille de la zone d'injection, on augmente la différence de potentiel non locale. Supposons maintenant que les deux feuillets considérés ont une même résistivité linéique. En considérant les électrodes source et drain éloignées à l'infini, les charges au centre de la zone d'injection vont alors être transportées uniformément par les deux feuillets. Un même type de raisonnement peut aussi être fait en considérant de résistivités différentes entre les deux feuillets. Ceci est un premier argument pour expliquer la saturation observée. Tout cela va être détaillé dans la suite.

### 6.3.2 Mesures locales

Si en éloignant les électrodes d'injection de courant, le courant dans les feuillets internes augmente, on doit alors aussi pouvoir observer que le courant sur le feuillet externe diminue. C'est ce que nous montrent les résultats de la figure 6.5 obtenus sur le même nanotube que précédemment. La différence de potentiel est ici mesurée au centre de la zone d'injection, comme pour une mesure quatre points classique. On observe alors que  $\Delta V_{locale}$  décroît de façon exponentielle avec la longueur  $L$  entre les électrodes source-drain, avec une longueur d'atténuation de  $2 \mu m$ . La résistance quatre points classique est approximativement divisée par deux en augmentant de  $2 \mu m$  la distance entre électrodes source-drain. La longueur typique pour qu'approximativement la moitié des électrons injectés sur le feuillet externe rejoignent les feuillets internes est donc  $1 \mu m$  ( $2 \mu m$  est la distance sur laquelle les électrons quittent et retrouvent le feuillet externe). Nous trouvons donc à nouveau la

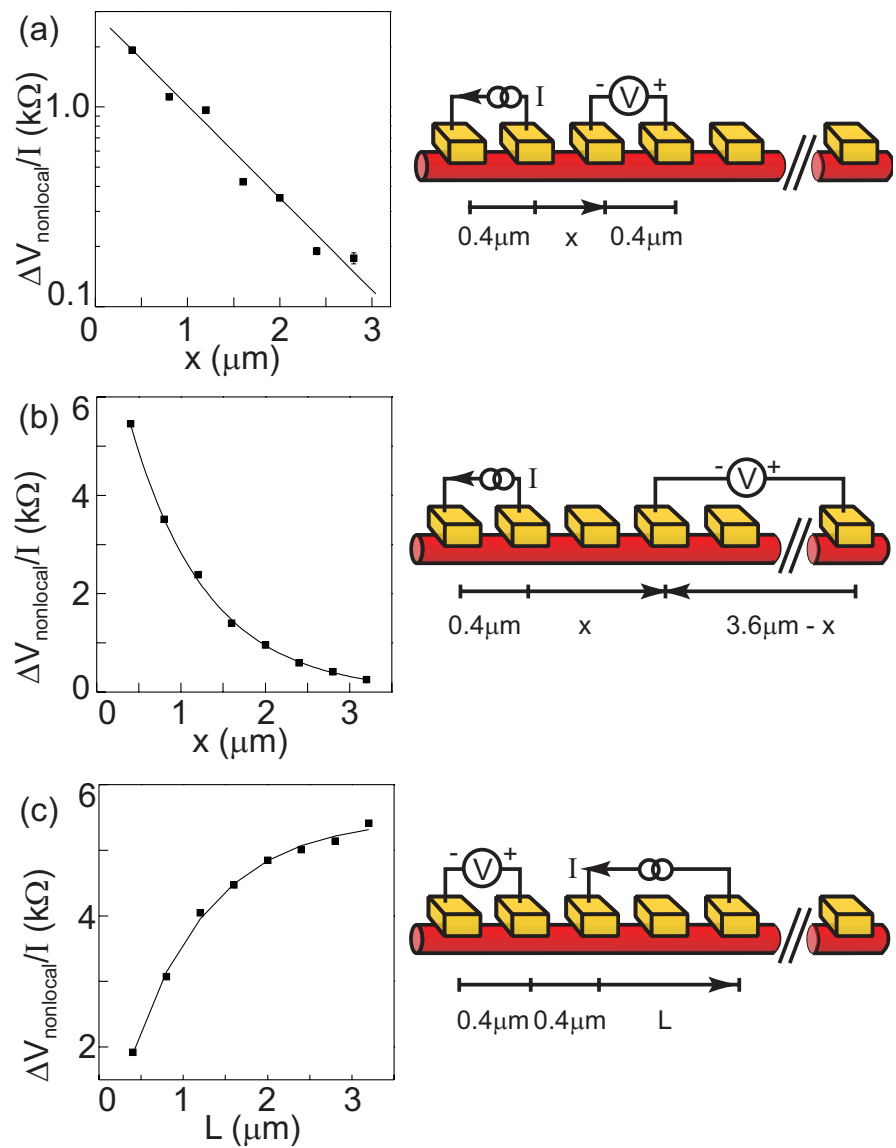


FIG. 6.4 – Mesures de résistance quatre points non locales sur un nanotube multifeuillet. Le nanotube a une longueur de  $5\mu\text{m}$  et un diamètre de  $17\text{nm}$  correspondant à une vingtaine de feuillets. Les mesures ont été faites dans le régime linéaire à une température de  $250\text{K}$ . (a)  $\Delta V_{\text{nonlocale}}$  en fonction de la distance entre les électrodes assurant l'injection de courant et celles sondant la chute de potentiel.  $\Delta V/I$  est tracé en échelle logarithmique. La ligne continue correspond à une longueur d'atténuation de  $0.94\mu\text{m}$  (b) Potentiel non local en fonction de la distance depuis la zone d'injection. L'électrode fixe à l'extrémité du tube sert de référence. La courbe continue correspond à une décroissance exponentielle avec une longueur d'atténuation de  $0.92\mu\text{m}$  (c)  $\Delta V_{\text{nonlocale}}$  en fonction de la distance entre les électrodes source et drain. La courbe continue est proportionnelle à  $(1 - e^{-x/L_a})$  avec  $L_a = 0.94\mu\text{m}$ .

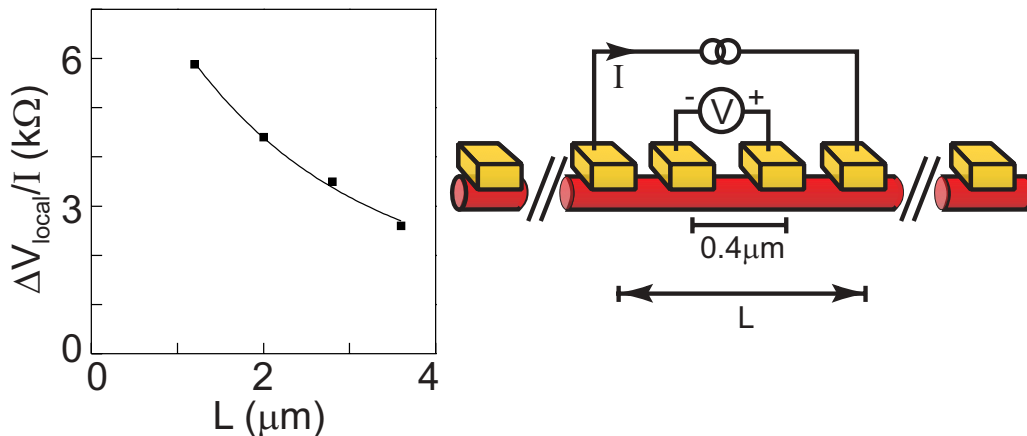


FIG. 6.5 – Mesures de résistance quatre points locales en fonction de la distance entre les électrodes injectant le courant.  $L$  est augmenté de façon symétrique en gardant pour centre les électrodes sondant le potentiel. La courbe continue a une variation exponentielle avec une longueur d'atténuation de  $2 \mu m$ .

distance caractéristique des expériences non locales précédentes.

## 6.4 Dépendance en température des mesures quatre points

La mesure d'une résistance quatre points non locale positive montre l'existence d'un transport électronique interfeuillet. Regardons si cette conductance interfeuillet persiste à basse température. Les mesures de la figure 6.6(a) montrent une faible variation de  $\Delta V_{nonlocale}/I$  en fonction de la température jusqu'à une température inférieure à  $10 K$ . Ceci suggère que le transport interfeuillet n'est pas activé thermiquement. A basse température,  $\Delta V_{nonlocale}/I$  dépend de la tension de grille comme illustré dans la figure 6.6(b) à  $1.4 K$  : ceci est attribué à un effet d'interférence ou de blocage de Coulomb. Nous constatons ici que la résistance non locale ne s'annule toujours pas. La transmission interfeuillet n'est donc pas bloquée à  $1.4 K$ . Les dépendances en longueur des mesures quatre points observées à  $250 K$  persistent de même à plus basse température (6.7).

## 6.5 Influence des électrodes sur les mesures

Nous vérifions ici que le transport interfeuillet n'est pas dû à un effet des électrodes. Il faut tout d'abord contrôler que l'observation de ces propriétés n'est pas due à une modification du nanotube multifeuillet par le procédé de fabrication des électrodes. Nous avons pour cela utilisé une autre configuration de mesure, où le nanotube est cette fois-ci déposé sur les électrodes. Il ne subit donc pas les traitements chimiques et irradiations électroniques nécessaires à la fabrication des contacts par lithographie. Nous avons obtenu dans cette nouvelle configuration des mesures tout à fait similaires à celles obtenues précédemment.

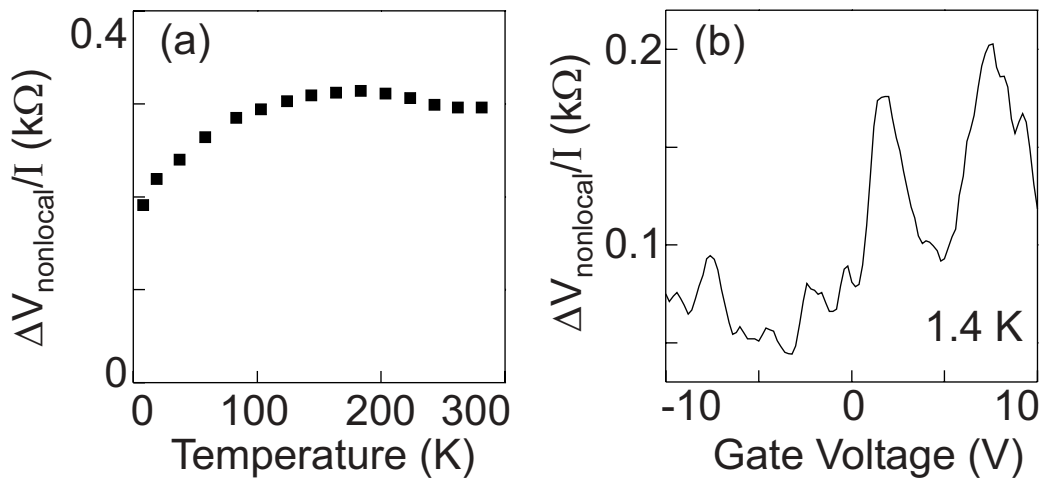


FIG. 6.6 – Résistance quatre points non locale à basse température. (a)  $\Delta V_{nonlocale}/I$  en fonction de la température entre 8 et 280K. Le nanotube multifeuillet a un diamètre de 7 nm et l'espacement entre électrodes est de 450 nm.  $\Delta V_{nonlocale}/I$  est moyennée sur la tension de grille. (b)  $\Delta V_{nonlocale}/I$  en fonction de la tension de grille.

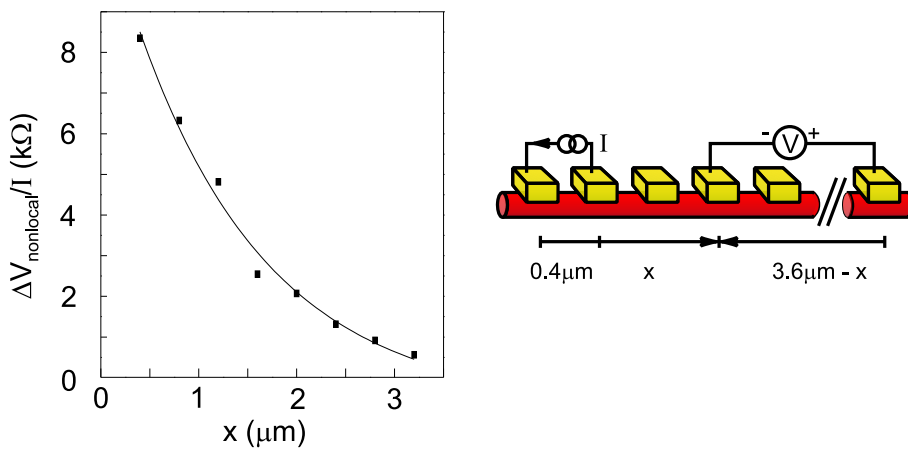


FIG. 6.7 – Potentiel non local en fonction de la distance depuis la zone d'injection à 50K. La courbe continue correspond à une décroissance exponentielle avec une longueur d'atténuation de 1.35  $\mu m$

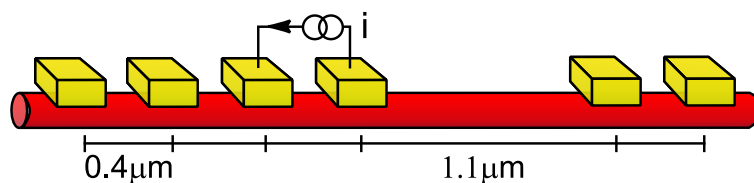


FIG. 6.8 – Echantillon de contrôle de l'influence des électrodes.



Le procédé de fabrication des contacts n'est donc pas à remettre en cause. Les électrodes pourraient ensuite par leur présence, sans endommager le tube, être à l'origine des effets de longueur observés. Les longueurs d'atténuation trouvées sont en effet du même ordre de grandeur que la séparation entre électrodes. Nous avons pour cela fabriqué des échantillons où six électrodes sont séparées de  $400\text{ nm}$  à l'exception des quatrième et cinquième séparées par  $1100\text{ nm}$  (figure 6.8). Le courant est injecté sur les deux électrodes au centre (troisième et quatrième). Nous trouvons à nouveau que  $\Delta V_{nonlocale}/I$  pour  $x = 400\text{ nm}$  est plus grande que celle pour  $x = 1100\text{ nm}$ , dans des proportions en accord avec les mesures faites sur les multifeuillets pour des électrodes toutes espacées de  $400\text{ nm}$ . Nous pouvons enfin vérifier que les mesures non locales ne dépendent pas d'une bonne ou mauvaise transmission au niveau des contacts. En effet, pour une même configuration de mesure, sur le nanotube de la figure 6.4 par exemple,  $\Delta V_{nonlocale}/I = 600\ \Omega$  pour des plus petites résistances de contact  $R_c \approx 5\text{ k}\Omega$  et  $\Delta V_{nonlocale}/I = 620\ \Omega$  pour les plus grandes  $R_c \approx 3\text{ M}\Omega$ . Les résistances de contact ont ici été grossièrement estimées en soustrayant les mesures de résistances quatre points aux mesures de résistance deux points. Nous avons donc bien vérifié que les dépendances spatiales observées sont intrinsèques aux nanotubes multifeuillets et non une conséquence des contacts.

# Chapitre 7

## Détermination expérimentale de la conductance interfeuillelet

Nous donnons dans ce chapitre un modèle permettant de reproduire les résultats décrits dans le chapitre précédent. Pour une longueur de l'ordre de  $1 \mu m$ , un nanotube multifeuillelet peut être décrit par une double ligne de transmission résistive faisant intervenir les résistivités linéiques des deux premiers feuillelets  $\rho_1$  et  $\rho_2$ , et la conductance linéique interfeuillelet  $g$ . Les données des mesures quatre points nous permettent alors de calculer ces trois paramètres et de montrer en particulier que la conductance interfeuillelet est de  $(10 k\Omega)^{-1}/\mu m$ . Nous montrons finalement que la transmission tunnel entre les orbitales  $\pi$  de feuillelets voisins permet de retrouver l'ordre de grandeur de la conductance interfeuillelet expérimentale.

### 7.1 Modélisation du transport interfeuillelet par une ligne de transmission résistive

#### 7.1.1 Combien de feuillelets participent au transport ?

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'un modèle de ligne de transmission résistive permet qualitativement de comprendre les variations spatiales des mesures quatre points. Avant de faire un modèle plus quantitatif, il faut se poser la question du nombre de feuillelets à considérer. Les résultats précédents ont montré que la longueur d'atténuation est de l'ordre de  $1 \mu m$  et que celle-ci représente la distance caractéristique que doit parcourir un électron pour quitter le feuillelet externe. On s'attend à ce que le même phénomène se produise aussi entre le deuxième et le troisième feuillelet. Ainsi, à cause de la dépendance exponentielle, et pour des nanotubes de quelques  $\mu m$ , on s'attend à ce que seule une petite partie du courant atteigne le troisième feuillelet.

## 7.1.2 Calculs du modèle de ligne résistive à deux feuillets

Nous considérons donc un modèle de ligne de transmission résistive à deux feuillets (figure 7.1(a)) dont un segment élémentaire est représenté dans la figure 7.1(b). L'origine de l'axe des positions est prise au niveau de l'électrode drain. Le nanotube est considéré comme infini. Par symétrie, les solutions ont la même forme à gauche et à droite de la zone d'injection. Le courant sortant de la zone d'injection sur le deuxième feuillet en  $x = 0$  est noté  $J$ . Par conservation du courant, ce courant  $J$  revient vers la zone d'injection sur le feuillet extérieur.

### Système d'équations différentielles de la ligne

A partir du segment élémentaire de ligne résistive nous obtenons le système d'équations différentielles :

$$V_1' = -\rho_1 i_1 \quad (1)$$

$$V_2' = -\rho_2 i_2 \quad (2)$$

$$i_1' + i_2' = 0 \quad (3)$$

$$V_1 - V_2 = -\frac{1}{g} i_1' \quad (4)$$

où  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $i_1$  et  $i_2$  sont les fonctions représentant respectivement les potentiels et courants sur les feuillets extérieur et intérieur.

### Solution en dehors de la zone d'injection ( $x > 0$ )

A partir de (3) nous avons :

$$i_1 + i_2 = 0$$

D'où avec (4), (1) et (2) :

$$i_1'' - \frac{1}{L_a^2} i_1 = 0$$

$$\text{avec } L_a = 1/\sqrt{g(\rho_1 + \rho_2)}$$

On en déduit alors, avec  $\lim_{x \rightarrow \infty} i_1(x) \neq \infty$ ,  $i_1(0^+) = -J$  et en posant  $V_1(0^+) = 0$ , les expressions des courants et potentiels sur les deux feuillets en dehors de la zone d'injection :

$$i_1(x) = -J \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right)$$

$$i_2(x) = J \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right)$$

$$V_1(x) = \rho_1 L_a J \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right)\right)$$

$$V_2(x) = \rho_1 L_a J \left(1 - \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right)\right) + \frac{J}{g L_a} \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right)$$

### Solution dans la zone d'injection ( $-L < x < 0$ )

A partir de (3) nous avons de même :

$$i_1 + i_2 = I,$$

Avec (4), (1) et (2) :

$$i_1'' - \frac{1}{L_a^2} i_1 = -g\rho_2 I$$

On a alors avec  $\lim_{x \rightarrow \infty} i_1(x) \neq \infty$ ,  $i_1(0^+) = I - J$ ,  $V_1(0^-) = 0$  et  $V_2(0^+) = V_2(0^-)$ , les expressions de  $J(L)$  et des courants et potentiels sur les deux feuillets dans la zone d'injection :

$$J(L) = \frac{\rho_1 I}{2(\rho_1 + \rho_2)} (1 - \exp(-\frac{L}{L_a}))$$

$$i_1(x) = \frac{\rho_1 I}{2(\rho_1 + \rho_2)} [\exp(-\frac{x+L}{L_a}) + \exp(\frac{x}{L_a})] + \frac{\rho_2 I}{\rho_1 + \rho_2}$$

$$i_2(x) = \frac{-\rho_1 I}{2(\rho_1 + \rho_2)} [\exp(-\frac{x+L}{L_a}) + \exp(\frac{x}{L_a})] + \frac{\rho_1 I}{\rho_1 + \rho_2}$$

$$V_1(x) = \frac{\rho_1^2 L_a I}{(\rho_1 + \rho_2)} \exp(\frac{-L/2}{L_a}) [\sinh(\frac{L/2}{L_a}) - \sinh(\frac{x+L/2}{L_a})] - \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} I x$$

$$V_2(x) = \frac{\rho_1 L_a I}{\rho_1 + \rho_2} \exp(\frac{-L/2}{L_a}) [\rho_2 \sinh(\frac{x+L/2}{L_a}) - \rho_1 \sinh(\frac{L/2}{L_a})] - \frac{\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} I x$$

### Illustration sur l'exemple d'un nanotube à deux feuillets

Regardons les résultats sur un exemple. Considérons une ligne résistive à deux feuillets avec  $\rho_1 = \rho_2 = 10 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$  et  $g = (10 \text{ k}\Omega)^{-1}/\mu\text{m}$ . La figure 7.2 montre la répartition du courant sur les premier et deuxième feuillets en pourcentage du courant injecté pour une longueur  $L = 1 \mu\text{m}$  entre les électrodes source-drain. Au centre de la zone d'injection, pour  $x = -0.5 \mu\text{m}$ , environ 25 % du courant  $I$  est descendu sur le second feuillet. Une partie de ce courant remonte finalement vers l'électrode drain de sorte qu'un peu moins de 20 % du courant reste sur le deuxième feuillet au-delà de la zone d'injection pour  $x > 0$ . Ce courant regagne ensuite le feuillet extérieur : il y crée un courant négatif retournant vers l'électrode drain. Les amplitudes des courants sur les deux feuillets diminuent exponentiellement et deviennent négligeable pour  $x$  de l'ordre de quelques micromètres. La figure 7.3 décrit le courant dans le deuxième feuillet au centre ( $x = -L/2$ ) et au bord ( $x = 0$ ) de la zone d'injection en fonction de la distance  $L$  entre électrodes drain-source. On voit que le courant injecté dans le deuxième feuillet sature avec  $L$ , comme observé précédemment dans les expériences.

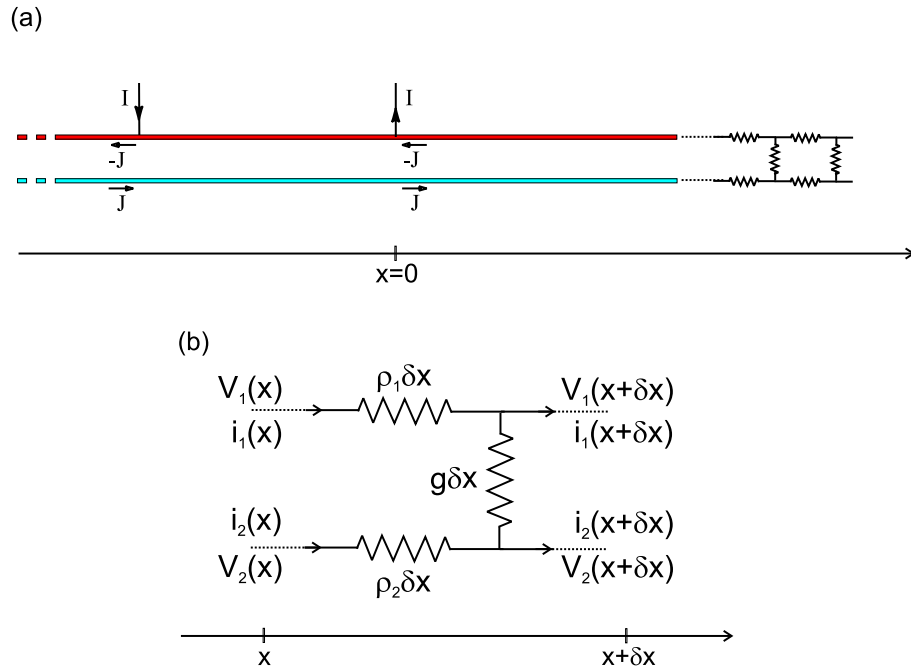


FIG. 7.1 – (a)Modèle de ligne de transmission résistive à deux feuillets. (b)Segment élémentaire d'une ligne de transmission résistive à deux feuillets. La ligne est définie par trois paramètres : les résistivités linéiques des deux feuillets  $\rho_1$  et  $\rho_2$ , et la conductance linéique interfeuillelet  $g$ .

### 7.1.3 Expressions des résistances locales et non locales

Afin d'interpréter directement les résultats expérimentaux, nous pouvons calculer les expressions des résistances locales et non locales en fonction de  $x, d$  et  $L$ .

$$\frac{\Delta V_{nonlocale}}{I} = \frac{g\rho_1^2 L_a^3}{2} \exp\left(-\frac{x}{L_a}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{d}{L_a}\right)\right] \left[1 - \exp\left(-\frac{L}{L_a}\right)\right]$$

$$\frac{\Delta V_{locale}}{I} = g\rho_1 L_a^3 \left[\frac{\rho_2 d}{L_a} + 2\rho_1 \operatorname{sh}\left(\frac{d}{2L_a}\right) \exp\left(-\frac{L}{L_a}\right)\right]$$

avec

$$L_a = 1/\sqrt{g(\rho_1 + \rho_2)}$$

L'expression de  $\Delta V_{nonlocale}/I$  redonne bien les variations exponentielles observées expérimentalement en fonction de  $x$  et  $L$  avec la même longueur caractéristique  $L_a$ . De même pour le calcul de  $\Delta V_{locale}/I$ , il prévoit bien une décroissance exponentielle avec  $L$  et un longueur caractéristique  $2L_a$  en accord avec les expériences. Le modèle de la ligne résistive à deux feuillets décrit donc bien les résultats expérimentaux. Il va donc être maintenant possible, à partir des courbes expérimentales, de remonter aux paramètres intrinsèques  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  et  $g$  du nanotube multifeuillelet étudié.

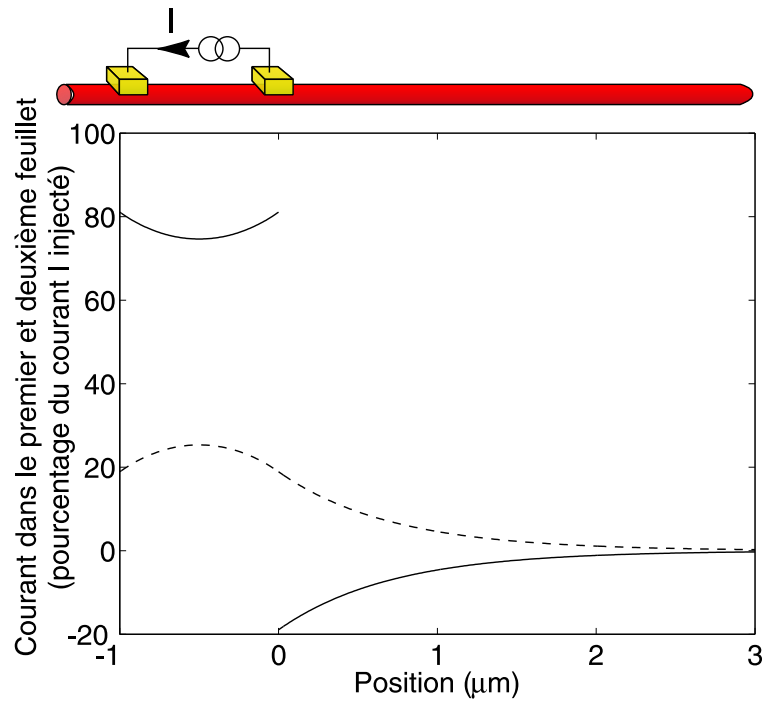


FIG. 7.2 – Courants dans les premier (ligne pleine) et deuxième feuillets (ligne en tirets) dans la zone d'injection ( $-L < x < 0$ ) et en dehors  $x > 0$  pour  $\rho_1 = \rho_2 = 10k\Omega/\mu\text{m}$  et  $g = (10k\Omega)^{-1}/\mu\text{m}$ .

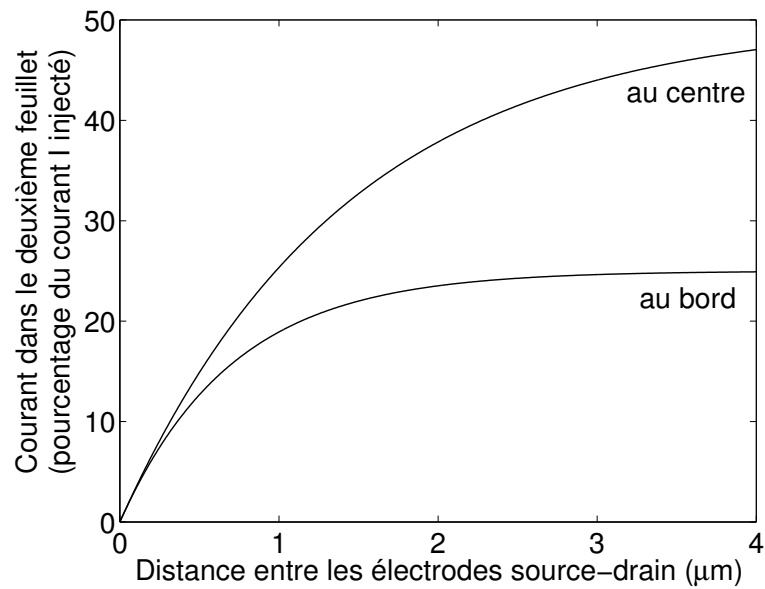


FIG. 7.3 – Courant dans le deuxième feuillet au centre ( $x = -L/2$ ) et au bord de la zone d'injection ( $x = 0$ ) en fonction de la distance entre électrodes source-drain.

## 7.2 Détermination de la conductance interfeuille

### 7.2.1 Méthode

Nous voulons déterminer les trois paramètres  $\rho_1$ ,  $\rho_2$  et  $g$ ; il faut donc au moins les données de trois mesures. Il y a d'une part la valeur de la longueur d'atténuation  $L_a(\rho_1, \rho_2, g)$  qui est facilement obtenue à partir des dépendances exponentielles des courbes expérimentales. A 250 K nous avons vu que  $L_a \approx 0.94 \mu m$  pour le nanotube dont les résultats ont été donnés dans la figure 6.4. Nous avons d'autre part facilement accès à plusieurs mesures de  $\Delta V_{nonlocale}/I(\rho_1, \rho_2, g)$  pour  $x = L = d = 0.4 \mu m$  et  $\Delta V_{locale}/I(\rho_1, \rho_2, g)$  pour  $d = L/3 = 0.4 \mu m$ . L'espacement entre électrodes est en effet de  $0.4 \mu m$ . Cependant ces mesures de  $\Delta V_{nonlocale}/I$  et  $\Delta V_{locale}/I$  ne sont en fait pas constantes pour différentes positions le long du tube. Ces variations sont attribuées soit à la présence d'inhomogénéités locales de la diffusion électronique, soit encore à l'imprécision sur  $x$ ,  $L$  et  $d$  due à la largeur finie de  $200 nm$  des électrodes. La transmission électronique n'est en effet probablement pas uniforme le long de l'interface nanotube/électrodes mais se produit sûrement préférentiellement en une ou plusieurs positions. Pour remédier à cela, nous avons moyenné ces mesures sur les huit ensembles de quatre électrodes séparées de  $0.4 \mu m$  que permettent les onze électrodes déposées. A 250 K, nous obtenons par exemple  $\Delta V_{nonlocale}/I = 780 \pm 170 \Omega$  et  $\Delta V_{locale}/I = 4.8 \pm 0.4 k\Omega$ . Nous trouvons alors  $\rho_1 \sim 22 k\Omega/\mu m$ ,  $\rho_2 \sim 1 k\Omega/\mu m$ , et  $g \sim (22 k\Omega)^{-1}/\mu m$ . Avec ces valeurs, et en supposant que la résistivité du troisième feuillet est égale à celle du deuxième ( $\rho_3 = \rho_2$ ), nous avons pu estimer, avec un modèle de ligne résistive à trois feuillets similaire à celui calculé pour deux feuillets, la contribution du troisième feuillet. Nous trouvons que celui-ci, pour une longueur entre électrodes plus petite que  $5 \mu m$ , participe pour moins de 10 % au transport du courant. Ceci conforte donc le modèle à deux feuillets utilisé.

### 7.2.2 Résultats

Nous avons fait cette même analyse sur huit nanotubes différents de diamètres compris entre 6 et 23 nanomètres et connectés par au moins 7 électrodes. Nous avons obtenu  $L_a = 0.4 - 1 \mu m$ ,  $\rho_1 = 6 - 25 k\Omega$ ,  $\rho_2 = 0.05 - 2 \rho_1$  et  $g = (3.7 - 20 k\Omega)^{-1}/\mu m$ . La valeur de la résistivité linéique du feuillet externe  $\rho_1$  est en bon accord les valeurs trouvées dans de précédents travaux [69]. Celle du feuillet interne reste très sensible aux variations de  $\Delta V_{nonlocale}/I$  et  $\Delta V_{locale}/I$ . Nous avons cependant remarqué que les valeurs trouvées pour  $\rho_2$  ont tendance à être plus faibles que celles de  $\rho_1$ . Ceci suggère que la diffusion est plus faible dans les feuillets internes que celle dans le feuillet externe. Il y a comme explication possible, le fait que les feuillets internes sont protégés par le feuillet externe. Ils sont ainsi, contrairement à ce dernier, moins sensibles à l'absorption de molécules, ou encore à la création de défauts dus aux traitements chimiques et à la manipulation des nanotubes. La valeur de la conductance interfeuille  $g \sim (10 k\Omega)^{-1}/\mu m$  est relativement grande si on la compare avec la plupart des prédictions théoriques[60, 61, 53, 52, 62, 63, 64, 65, 54]. Elle reste cependant 1000 fois plus faible que la plus faible des conductances expérimentales

transverses trouvées dans le graphite [56, 57, 58, 59]. En dépliant le nanotube multifeuillet, on trouve en effet que cette conductance correspond à une résistivité transverse de  $\sim 1 \Omega m$ . Ceci nous donne alors une anisotropie de résistivité  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$  de  $\sim 10^6$ . Ainsi, bien que la conductance interfeuillelet ne soit pas aussi faible que prévu, le transport dans les nanotubes multifeuillets reste extrêmement anisotrope.

## 7.3 Transport tunnel interfeuillelet

Cherchons maintenant à comprendre l'origine du transport interfeuillelet et les différences entre résultats théoriques et résultats expérimentaux. Nous avons vu que  $\Delta V_{nonlocale}/I$  varie peu avec la température, suggérant qu'il n'y a alors pas d'activation thermique dans le transport interfeuillelet. Cette faible variation avec la température évoque plutôt un transport de type tunnel. Nous analysons ici cette possibilité en essayant de tester la validité d'une conductance basée sur le transport tunnel des électrons entre les orbitales  $\pi$  des atomes de carbone appartenant à des feuilletts voisins.

### 7.3.1 Conductance tunnel interfeuillelet sans règles de sélection

Nous avons vu dans la première partie, sur l'exemple de la molécule de  $H_2^+$ , le lien entre l'intégrale de transfert  $M$  et l'énergie de liaison de la molécule. De façon plus générale, l'énergie de liaison entre deux atomes fait aussi intervenir une contribution des forces de Van der Waals [55].

Nous connaissons la formule qui relie  $M$  à la conductance entre deux surfaces, qui seront ici deux atomes de carbone. A partir de la conductance linéique  $g$  expérimentale nous pouvons alors donner une estimation de l'énergie de liaison  $C - C$  moyenne entre deux atomes de carbone de feuilletts voisins (ne tenant cependant pas compte de la partie Van der Waals).

Nous nous focalisons donc pour cela sur le recouvrement des orbitales  $\pi$  entre deux atomes de carbone de deux feuilletts voisins. Les deux sous-systèmes considérés ici sont donc les deux atomes séparés par une surface  $S = 2.6 \text{ \AA}^2$ . La conductance  $G_{atome}$  entre les deux atomes est donnée par :

$$G_{atome} = \frac{4\pi e^2}{\hbar} |M_{atome-atome}|^2 \nu_{atome}^2$$

Pour un mode, le nombre d'états par unité de surface et unité d'énergie, pour un feuillet de longueur  $l$  et de rayon  $r$  est :

$$\nu_{feuillelet, 1mode} = \frac{dn}{dk} \frac{dk}{dE} \frac{1}{(2\pi r)l} = \frac{2}{\hbar v_F} \frac{1}{2\pi r}$$



Nous avons vu que le nombre de modes dus au dopage était de l'ordre de  $N = 10 - 30$  modes [44]. On a alors :

$$\nu_{\text{feuille}} = \frac{2N}{\hbar v_F} \frac{1}{2\pi r}$$

En se ramenant à un atome, la densité d'état est :

$$\nu_{\text{atome}} = \frac{2N}{\hbar v_F} \frac{S}{2\pi r}$$

Le lien entre  $g$ , la conductance interfeuille linéique, et  $G_{\text{atome}}$  est donné par :

$$g = G_{\text{atome}} \frac{2\pi r}{S}$$

En prenant  $v_F = 10^6 \text{ m s}^{-1}$ ,  $N = 15$  et  $g = (10 \text{ k}\Omega)^{-1}/\mu\text{m}$ , nous trouvons alors une énergie de liaison (ne tenant pas compte des forces de Van der Waals) de l'ordre de  $10 \text{ meV}$ .

Cette énergie est à comparer avec l'énergie de cohésion entre feuilles de graphène dans le graphite, qui a été estimée théoriquement à  $\sim 25 \text{ meV/atome}$  [70, 71] et mesurée à environ  $\sim 35 \text{ meV/atome}$  [72]. Elle est bien du même ordre de grandeur et ne s'oppose pas à un mécanisme de transport de type tunnel entre feuillets voisins.

### 7.3.2 Comparaison avec les résultats théoriques

Cette estimation reste cependant très grossière. Nous ne tenons en effet pas compte de l'incommensurabilité des différents feuillets et de la conservation des vecteurs d'onde qui ont pour effet de réduire la conductance interfeuille. Il est possible que le désordre, la longueur finie du tube ou encore les déformations locales rendent moins strictes ces règles de sélection. Un calcul de la conductance interfeuille incluant tous ces paramètres reste encore pour l'instant un problème difficile.

## 7.4 Conclusion et perspectives

En conclusion de cette partie, les mesures de type quatre points constituent une première méthode qui nous permet, dans le régime linéaire basse tension, de venir sonder le courant dans les feuillets internes. Nous avons mis en évidence que pour un nanotube contacté par des électrodes distantes de  $\sim 1\mu\text{m}$ , le courant utilise au plus les deux premiers feuillets. Un modèle de ligne résistive à deux feuillets donne alors accès à la première mesure expérimentale de la conductance interfeuille  $g \sim (10 \text{ k}\Omega)^{-1}/\mu\text{m}$ . Celle-ci ne dépend pas de la température et reste en accord avec un modèle de transport de type tunnel entre les orbitales  $\pi$  de feuillets voisins. Cette valeur est plus grande que celle prévue par

certaines travaux théoriques basés sur une incommensurabilité parfaite entre deux feuillets. La présence de défauts ou encore la longueur finie du tube sont peut-être à l'origine de règles de sélections moins strictes que celles calculées sur la base d'une incommensurabilité parfaite, et pourraient alors être expliquer cette différence. Cependant, et en dépit des 3.4 Å séparant deux feuillets, le transport dans les nanotubes de carbone multifeuillets reste très anisotrope, avec une anisotropie de résistivité  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$  de l'ordre de  $10^6$ .

En perspective de ce travail, il faudrait faire une même étude en étudiant spécifiquement l'influence de la grille (du niveau de Fermi) sur la conductance et le transfert électronique interfeuille [54]. Il pourrait être de plus très intéressant de faire une étude similaire sur des nanotubes à deux parois. Ceci permettrait d'étudier l'influence du diamètre et des chiralités (feuillelet métallique, feuillelet semi-conducteur) sur le transport interfeuille. La forte anisotropie de résistivité pourrait alors aussi être utilisée pour essayer de réaliser un transistor à effet de champ où un feuillelet sert de grille à un autre feuillelet semi-conducteur. Une autre idée possible, serait de regarder les effets des interactions coulombiennes entre feuillets sur les propriétés de transport [73].



## Troisième partie

# Courant de saturation dans les nanotubes de carbone multifeuillets



Dans la partie précédente nous avons étudié des propriétés de transport des nanotubes multifeuillets dans le régime linéaire basse tension. Comme seuls les deux premiers feuillets participent à la conduction dans ce régime, pour des nanotubes d'un micron de long, des mesures de type quatre points ont été suffisantes pour sonder les feuillets internes et le transport interfeuille. Nous nous attachons maintenant aux propriétés de transport à haute tension. Dans ce régime de saturation, presque tous les feuillets transportent du courant [51, 50]. Nous déterminons ici directement la capacité de transport de chacun d'entre eux, en fonction de leur diamètre  $D$ , et de la longueur  $L$  entre les électrodes drain-source. Pour cela, une nouvelle méthode permettant d'enlever un à un les différents feuillets est utilisée. Nous montrons alors que le courant traversant un feuillet augmente avec son diamètre et la diminution de la longueur entre électrodes. Cette dépendance géométrique met en évidence l'existence d'une transmission tunnel Zener entre sous-bandes, qui vient s'ajouter au processus de diffusion électrons-phonons déjà mis en évidence dans les nanotubes monofeuillets. Un modèle simple prenant en compte ces deux effets permet de reproduire, sans paramètres ajustables, les courbes donnant le courant de saturation d'un nanotube multifeuille en fonction de son diamètre.



# Chapitre 8

## Courant de saturation dans les nanotubes monofeuillets métalliques

Avant de donner les résultats de l'étude du courant de saturation dans les nanotubes multifeuillets, nous allons illustrer les rôles des phonons dans le régime à haute tension, avec les résultats de Yao et al. [41], sur les nanotubes monofeuillets métalliques. Ces résultats mettent en évidence, côté transport, ce que nous avons déjà évoqué côté optique, avec les travaux de Maultzsch et al. [40] sur les branches de dispersion des phonons dans le graphène, à savoir le fort couplage électron-phonon en certains points de symétrie.

### 8.1 Processus de diffusion électron-phonon dans les nanotubes de carbone

Nous introduisons ce chapitre en présentant la diffusion électrons-phonons dans les nanotubes de carbone. De façon générale, en traitant en perturbation au premier ordre la variation de potentiel  $\delta V_\alpha$  due à un mode phonon particulier noté  $\alpha$ , les fonctions d'onde électronique sont modifiées par :

$$|\psi_n\rangle = |\psi_n^0\rangle + \sum_{n' \neq n} |\psi_{n'}^0\rangle \frac{\langle \psi_{n'}^0 | \delta V_\alpha | \psi_n^0 \rangle}{E_n^0 - E_{n'}^0}$$

où 0 indice les états propres de l'Hamiltonien non perturbé.

Le terme de couplage électron-phonon est donc représenté par des termes de la forme :

$$\langle \psi_f^0 | \delta V_\alpha | \psi_i^0 \rangle$$

En notant  $k_i$  et  $k_f$  les vecteurs d'ondes de l'état initial  $i$  et final  $f$ , le couplage est effectif si le vecteur d'onde du phonon  $\alpha$  est  $q = k_f - k_i$ . La conservation d'énergie impose de plus  $E_f = E_i \pm \hbar\Omega_q$  suivant si le phonon est émis ou absorbé par les électrons.



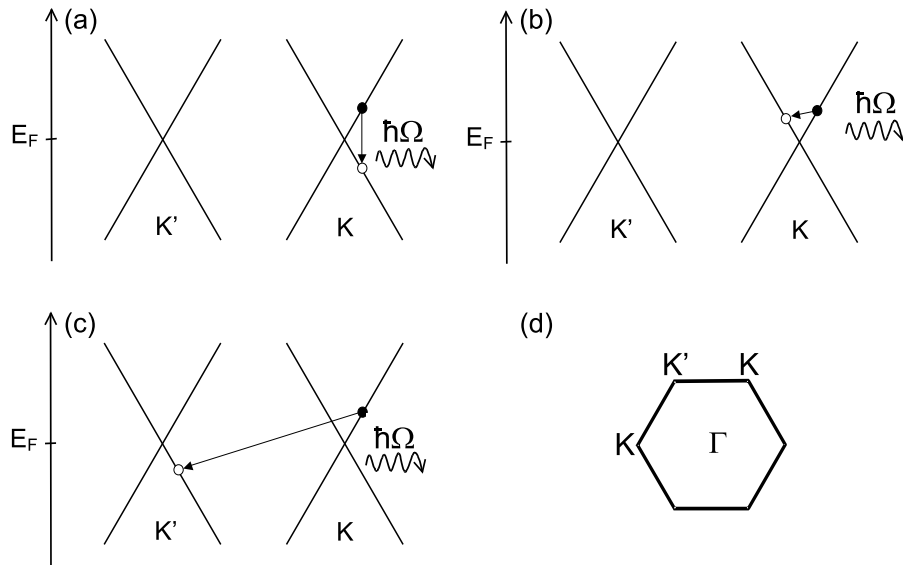


FIG. 8.1 – Exemples de diffusion électron-phonon dans un nanotube métallique. (a) Emission d'un phonon optique de petit vecteur d'onde  $q \simeq \Gamma$ . (b) Emission d'un phonon acoustique de petit vecteur d'onde  $q \simeq \Gamma$ . (c) Emission d'un phonon optique de vecteur d'onde  $q \simeq K$ . (d) Première zone de Brillouin du graphène. Plusieurs points  $K$  équivalents sont représentés.

La figure 8.1 illustre différentes interactions électron-phonon possibles à partir des deux sous-bandes croisées en  $K$  et  $K'$  d'un nanotube métallique. Les états électroniques impliqués dans ces processus se trouvent au voisinage du niveau de Fermi en  $K$  et  $K'$ . Si les états initial et final se trouvent au voisinage du point  $K$ , comme illustré ici avec l'exemple d'un phonon optique (figure 8.1(a)), ou d'un phonon acoustique (figure 8.1(b)), le vecteur d'onde  $q$  du mode de phonon mis en jeu est alors petit. En se référant à la dispersion des phonons trouvés dans le graphène (figure 1.10), il s'agit des phonons du point de symétrie  $q \simeq \Gamma$ . La deuxième possibilité est que l'état final se trouve au voisinage de  $K'$  (exemple de la figure 8.1(c) pour un phonon optique). On parle de phonon de bordure de zone pour le phonon mis en jeu. Son vecteur d'onde correspond à  $K\vec{K}'$ , c'est à dire au point de symétrie  $q \simeq K$ . En conclusion, les phonons se couplant aux états électroniques doivent avoir un vecteur d'onde au niveau des points de symétrie  $\Gamma$  ou  $K$ .

Comme le but de ce chapitre est de s'intéresser au rôle des phonons dans les propriétés de transport à haute tension, nous nous restreignons aux interactions électron-phonon avec des phonons optiques (haute énergie) aux points  $\Gamma$  et  $K$ . Bien qu'ayant tous la symétrie nécessaire, certains modes ont un couplage particulièrement efficace. Les phonons dont les déplacements atomiques entraînent une plus grande modification de l'intégrale de transfert entre atomes, interagissent plus fortement avec les états électroniques. Au final, calculs [42, 74] et résultats expérimentaux [40] montrent qu'il s'agit des phonons optiques  $\Gamma - E_{2g}$  et  $K - A'_1$  (figure 1.10) d'énergie respective  $\sim 200$  et  $\sim 160$  meV.

## 8.2 Rôle des phonons dans la saturation de courant des nanotubes monofeuillets

Nous savons qu'idéalement la résistance attendue pour un nanotube métallique dans le régime linéaire est de  $6.5 \text{ k}\Omega$ . Celle-ci correspond aux deux modes assurés par les sous-bandes linéaires croisées se rencontrant au niveau de Fermi. Il est possible d'avoir dans ce régime des libres parcours moyens de l'ordre de  $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ . La question se pose alors de savoir si ces propriétés de transport balistiques ou quasi-balistiques sont conservées à plus haute tension, ou si des mécanismes de diffusion se mettent en place.

Yao et al. ont pour cela contacté des nanotubes métalliques et fait des mesures de  $I(V)$  bien au-delà du régime linéaire avec des tensions source-drain allant jusqu'à  $5V$ . Un exemple typique de courbes obtenues est représenté dans la figure 8.2. De façon générale, une saturation du courant de l'ordre de  $20 - 25 \text{ }\mu\text{A}$  est observée à haute tension. Il y a donc une augmentation de la résistance  $R$  avec la tension  $V$ . La figure insérée montre que cette augmentation suit un comportement linéaire de la forme :

$$R = R_C + V/I_0$$

avec pour cet exemple  $R_C \sim 40 \text{ k}\Omega$  et  $I_0 \sim 25 \text{ }\mu\text{A}$

Comme  $\lim_{V \rightarrow \infty} I = I_0$  avec cette expression de  $V$ ,  $I_0$  représente le courant de saturation.  $R_C$  correspond à la résistance de contact alors que la résistance propre intrinsèque  $R_{propre}$  varie en  $V/I_0$ . En première approximation  $R_{propre} \propto (1 - T)/T$  avec  $T \propto l_m/(l_m + L)$  on a donc  $l_m \propto 1/V$ . Il y a, autrement dit, un mécanisme de diffusion qui se met en place avec un libre parcours moyen inversement proportionnel à la tension.

Nous venons de voir que les interactions électron-phonon sont particulièrement fortes pour les modes de phonons optiques  $\Gamma - E_{2g}$  et  $K - A'_1$ . Le comportement linéaire de  $R(V)$  et le courant de saturation  $I_0 \sim 25 \text{ }\mu\text{A}$  s'explique très bien en considérant une diffusion de type électrons-phonons. En supposant que les interactions électron-phonon sont suffisamment fortes pour pouvoir faire l'hypothèse que, dès qu'un électron a l'énergie suffisante il est retrodiffusé en émettant un phonon optique, le courant de saturation en régime stationnaire obtenu à partir de la formule de Landauer est alors (figure 8.3) :

$$I_{sat} = \frac{4e}{h} \hbar\Omega = 25 \text{ }\mu\text{A}$$

pour des phonons optiques d'énergie  $\hbar\Omega = 160 \text{ meV}$  donc plutôt de type  $K - A'_1$

On retrouve bien  $I_{sat} \sim I_0$ . Le libre parcours moyen peut de plus être estimé à partir de la distance nécessaire  $l_{ph}$  que doit parcourir un électron pour acquérir l'énergie  $\hbar\Omega$ . Avec  $E = V/L$  le champ électrique, on a :

$$l_{ph}eE = \hbar\Omega$$

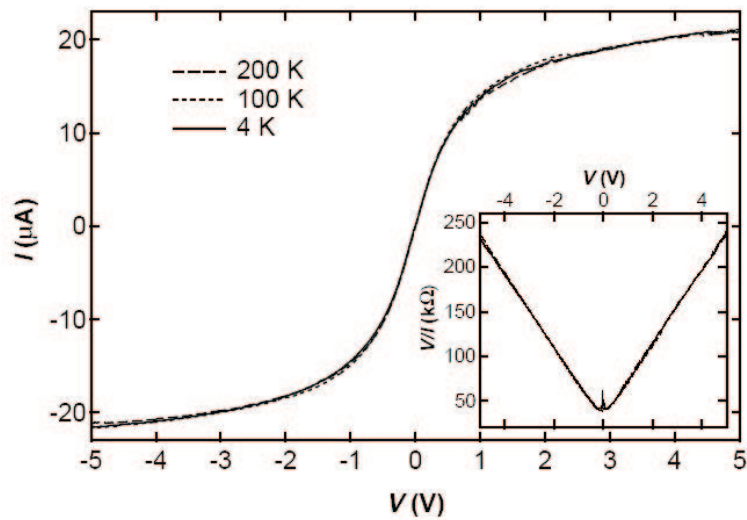


FIG. 8.2 – Courant en fonction  $I$  de la tension  $V$  pour un nanotube métallique monofeuillet. L'espace entre électrodes est de  $1 \mu\text{m}$ . La figure insérée montre la variation linéaire de la résistance en fonction de la tension.

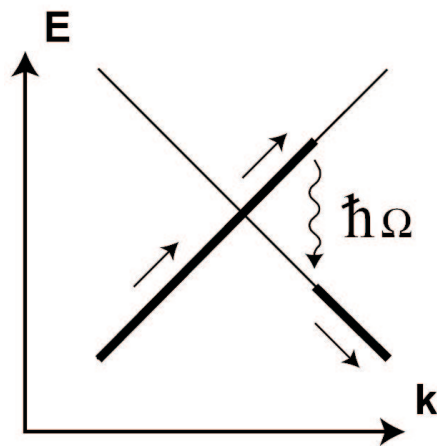


FIG. 8.3 – Illustration du processus d'émission d'un phonon. Lorsque l'électron acquiert l'énergie  $\hbar\Omega$ , il est rétrodiffusé. Le courant de saturation  $I$  est donc estimé en utilisant la formule de Landauer avec  $eV \sim \hbar\Omega$ .

$$l_{ph} = L \frac{\hbar\Omega}{eV}$$

Le libre parcours moyen donné par  $l_{ph}$  est bien inversement proportionnel à  $V$ .  $l_{ph}$  est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [41, 75].

En conclusion, l'effet de la diffusion électron-phonon sur les propriétés de transport des sous-bandes croisées à haute tension peut être synthétisé en définissant une transmission électron-phonon  $T_{ph}$ . En supposant  $l_{ph} \ll L$ , et pour  $V \sim 3.5 V$  :

$$T_{ph} = \frac{l_{ph}}{L} = \frac{\hbar\Omega}{eV} \approx 0.05$$

$I$  est alors donné par la formule de Landauer :

$$I = \frac{4e^2}{h} T_{ph} V$$

### 8.3 Application : interconnexions à base de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone monofeuillets métalliques peuvent transporter un courant de  $\sim 25 \mu A$ . En considérant qu'ils ont une épaisseur de  $\sim 3 \text{ \AA}$ . Ceci conduit à une capacité de transport de courant record de l'ordre de  $10^9 A/cm^2$ . Celle-ci est 100 fois supérieure à celle du cuivre. On peut comprendre cela par la solidité de la structure assurée par les liaisons  $\sigma$  entre atomes de carbone. L'industrie électronique s'intéresse donc aux nanotubes de carbone pour réaliser des interconnexions [76, 77, 78, 79]. Le but est de pouvoir faire passer entre différentes couches de composants, un maximum de courant en utilisant le moins d'espace possible. L'une d'entre elle, Infineon, étudie plusieurs stratégies. Il peut, d'une part, être intéressant de mettre les nanotubes en faisceaux (figure 8.4(a)) afin d'augmenter la section de l'interconnexion à base de nanotubes. Une autre solution est, d'autre part, d'utiliser des nanotubes de carbone multifeuillets (figure 8.4(b)).

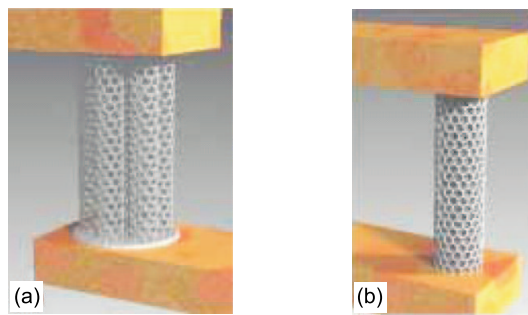


FIG. 8.4 – Différentes stratégies étudiées par Infineon pour réaliser des interconnexions à base de nanotubes, (a) en utilisant des faisceaux ou (b) des nanotubes multifeuillets.

## Chapitre 9

# Courant de saturation dans les multifeuillets : résultats expérimentaux

Le but des expériences menées dans ce chapitre est de pouvoir faire avec les nanotubes multifeuillets une étude similaire à celle qui a été faite avec les nanotubes monofeuillets métalliques dans le régime de saturation à haute tension. On sait qu'un nanotube monofeuillet d'environ  $1\text{ nm}$  de diamètre supporte un courant de  $25\ \mu\text{A}$ , ce qui correspond à une densité de courant de  $10^9\ \text{A}/\text{cm}^2$ . Une des questions qui se pose est de savoir comment ce courant de saturation augmente avec le diamètre du nanotube ou du feuillet. Cette question est essentielle pour comprendre les propriétés des nanotubes multifeuillets à haute tension. Une première réponse a été donnée par les travaux de Collins et al. [51, 50] que nous avons commentés dans la première partie. Ces travaux concluent notamment que la plupart des feuillets participent au courant à haute tension, et que le courant de saturation de chaque feuillet est identique de l'ordre de  $10 - 20\ \mu\text{A}$ . Ces mesures ont été faites sur des nanotubes de petit diamètre contactés par des électrodes espacées de  $200\ \text{nm}$ . Nous montrons dans cette partie que le courant de saturation d'un feuillet peut en fait varier entre  $10$  et  $60\ \mu\text{A}$ . Pour une séparation courte entre électrodes ( $200\ \text{nm}$ ), ce courant augmente avec le diamètre du tube. Pour une séparation plus longue ( $1000\ \text{nm}$ ), la dépendance avec le diamètre est beaucoup plus difficile à observer.

### 9.1 Technique d'épluchage des nanotubes de carbone multifeuillets

Pour faire cette étude nous avons utilisé une technique similaire à celle de Collins et al. [51, 50] permettant d'évaporer les feuillets les uns après les autres. De même que précédemment, les nanotubes ont ici été synthétisés par décharge d'arc électrique, purifiés [67] et contactés avec des électrodes chrome/or par lithographie électronique. Les études à haute tension peuvent parfois dégrader le contact nanotube-électrode : des électrodes plus larges de  $300 - 400\ \text{nm}$  donnent une meilleure stabilité. Les mesures se font à l'air et à température ambiante. Le montage utilisé est un montage de type deux points. Le programme

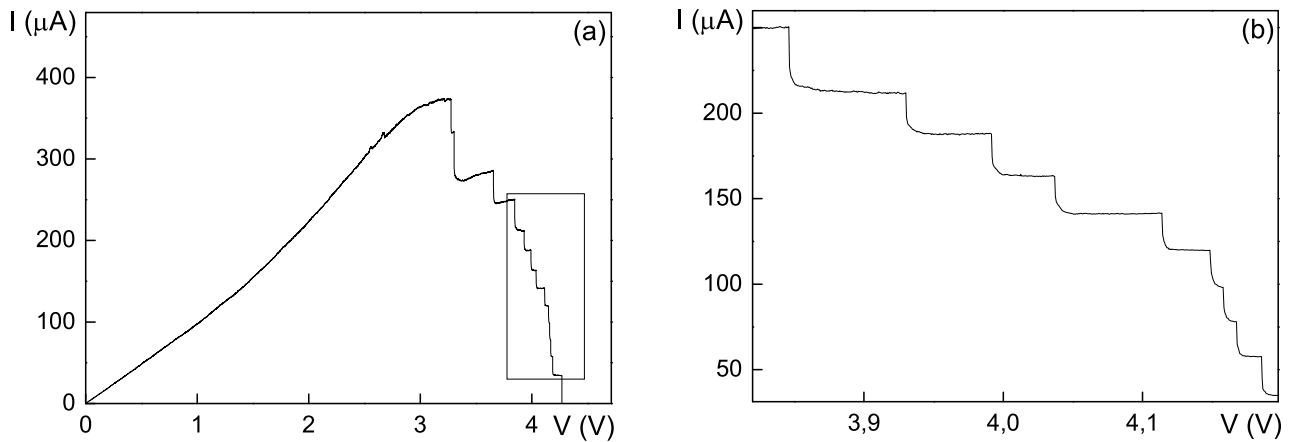


FIG. 9.1 – Destruction d’un nanotube multifeuillet en augmentant la tension source-drain jusqu’à 4.5 V. (a) Le courant sature vers  $380 \mu A$  avant de redescendre par une dizaine de sauts de courant. (b) Zoom sur la partie encadrée. Ces sauts se font de manière brutale et sont de l’ordre de quelques dizaines de microampères.

écrit sous Labview contrôlant  $V_{source-drain}$  et mesurant le courant  $I$  nous permet d’acquérir des points  $I(V)$  toutes les  $\sim 10ms$ .

La figure 9.1 donne un exemple de courbe  $I(V)$  correspondant à l’épluchage d’un nanotube de carbone multifeuillet. Avec l’augmentation de la tension source-drain entre 0 et 4.5 V, le courant croît d’abord linéairement puis sature un peu après 3 V pour redescendre en une série de sauts de courant. Ces sauts correspondent aux évaporations successives des feuillets, en privilégiant toujours le feuillet le plus externe en contact avec l’air [50]. Les images AFM de la figure 9.2 montrent un nanotube avant et après épluchage, où le diamètre mesuré du nanotube est passé de 12 à 3 nm. Elles montrent que l’évaporation se fait de manière uniforme le long du tube sauf au bord des électrodes. La destruction des tout derniers feuillets se fait apparemment différemment, car ils ne sont pas évaporés. Celle-ci doit se produire localement, en une zone trop petite pour être observée par AFM.

Le programme sous Labview, servant à faire les courbes  $I(V)$ , a été modifié pour pouvoir détecter ces sauts de courant. Lorsque l’écart entre deux mesures successives du courant est plus grand qu’une valeur choisie initialement ( $1 - 10 \mu A$ ), la tension source-drain est rapidement remise à zéro en un temps de  $\sim 100 ms$ . Il est alors possible d’arrêter après avoir évaporé un seul feuillet. La figure 9.3 montre l’évaporation contrôlée de trois feuillets successifs. Les courbes  $I(V)$  obtenues correspondent au nanotube multifeuillet initial, avec  $N$  feuillets, puis avec  $N - 1$  feuillets,  $N - 2$  feuillets etc... Les feuillets étant espacés de  $3.4 \text{ \AA}$ , chaque évaporation d’un feuillet diminue le diamètre de  $0.68 nm$ . Connaissant le diamètre initial du nanotube multifeuillet, cette technique permet donc de contrôler et de

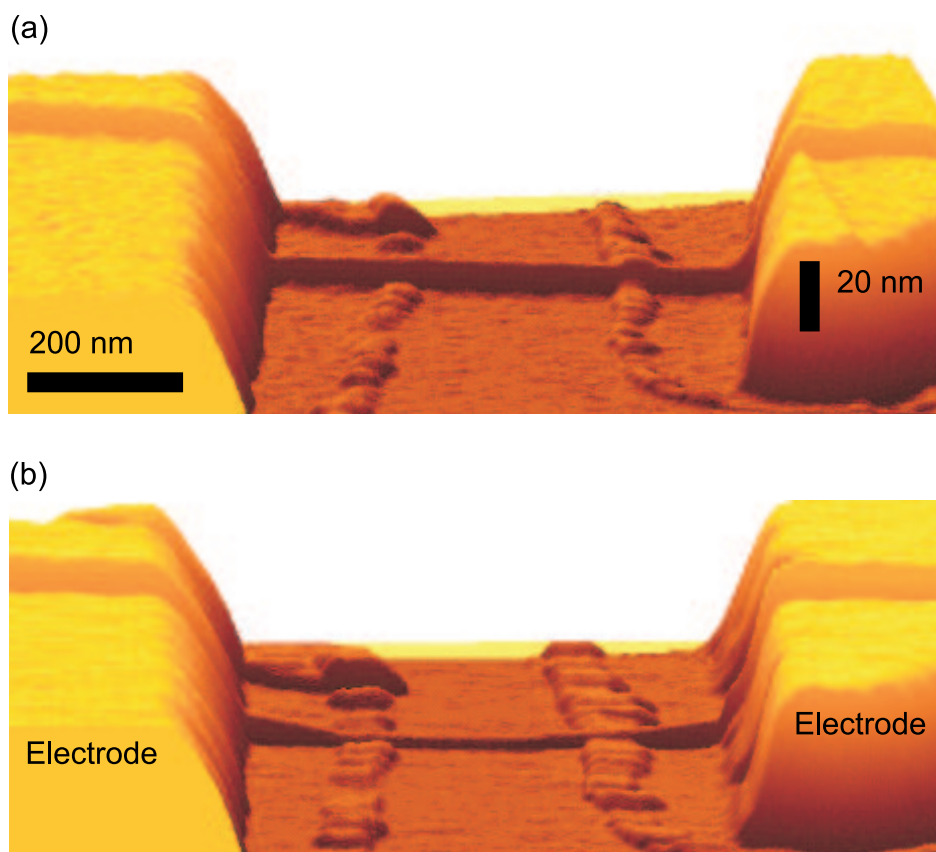


FIG. 9.2 – Images AFM (a) avant et (b) après la technique d'épluchage. Le diamètre du tube est réduit de 12 à 3 nm. Des résidus de résist pour la lithographie suivent le bord des électrodes.



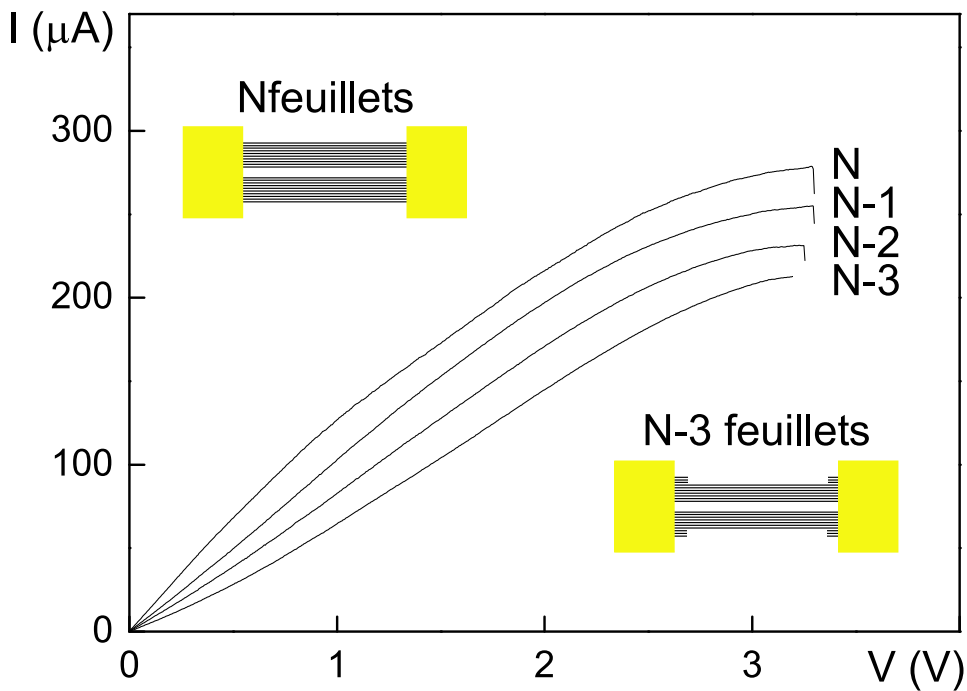


FIG. 9.3 – Evaporation d'un nombre contrôlé de feuillets. Après chaque évaporation d'un feuillet, on obtient une nouvelle courbe  $I(V)$  correspondant à un nanotube dont le diamètre a été diminué de  $0.68 \text{ nm}$ .

connaître le diamètre du nanotube après épluchage.

## 9.2 Saturation en courant d'un nanotube multifeuillet en fonction de $L$ et $d$

Pour l'étude du régime haute tension des nanotubes multifeuillets, nous avons contacté un même nanotube par une série d'électrodes espacées de différentes longueurs comprises entre  $200$  et  $1200 \text{ nm}$ . Le diamètre initial du nanotube mesuré par AFM est de  $15 \text{ nm}$ . Ce diamètre étant uniforme le long du tube, il en est de même pour le nombre de feuillets qui le constituent. La figure 9.4(a)-(c) montre le résultat de la technique d'épluchage feuillet par feuillet, pour les différentes parties de ce nanotube. Ces résultats nous permettent d'avoir toutes les informations nécessaires pour étudier le courant de saturation dans un nanotube multifeuillet, en fonction de son diamètre  $d$ , et de la longueur  $L$  entre électrodes.

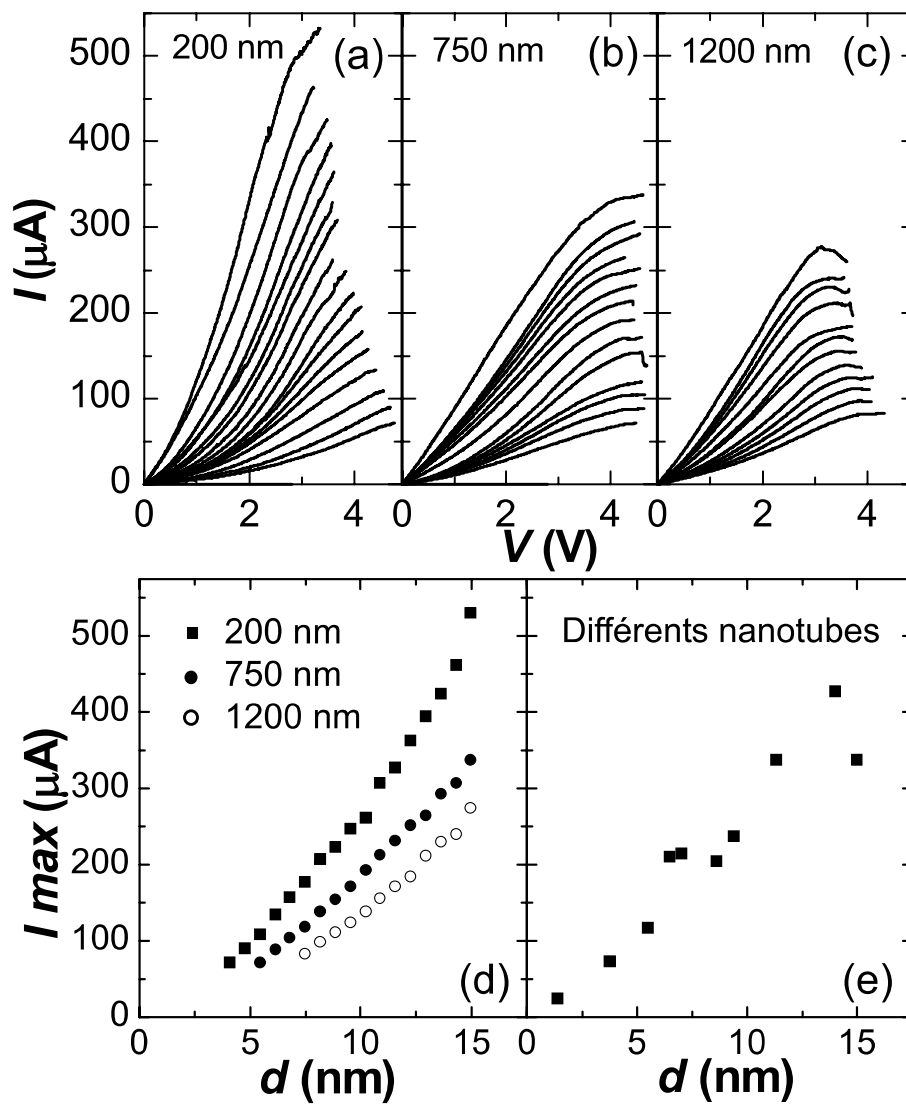


FIG. 9.4 – (a)-(c) Caractéristiques  $I(V)$  à haute tension pour un même nanotube multifeuillet de 15 nm de diamètre pour différentes longueurs  $L$ . Chaque courbe  $I(V)$  correspond à la perte d'un feuillet. La deuxième courbe  $I(V)$  dans (b) et la cinquième dans (c) n'ont pas pu être enregistrée. (d)  $I_{max}$  en fonction de  $d$  à partir des courbes (a)-(c). (e)  $I_{max}$  en fonction du diamètre pour différents nanotubes multifeuillets.

### 9.2.1 Courant de saturation du nanotube initial

Intéressons-nous déjà aux caractéristiques  $I(V)$  du nanotube initial (pas encore épluché), données par les premières courbes  $I(V)$ . Il apparaît clairement que le courant atteint à haute tension est plus grand pour la section la plus courte, correspondant à une distance de 200 nm entre électrodes. Remarquons cependant que ce courant, de l'ordre de 1/2 mA, est plus faible que l'estimation pouvant être faite à partir de la densité de courant trouvée dans les nanotubes monofeuillets ( $10^9$  A/cm<sup>2</sup>). Le courant de saturation d'un nanotube monofeuillet de 1.4 nm de diamètre étant de 25 μA, on devrait trouver un courant 100 fois plus important lorsque le diamètre est multiplié par 10. Nous reviendrons sur ce problème dans la suite.

Pour mieux comprendre tout cela, analysons le courant transporté par les différents feuillets constituant le nanotube.

### 9.2.2 Nombre de feuillets participant au transport

Nous avons vu dans la partie précédente qu'un nanotube multifeuillet peut être modélisé par une ligne de transmission résistive. Dans le régime de saturation de courant, une majorité des feuillets transporte le courant en parallèle. En comparant les courbes  $I(V)$  successives, on obtient donc des informations sur le courant transporté par le feuillet qui vient d'être épluché. Ces informations se trouvent directement dans les sauts de courant entre les différentes courbes  $I(V)$ .

Pour ce nanotube de 15 nm de diamètre, on s'attend à ce qu'il soit constitué de  $\sim 19$  feuillets. Le nombre de sauts de courant est cependant plus petit et dépend de la longueur  $L$  entre électrodes. Ce nombre passe de 17 à 13 quand  $L$  augmente de 200 nm à 1200 nm. Ceci suggère que certains feuillets ne participent pas au courant, notamment pour les sections les plus longues. Pour analyser cela, regardons la figure 9.4(d) où le courant maximum pour chaque courbe  $I(V)$  est tracé en fonction du diamètre  $d$  du nanotube multifeuillet. Ce diamètre est estimé en enlevant au diamètre initial (15 nm) deux fois la distance interfeuillet  $2 \times 3.4 \text{ \AA} = 0.68 \text{ nm}$  pour chaque feuillet enlevé. Cette estimation du diamètre a été vérifiée sur d'autres échantillons par des mesures AFM. La figure 9.4(d) montre que  $I_{max}(d)$  s'arrête brutalement pour les petits diamètres. Le dernier saut est plus large et correspond à la cassure de plusieurs feuillets. L'extrapolation des courbes pour les petits diamètres devrait passer par 25 μA pour  $d = 1.4 \text{ nm}$  (saturation d'un feuillet monoparois). Ceci n'est pas le cas et nous trouvons des valeurs de  $I$  négatives pour  $d = 1.4 \text{ nm}$ . Il y a donc des feuillets de petit diamètre qui ne participent pas au transport.

### 9.2.3 Capacité de transport d'un feuillet en fonction de L et d

Nous remarquons aussi que les sauts de courant, pour les longueurs les plus courtes, sont de plus grande amplitude. Les moyennes de ces sauts sont respectivement de 28.7, 19.1 et 17.4 μA pour les longueurs de 200, 750 et 1200 nm. La figure 9.4(d) montre de plus une déviation du courant par rapport au comportement linéaire du courant de saturation

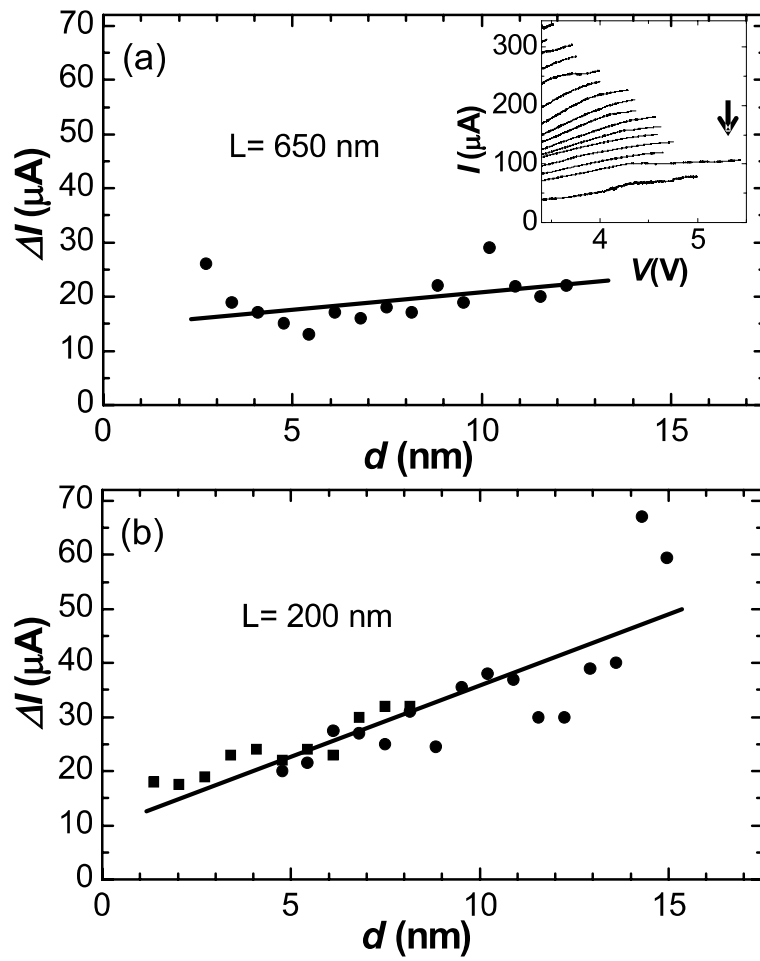


FIG. 9.5 – Sauts du courant  $I$  à haute tension en fonction de  $d$  pour des longueurs de (a) 650nm et (b) 200nm.

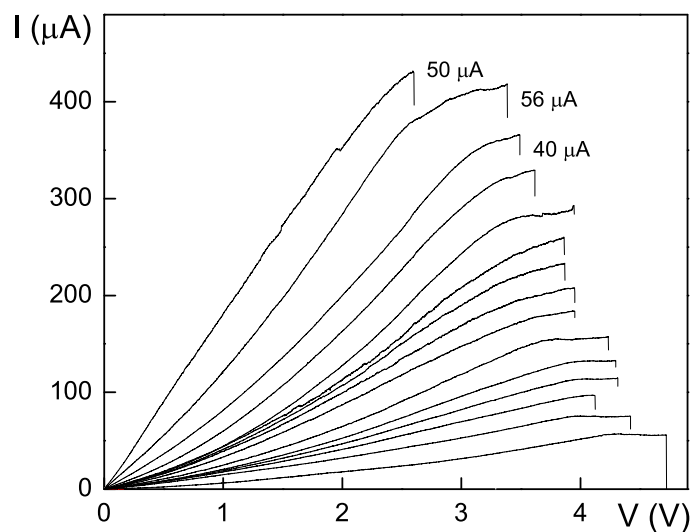


FIG. 9.6 – Autres exemples de sauts de courant entre 40 et 60  $\mu A$ .

en fonction du diamètre du nanotube multifeuillet. Cette déviation se voit mieux pour la longueur de 200  $nm$ . Elle montre que les feuillets de plus gros diamètre contribuent plus au courant  $I$ . Une autre façon de présenter ce résultat est de tracer les sauts de courant  $\Delta I$  en fonction du diamètre, ce qui est fait dans la figure 9.5 en incluant des données venant d'autres nanotubes. Les deux courbes montrent que les  $\Delta I$  augmentent avec le diamètre. La pente est cependant plus faible et difficile à observer pour la longueur  $L = 650 nm$ .

Notons que l'estimation des sauts de courant reste une opération délicate. Comme le montre l'insert de la figure 9.5 (a), la tension à laquelle le feuillet est évaporé peut augmenter de façon irrégulière et les courbes  $I(V)$  ne sont pas toujours lisses. Nous avons au-dessus défini  $\Delta I$ , comme la différence de courant à la tension  $V_0$  correspondant à la tension maximum enregistrée entre les deux courbes  $I(V)$  successives. Nous aurions pu aussi prendre le maximum des différences ou la différence des maximums. De toute façon, l'observation de l'accroissement de  $\Delta I$  avec  $d$  ne dépend pas du choix qui est fait pour l'estimer.

On pourrait enfin penser que les premiers sauts de courant de  $\sim 60 \mu A$  sont le résultat de l'évaporation simultanée de deux feuillets. D'autres mesures montrent cependant de tels résultats, et des sauts intermédiaires de 40 et 50  $\mu A$  sont observés sur d'autres échantillons (figure 9.6).

### 9.3 Premières conclusions et questions

En conclusion de ces résultats expérimentaux, la technique d'évaporation des feuillets permet de mettre en évidence que, concernant le transport des nanotubes multifeuillets à haute tension :

- une majorité de feuillets participent à la conduction
- le nombre de feuillets de petit diamètre transportant peu ou pas de courant augmente avec la longueur  $L$  entre électrodes
- la capacité de transport en courant d'un feuillet augmente avec le diamètre, surtout si la longueur entre électrodes est courte

Il est cependant étonnant, d'une part, que le courant transporté par les différents feuillets que l'on retrouve dans les différents sauts soit toujours du même ordre de grandeur, et ne dépende pas de la nature métallique ou semi-conductrice du feuillet. Autrement dit, les feuillets semi-conducteurs transportent autant de courant que les feuillets métalliques, notamment pour les grands diamètres. Nous savons, d'autre part, que le courant de saturation d'un nanotube monofeuillet métallique de  $1.4 \text{ nm}$  est de  $25 \mu\text{A}$ . En considérant la densité de courant correspondante de  $10^9 \text{ A/cm}^2$ , on pourrait s'attendre à ce que le courant de saturation d'un nanotube multifeuillet  $I$  varie en  $d^2$  avec son diamètre. De façon plus détaillée, en augmentant le diamètre d'un nanotube multifeuillet, on augmente linéairement le nombre de feuillets constituant le nanotube, mais on augmente aussi linéairement le nombre de sous-bandes qui devraient participer au transport. En effet l'espacement entre les sous-bandes varie comme l'inverse de la circonférence du tube ( $\sim 1/d$ ). Ainsi, pour un nanotube de  $15 \text{ nm}$  de diamètre le courant de saturation devrait être de  $2500 \mu\text{A}$ . Or, pour  $L = 1200 \text{ nm}$  par exemple, nous trouvons un comportement linéaire de  $I$  avec  $d$ , et un courant de saturation de  $250 \mu\text{A}$ .

Il y a donc en conclusion, d'une part, un effet qui permet aux feuillets semi-conducteurs de transporter du courant et, d'autre part, un effet qui empêche les sous-bandes supplémentaires de participer au courant. C'est ce que nous détaillons dans le prochain chapitre.



# Chapitre 10

## Transmission entre sous-bandes par effet tunnel Zener

### 10.1 Effet tunnel Zener

#### 10.1.1 Participation de nouvelles sous-bandes à haute tension

Nous savons que la structure de bandes d'un nanotube ou feuillet métallique est constituée de deux sous-bandes croisées, et de plusieurs sous-bandes non croisées se trouvant symétriquement au-dessus et en-dessous du niveau Fermi lorsque le tube n'est pas dopé. La différence énergétique  $\Delta E_{NC}$  entre les premières sous-bandes non croisées varie en  $1/d$ . Il en est de même pour l'espacement entre les différentes sous-bandes. Nous avons évoqué le nombre de sous-bandes participant à la conduction dans le régime linéaire, et notamment l'influence que peut avoir le dopage lorsque le nanotube a un grand diamètre (dernier chapitre de la première partie). Nous regardons ici, de façon analogue, le nombre de sous-bandes étant impliquées dans un transport à haute tension. Ceci est illustré dans la figure 10.1. Pour un feuillet ou nanotube métallique de petit diamètre, les électrons sont injectés dans les sous-bandes croisées. A haute tension il n'y a pas d'autres sous-bandes qui participent à la conduction car  $eV$  est ici plus petit que  $\Delta E_{NC}/2$  (figure 10.1(a)-(b)). Nous savons par contre que la transmission est réduite par le processus de diffusion électron-phonon. Pour les feuillets de grand diamètre, à basse tension, le nombre de modes est toujours de deux si l'on ne tient pas compte du dopage. Par contre  $\Delta E_{NC}$  est maintenant plus petit, si bien qu'à haute tension on a maintenant  $eV > \Delta E_{NC}/2$ . Les électrons sont maintenant injectés dans les sous-bandes non croisées (figure 10.1(c)-(d)). Pour comprendre les résultats expérimentaux sur le courant  $\Delta I$  dans les différents feuillets, il faut alors regarder quelle est la contribution en courant de ces différentes sous-bandes à haute tension.



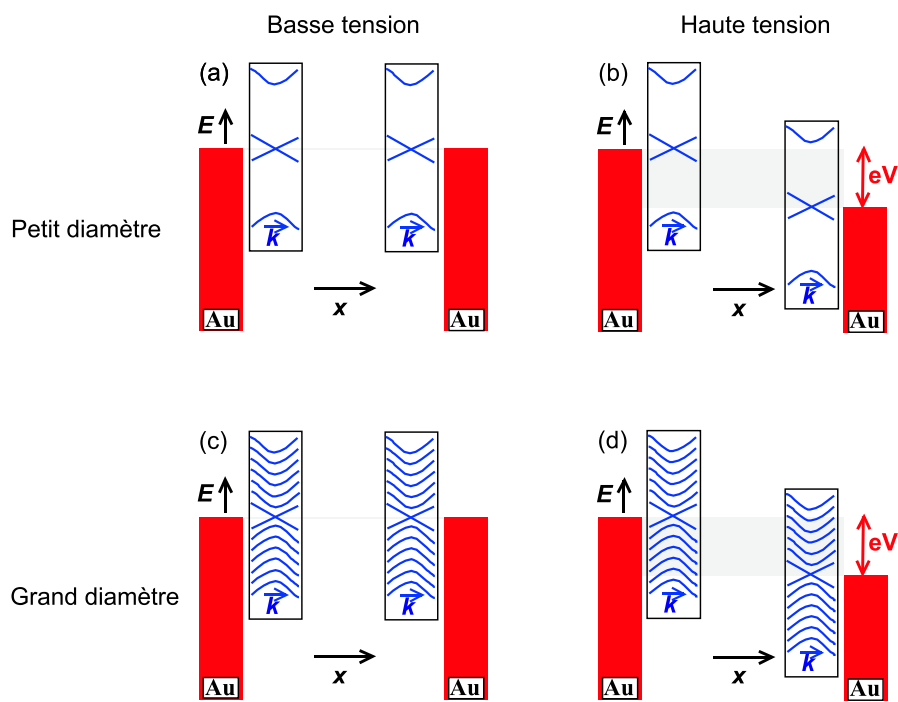


FIG. 10.1 – Schéma illustrant le nombre de sous-bandes pouvant participer au transport suivant le diamètre du feuillet et le régime de basse ou haute tension. (a)-(b) Pour les nanotubes métalliques de petit diamètre il n’y a pas d’autres sous-bandes participant à la conduction. (c)-(d) Pour les feuillets métalliques de grand diamètre l’écart énergétique entre sous-bandes diminue. De nouvelles sous-bandes sont alors susceptibles de contribuer au transport à haute tension. L’effet du dopage n’est pas pris en compte ici.

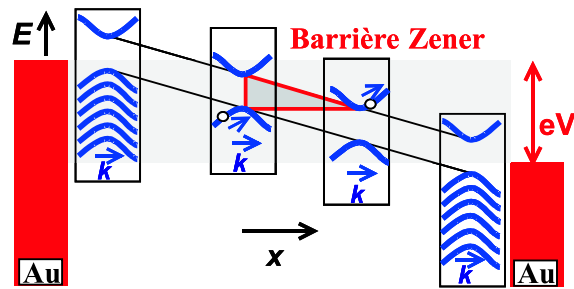


FIG. 10.2 – Schéma de la variation du potentiel dans l'espace. Les structures de bandes représentent les premières sous-bandes non croisées à différentes positions entre les électrodes. La barrière Zener est indiquée par le triangle.

### 10.1.2 Transmission par effet tunnel Zener

Nous nous focalisons donc maintenant sur les électrons injectés dans ces sous-bandes, comme illustré dans la figure 10.2, en reprenant les idées des travaux théoriques de M.P. Anantram [80] sur le transport électronique dans les nanotubes à haute tension.

Ce schéma représente les premières sous-bandes non croisées de la structure de bandes à différentes positions entre les électrodes. Nous supposons que la chute de potentiel est linéaire entre les deux électrodes. Ceci est justifié par les multiples processus de diffusion électron-phonon qui ont lieu à haute tension entre les électrodes. Un électron injecté sur une sous-bande non croisée va atteindre, à une certaine position, le sommet de la bande de valence. Pour pouvoir être transmis dans l'électrode de droite, il doit alors passer par effet tunnel vers la bande de conduction. La transmission tunnel Zener est alors donnée par [81] :

$$T_Z = \exp\left(\frac{-4\sqrt{2m^*LE^{3/2}}}{3e\hbar V}\right)$$

où l'on a supposé une chute linéaire de potentiel, avec  $m^*$  la masse effective,  $E$  la bande interdite d'énergie entre les deux sous-bandes considérées,  $V$  la différence de potentiels, et  $L$  la longueur entre électrodes.

En notant  $l_t$  la longueur sur laquelle l'électron traverse par effet tunnel, on a :

$$\frac{E}{l_t} = \frac{eV}{L}$$

Ainsi, augmenter la tension  $V$ , ou diminuer la distance  $L$ , revient à diminuer la distance sur laquelle l'électron doit traverser par effet tunnel : la transmission Zener entre les deux sous-bandes augmente. De même, en augmentant le diamètre du tube, on diminue  $E$  et on améliore la probabilité de transmission. Sur le schéma, l'électron représenté parcourt la première sous-bande et  $E = \Delta E_{NC}$ . Pour un électron injecté sur la deuxième sous-bande,  $E$  augmente et la transmission Zener diminue. Toutes les sous-bandes où des électrons sont injectés ne vont donc pas contribuer au courant de façon égale.

### 10.1.3 Nombre de sous-bandes transportant du courant en fonction du diamètre

Nous estimons maintenant le nombre de sous-bandes participant à la conduction, à haute tension, pour des feuillets semi-conducteurs zigzag de différents diamètres. Les transmissions Zener  $T_Z$  sont calculées en utilisant la formule donnée plus haut. Masses effectives et bandes interdites d'énergie entre sous-bandes sont estimées à partir du modèle de liaison forte qui a été décrit dans la première partie. Un critère simple pour décider si une sous-bande participe ou non au transport est de comparer la transmission Zener  $T_Z$  avec la transmission phonon  $T_{ph}$  qui a été introduite au début de cette partie. Nous supposons que  $T_{ph} = 0.045$  ne varie pas avec le diamètre des nanotubes [42]. A haute tension, et pour les sous-bandes non croisées, les deux processus interviennent. Si  $T_Z \gg T_{ph}$ , c'est le processus de diffusion électron-phonon qui limite la transmission et la sous-bande transporte alors un courant qui est du même ordre de grandeur que celui transporté dans les sous-bandes croisées d'un feuillet métallique. Si  $T_Z \ll T_{ph}$ , le courant transporté par la sous-bande est négligeable. Les résultats pour les trois premières sous-bandes et pour des diamètres de 3, 7 et 15 nm avec  $L = 200$  nm et  $V = 3.5$  V sont regroupés dans le tableau suivant :

$T_Z$	3nm	7nm	15nm
Sous-bande 1	$10^{-4}$	0.17	0.7
Sous-bande 2	$210^{-15}$	$10^{-3}$	0.2
Sous-bande 3	0	$410^{-13}$	$410^{-3}$

TAB. 10.1 – Valeurs de la transmission Zener pour les trois premières sous-bandes en fonction du diamètre du feuillet ( $L = 200$  nm et  $V = 3.5$  V)

Ceci montre qu'il y a deux sous-bandes qui transportent du courant pour un feuillet de 15 nm de diamètre, et une seule sous-bande pour un feuillet de 7 nm. Le feuillet semi-conducteur de 3 nm transporte un courant négligeable. La troisième sous-bande a une contribution négligeable quel que soit le diamètre.

Ainsi, en appliquant une différence de tension de 3.5 V sur un feuillet semi-conducteur de 15 nm, on injecte au niveau de l'électrode de gauche des électrons dans plusieurs dizaines de sous-bandes, mais seules deux sous bandes permettent à ces électrons d'être transmis dans l'électrode de droite. De même pour les feuillets métalliques de gros diamètre, seulement une à deux sous-bandes non croisées vont participer au transport en plus des sous-bandes croisées. Remarquons cependant que les calculs de structure de bande montrent que ces premières sous-bandes sont un peu plus éloignées pour les feuillets métalliques que pour les feuillets semi-conducteurs. Leur contribution est alors un peu plus faible. Au final la contribution des feuillets métalliques et semi-conducteurs de gros diamètre au transport du courant à haute tension sont du même ordre de grandeur. La faible variation du nombre de sous-bandes transportant du courant avec  $d$  explique qualitativement pourquoi les sauts de

courant varie peu avec le diamètre. On comprend aussi pourquoi le courant de saturation d'un nanotube multifeuillet varie plutôt de façon linéaire que quadratique avec  $d$ .

## 10.2 Calcul du courant à haute tension

### 10.2.1 Formule de Landauer avec $T_{Zener}$ et $T_{Phonon}$

Nous avons vu dans le premier chapitre de cette partie qu'à partir de la connaissance de la transmission phonon  $T_{ph} = \frac{\hbar\omega}{eV} = 0.045$  (pour  $V = 3.5V$ ), et en utilisant la formule de Landauer, on pouvait retrouver le courant de saturation expérimental dans un nanotube monoparois :

$$I = \frac{4e^2}{h} T_{ph} V \sim 25 \mu A$$

Nous venons de plus de montrer le rôle de la transmission Zener  $T_Z$  pour prendre en compte la contribution en courant des sous-bandes non croisées des feuillettes des nanotubes multifeuillettes. L'expression de cette transmission Zener est de plus connue et peut être calculée à partir de la structure de bande obtenue par liaison forte. Nous allons ici appliquer la même démarche aux nanotubes multifeuillettes pour calculer le courant dépendant de  $L$  et  $d$ .

Considérons un feuillet et calculons le courant transporté par les différentes sous-bandes en utilisant la formule de Landauer. Pour les sous-bandes croisées, si le feuillet est métallique, la contribution en courant est la même que celle pour les nanotubes monofeuillettes métalliques. Pour la  $i^{\text{ème}}$  sous-bande non croisée,  $i$  étant compté depuis le point de neutralité de charge, la transmission totale  $T_i$  est calculée en associant les transmissions dues aux phonons  $T_{ph}$  et à l'effet tunnel Zener  $T_Z$  de façon incohérente :

$$\frac{1 - T_i}{T_i} = \frac{1 - T_{ph}}{T_{ph}} + \frac{1 - T_Z(E_i, m_i^*)}{T_Z(E_i, m_i^*)}$$

où  $E_i$  est la différence d'énergie entre la  $i^{\text{ème}}$  bande de valence et la  $i^{\text{ème}}$  bande de conduction qui lui est symétrique et  $m_i^*$  la masse effective correspondante.

Comme  $T_{ph} \ll 1$ ,  $T_Z$  ne fait varier la transmission totale que lorsqu'elle est elle-même de l'ordre de  $T_{ph}$ . On peut donc considérer que les transmissions sont petites et simplifier l'expression ci-dessus par :

$$\frac{1}{T_i(E_i, m_i^*)} = \frac{1}{T_{ph}} + \frac{1}{T_Z(E_i, m_i^*)}$$

Le calcul du courant pour un feuillet métallique est alors donné par

$$I = \frac{2e^2}{h} [2T_{ph} + \sum_i n_i T_i(E_i, m_i^*)] V$$

et pour un feuillet semi-conducteur par

$$I = \frac{2e^2}{h} \left[ \sum_i n_i T_i(E_i, m_i^*) \right] V$$

où  $n_i$  permet de tenir compte de la dégénérescence de la sous-bande  $i$ .

Notons que l'utilisation de la formule de Landauer n'est peut-être pas la méthode de calcul la plus appropriée pour calculer le courant. La présence de collisions inélastiques entraîne des échanges électroniques entre sous-bandes dont il faudrait tenir compte, en incorporant notamment le principe d'exclusion [2]. Un calcul à partir de l'équation de Boltzmann comme dans [41], et tenant compte de l'effet tunnel Zener, serait plus approprié. L'utilisation de la formule de Landauer et du terme de transmission  $T_{ph}$  dans les nanotubes monofeuillets métalliques a cependant donné de très bons résultats [41].

### 10.2.2 Pour un feuillet métallique ou semi-conducteur en fonction du diamètre

La figure 10.3(a)-(b) donne le résultat du calcul du courant à une tension  $V = 3.5$  V en fonction du diamètre pour des feuillets métalliques et semi-conducteurs de type zigzag.

On retrouve, d'une part, que les feuillets semi-conducteurs de petit diamètre ne transportent pas de courant. Ceci a lieu lorsque  $T_Z \lesssim T_{ph}$ . De plus le diamètre à partir duquel un feuillet commence à conduire augmente avec la longueur  $L$  entre électrodes source-drain. En effet la transmission Zener décroît avec  $L$ . Ceci pourrait être une explication de l'observation expérimentale discutée précédemment, concernant la réduction du nombre de sauts de courant avec  $L$ . Cette hypothèse est de plus confortée par une autre observation. Dans le graphe inséré de la figure 9.5 la courbe  $I(V)$  indiquée par une flèche fait un saut à une tension plus large que les autres. Ce type de comportement a été observé plusieurs fois mais généralement pour les dernières courbes  $I(V)$ . Lors de la cassure, le saut de courant est alors typiquement de  $50 - 100 \mu A$  et correspond à plusieurs feuillets. Nous pensons que dans ces cas-ci le feuillet externe est semi-conducteur et ne transporte pas de courant. Le courant doit alors passer dans les feuillets internes. Ces derniers sont protégés de l'oxygène de l'air et peuvent alors supporter une plus haute tension.

On retrouve, d'autre part, que les feuillets semi-conducteurs de gros diamètre peuvent lorsque  $L$  est suffisamment petit transporter un courant du même ordre de grandeur que celui d'un feuillet métallique. Les flèches de la figure 10.3(a) montrent les plateaux où il y a respectivement zéro, une puis deux sous-bandes qui participent au transport. Le courant qui augmente avec  $d$  pour  $L = 200$  nm peut de plus dépasser les  $25 \mu A$  pour un feuillet métallique ou semi-conducteur.

### 10.2.3 Pour un nanotube multifeuillet en fonction du diamètre

La figure 10.3(c) montre enfin le calcul du courant à travers un nanotube multifeuillet pour  $V = 3.5$  V en fonction de son diamètre  $d$ . Nous avons supposé que les différents

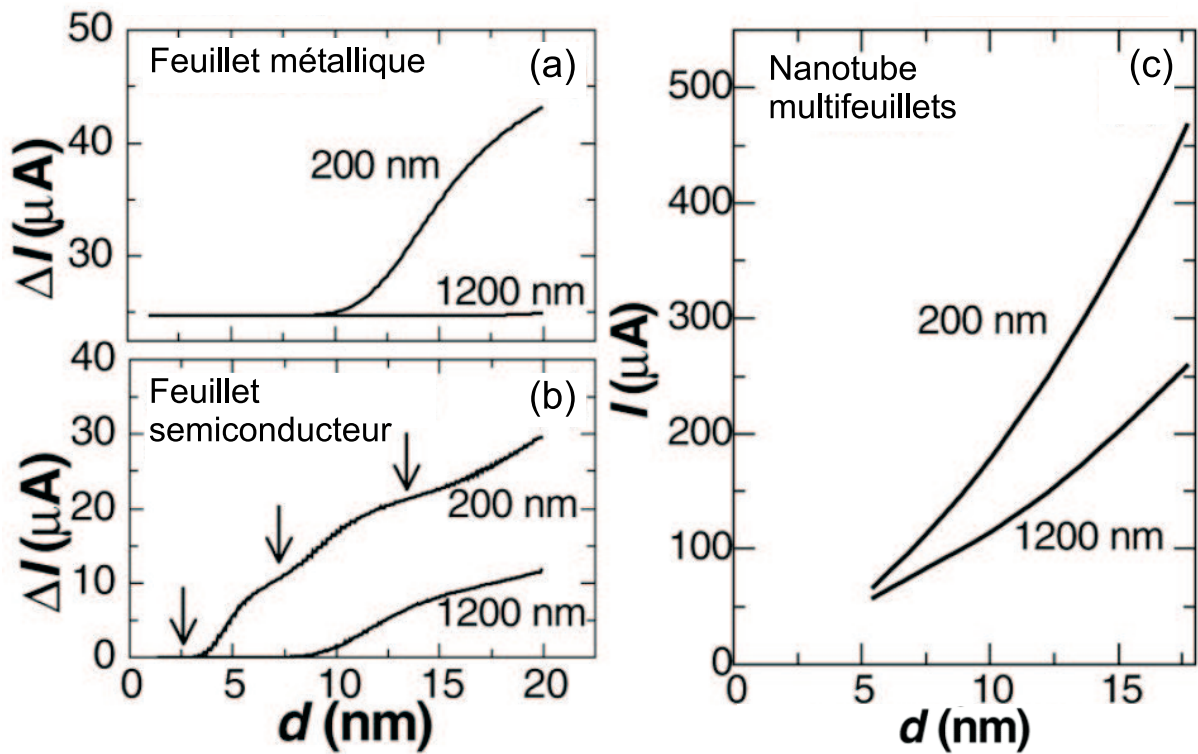


FIG. 10.3 – Calcul du courant pour (a) un feuillelet métallique et (b) un feuillelet semi-conducteur à une tension de  $V = 3.5 V$ . Pour les feuillets métalliques  $I = 25 \mu A$  pour  $d = 0 nm$  grâce aux deux sous-bandes croisées, où il n'y a pas de barrière Zener à traverser. Les flèches indiquent des plateaux, où respectivement 0, 1 et 2 sous-bandes transportent du courant. (c) Courant calculé  $I$  à une tension de  $3.5 V$  pour un nanotube multifeuillelet en fonction du diamètre  $d$ .

feuillets transportent à haute tension le courant en parallèle. Le courant est alors la somme des courants d'un ensemble de feuillets dont le diamètre varie entre  $2 \text{ nm}$  et  $d$ . Pour chaque feuillet nous avons pris la somme du courant d'un feuillet semi-conducteur et d'un feuillet métallique, pondérés par leurs poids statistique  $\frac{2}{3} - \frac{1}{3}$ . La ressemblance avec les résultats expérimentaux de la figure 9.4(d) est grande. Notons que pour ces calculs aucun paramètre n'a été utilisé.

En conclusion, nous cherchions un effet qui permettait d'expliquer d'une part pourquoi les feuillets semi-conducteurs transportent du courant ; et d'autre part pourquoi toutes les sous-bandes comprises dans  $eV$  ne participent pas à la conduction. L'effet tunnel Zener explique bien qualitativement et quantitativement les résultats expérimentaux.

# Chapitre 11

## Variations de la conductance entre les régimes à basse et haute tension

Nous abordons dans ce chapitre le régime de transition entre, le régime linéaire qui a été discuté principalement dans les deux premières parties, et le régime de saturation qui vient d'être décrit. Contrairement aux deux régimes précédents, nous n'avons plus de méthode pour sonder les propriétés des feuillets internes et les différents paramètres intervenant dans le transport du courant. Nous pouvons cependant essayer de discuter comment évoluent ces différents paramètres et quel sont leurs rôles respectifs sur les variations de la conductance  $dI/dV$  avec la tension.

### 11.1 Différents types de caractéristique $I(V)$

En considérant les courbes  $I(V)$ , par exemple des figures 9.1 et 9.3, le comportement semble toujours grossièrement linéaire, c'est à dire avec une conductance constante sur une large gamme de tension. On pourrait donc penser que les paramètres intervenant dans la formule de Landauer, comme le nombre de modes et la transmission, évoluent peu avec elle. A cela on peut déjà faire deux remarques.

D'une part, bien que grossièrement linéaires, les courbes  $I(V)$  ont différents comportements possibles, regroupés dans la figure 11.1(a). Ces différents types de variation du courant avec la tension sont en fait mieux représentés par la conductance différentielle correspondante  $dI/dV$  de la figure 11.1(b). Entre 0 et 1.5 V, la conductance peut par exemple être croissante, constante ou encore décroissante. Au-delà, autour de 3 V, lorsque le régime de transport est le régime de saturation, celle-ci est par contre toujours décroissante.

D'autre part, les paramètres intervenant dans la formule de Landauer, qui ont pu être sondés dans les deux régimes extrêmes (basse et haute tension), sont loin d'être identiques. Rappelons les principaux résultats de ces deux régimes.



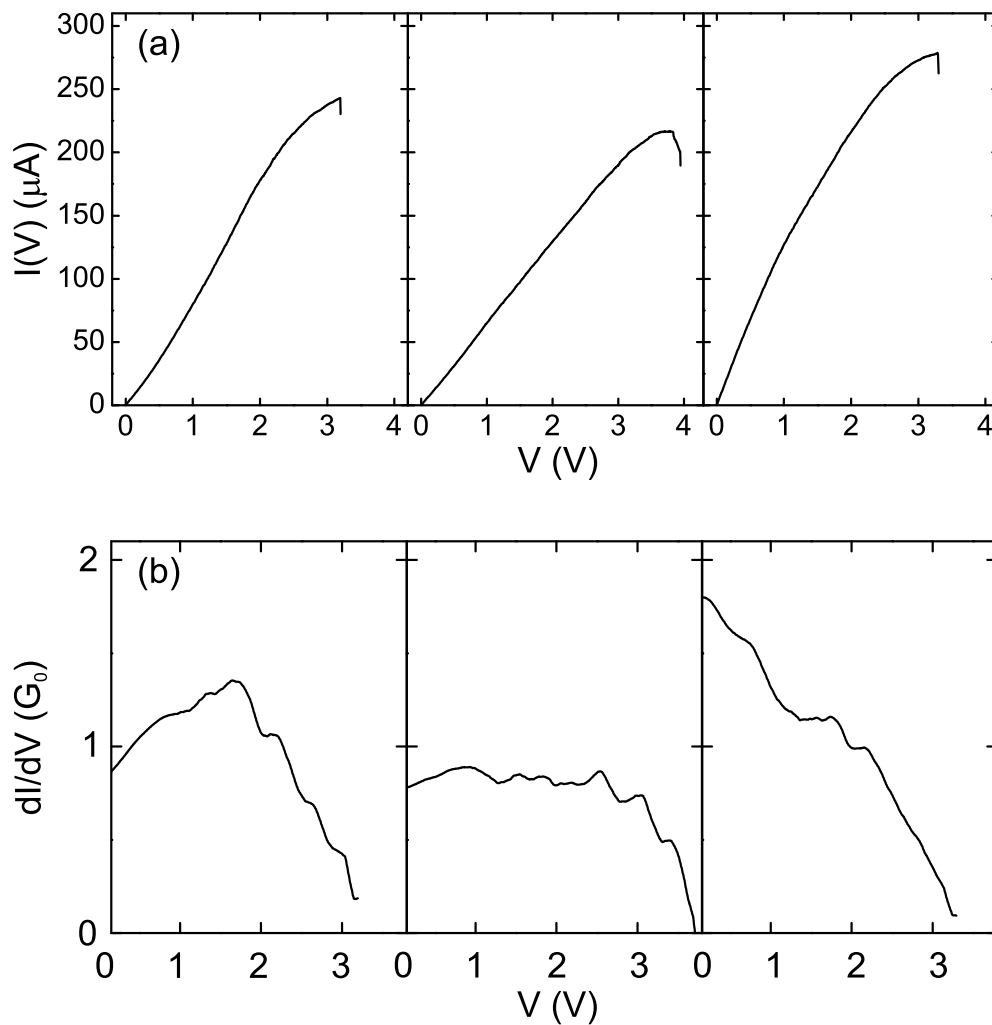


FIG. 11.1 – Exemples illustrant trois types de comportement (a) du courant et (b) de la conductance différentielle correspondante, en fonction de la tension. Les trois nanotubes ont un diamètre d'environ  $\sim 10 \text{ nm}$  et les longueurs entre électrodes sont respectivement, de gauche droite,  $600 \text{ nm}$ ,  $1000 \text{ nm}$  et  $600 \text{ nm}$ . La conductance différentielle est toujours négative pour les plus hautes tensions. Son comportement est par contre variable à basse et moyenne tension où elle peut être croissante, constante ou décroissante.

## Régime linéaire basse tension

Dans le régime linéaire basse tension, plusieurs expériences montrent que le transport est diffusif avec un libre parcours moyen  $l_m \leq 100 \text{ nm}$ . L'origine des centres de diffusion n'est toujours pas bien déterminée. Des mesures du courant  $I$  en fonction de la tension de grille ont montré un minimum décalé par rapport à  $V_g = 0$ , correspondant à une variation du niveau de Fermi de  $\sim 300 \text{ meV}$  par rapport au point de neutralité de charge. Ce dopage a pour conséquence un nombre de modes plus élevé, de l'ordre de  $N = 10 - 20$ . Des mesures de résistances non locales ont montré que le transport est assuré principalement par les deux premiers feuillets, pour un nanotube contacté par des électrodes séparées de  $L \sim 1 \mu\text{m}$ .

## Régime de saturation haute tension

Dans le régime de saturation à haute tension, le transport est diffusif avec un libre parcours moyen  $l_m \sim 10 \text{ nm}$ . La diffusion a pour origine la possibilité d'un fort couplage électron-phonon avec des phonons optiques, comme cela a été étudié théoriquement et mis en évidence expérimentalement, à la fois côté transport et côté optique. Les sauts de courants de  $\sim 20 - 30 \mu\text{A}$  observés lors de l'épluchage d'un nanotube de carbone montrent que le nombre de modes participant au transport est d'environ 3 - 4. Ceci a été interprété en faisant intervenir une transmission Zener entre sous-bandes non croisées. Le nombre de ces sauts prouvent enfin que presque tous les feuillets participent à la conduction.

Ainsi, bien que la croissance de  $I(V)$  semble grossièrement linéaire, les paramètres intervenant dans la conduction ne sont pas constants. Ils semblent plutôt varier en se compensant plus ou moins. Afin de mieux comprendre les mécanismes de variation de la conductance différentielle, essayons d'analyser comment chacun de ces paramètres change avec la tension.

## 11.2 Analyse des cinq paramètres évoluant avec la tension

La figure 11.2 reprend qualitativement le modèle de ligne résistive utilisée pour déterminer la résistance interfeuille. En augmentant la tension, le libre parcours moyen diminue à cause de la diffusion électron-phonon, représentée ici par le terme de transmission  $T_{ph}$ . Dopage et transmission Zener peuvent de plus faire varier, avec la tension, le nombre de mode  $N$  par feuille. Ces changements vont modifier les résistivités des différents feuillets : ils influent donc sur les propriétés de transport interfeuille. Comme les résistances de contact peuvent aussi éventuellement évoluer avec la tension, il y a en tout cinq paramètres ayant un rôle dans les variations de la conduction avec la tension. Nous essayons dans cette partie de voir la contribution isolée de chacun de ces paramètres sur les variations de la conductance.

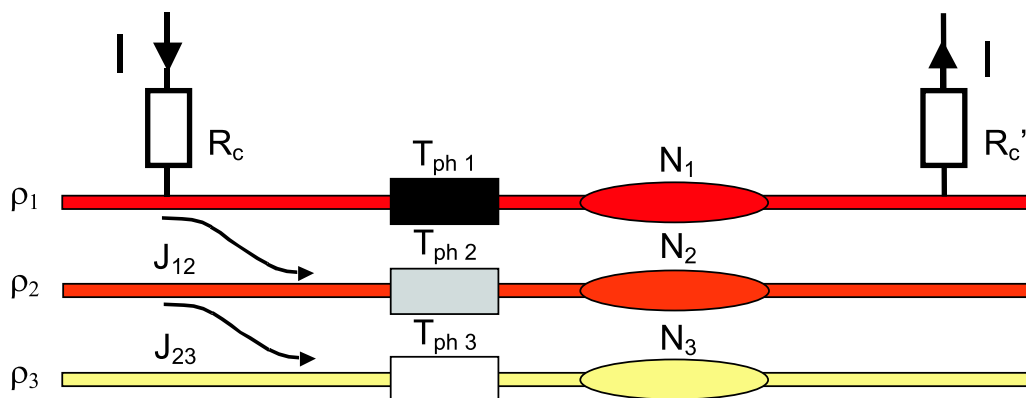


FIG. 11.2 – Modèle de ligne résistive incluant les effets de diffusion électron-phonon et la variation du nombre de modes  $N$  avec la tension. Ces paramètres modifient les résistivités des feuillets : ils sont donc couplés avec les propriétés de transport interfeuillets. Les résistances de contact qui peuvent aussi éventuellement varier avec la tension ont été représentées.

### Libre parcours moyen (Transmission Phonon $T_{ph}$ )

L'effet isolé de la diffusion électron-phonon a été bien identifié dans le premier chapitre, avec l'étude du régime non linéaire des nanotubes métalliques monofeuillets. Nous reprenons ici ces résultats pour illustrer avec la figure 11.3 l'effet de cette diffusion sur la conductance différentielle. En écrivant  $T_{ph} = \hbar\Omega/(\hbar\Omega + eV)$ , on a  $dI/dV \sim 1/V^2$  et donc une décroissance de la conduction avec la tension. Cette décroissance est plus forte pour les tensions plus faibles. La diffusion électron-phonon est donc un des mécanismes pouvant expliquer une diminution de la conductance avec la tension, notamment pour les tensions faibles. Le libre parcours moyen diminue avec la tension pour être de l'ordre de  $10\text{ nm}$  à haute tension.

### Nombre de modes par feuillet

**Transmission Zener** Nous pouvons de même illustrer l'effet de la transmission Zener seule, entre deux sous-bandes non croisées, en calculant la conductance différentielle associée (figure 11.4). La transmission Zener a donc pour effet d'augmenter la conduction, en permettant à de nouvelles sous-bandes de participer au transport. Elle participe ainsi à l'augmentation, avec la tension, du nombre de modes par feuillet. En résumant les résultats des chapitres précédents, le nombre de modes passe de 2 à 4 pour les feuillets métalliques, et de 0 à 3 pour les feuillets semi-conducteurs. Ceci est le cas pour les feuillets de grand diamètre ( $\sim 15\text{ nm}$ ) : cette variation du nombre de modes diminue pour les feuillets de plus petit diamètre.

**Dopage** Un autre effet peut cependant intervenir sur la variation du nombre de modes : le dopage. Dans le régime linéaire, le dopage permet à 10 – 30 modes de participer au

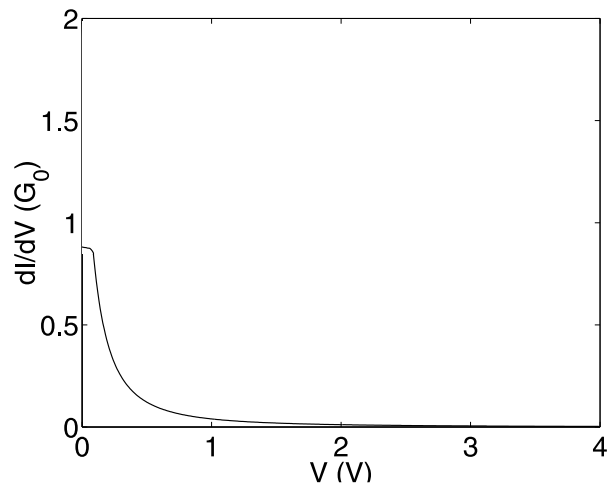


FIG. 11.3 – Illustration du rôle des phonons sur la conductance différentielle. Le libre parcours moyen diminue avec la tension à cause des processus de diffusion électron-phonon (la conductance différentielle varie en  $1/V^2$ ). A basse tension la conductance est limitée par d'autres types de processus de diffusion. (Remarque :  $dI/dV$  pour  $V > 0.2$  a été calculée en utilisant la formule de Landauer intégrant la transmission électron-phonon  $I(V) = \frac{4e^2}{h} [\frac{\hbar\Omega}{\hbar\Omega + eV}]V$  avec  $\hbar\Omega = 160 \text{ meV}$ .)

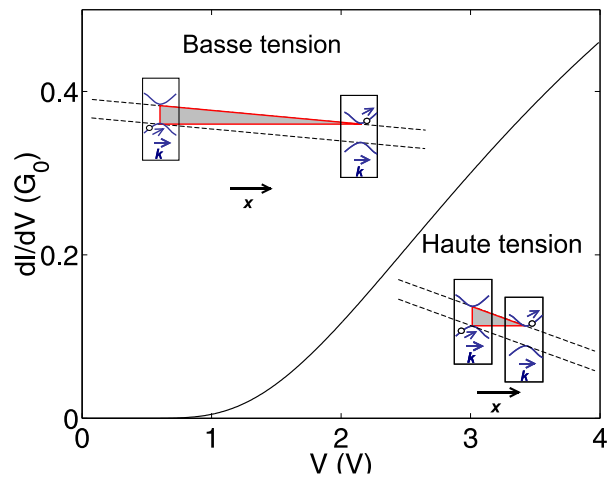


FIG. 11.4 – Illustration du rôle de la transmission Zener sur la conductance différentielle. A haute tension, les électrons peuvent traverser plus facilement la bande interdite d'énergie : de nouvelles sous-bandes peuvent alors participer au transport, ce qui augmente la conductance différentielle. (Remarque : pour l'illustration,  $dI/dV$  est calculée ici entre deux sous-bandes non croisées avec une bande interdite d'énergie de  $100 \text{ meV}$ , en utilisant la formule de Landauer intégrant la transmission Zener  $I(V) = \frac{2e^2}{h} [\exp(\frac{-4\sqrt{2m^*LE^3/2}}{3e\hbar V})]V$  avec  $E = 100 \text{ meV}$ ,  $m^* = 10^{-33} \text{ kg}$  et  $L = 500 \text{ nm}$ .)

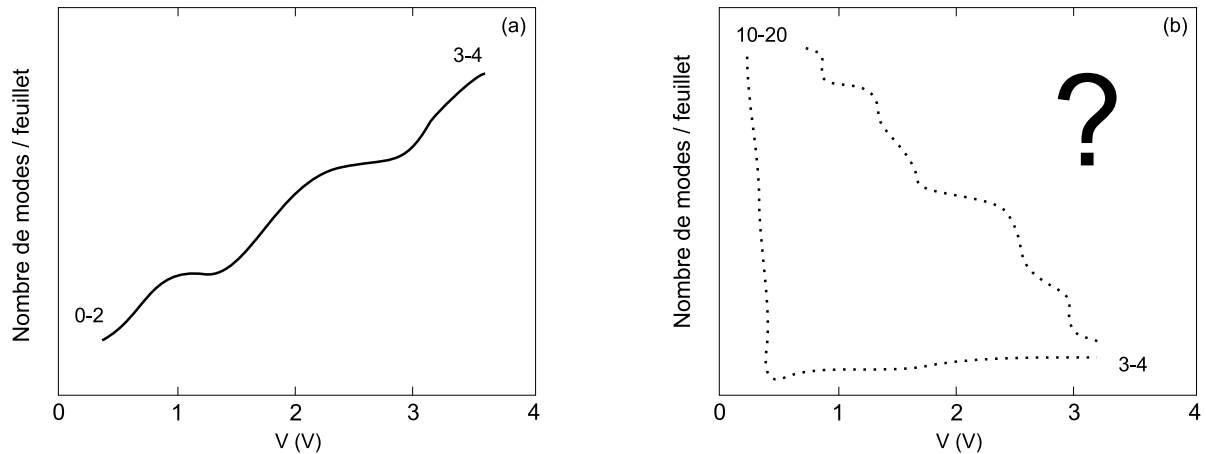


FIG. 11.5 – Illustration de la variation du nombre de modes (dont la conductance dépend de façon proportionnelle) avec la tension. (a) Pour un feuillet non dopé : le nombre de modes augmente avec  $V$ . (b) Pour un feuillet dopé : il est difficile de conclure sur la façon dont le nombre de modes varie avec  $V$ .

transport. Il reste maintenant à déterminer si le dopage a un effet sur les variations de la conductance avec la tension. Il manque en fait deux informations importantes pour pouvoir conclure. La première est que nous avons aucune information sur un éventuel dopage des feuillets internes. En effet, le dopage observé dans le régime linéaire, où 1 – 2 feuillets participent à la conduction, ne concerne peut-être que le feuillet externe. La deuxième information manquante concerne l'évolution, avec la tension, du nombre de modes du feuillet dopé. On pourrait *a priori* penser que l'effet du dopage sur la conductance différentielle est négligeable pour  $eV > \Delta E_{dopage}$  (avec  $\Delta E_{dopage} \sim 300 \text{ meV}$ ) mais aucune observation expérimentale ne confirme pour l'instant ce point de vue.

La variation avec la tension du nombre de modes par feuillet pourrait donc dépendre à la fois du dopage et de la participation de nouvelles sous-bandes ( $T_Z$ ). Afin de clarifier la situation, les différentes possibilités sont schématisées dans la figure 11.5. Si l'on ne tient pas compte du dopage, le nombre de modes doit globalement augmenter avec la tension, ce qui a comme effet une croissance de la conductance différentielle. En tenant compte du dopage, il est difficile de conclure (mais  $N$  globalement diminue).

### Nombre de feuillets participant au transport

Après avoir discuté l'évolution avec la tension du libre parcours moyen (diffusion électron-phonon), du nombre de modes (transmission Zener et dopage), intéressons-nous maintenant aux variations avec la tension du nombre de feuillets.

Nous avons vu qu'il est possible de modéliser le transport interfeuillet par une ligne de transmission résistive. La longueur d'atténuation  $L_a$  représente la distance nécessaire pour qu'un électron passe d'un feuillet à un autre feuillet. Elle est d'autant plus courte que le

transport interfeuille est favorisé. Pour un modèle simple à deux feuillets :

$$L_a = 1/\sqrt{g(\rho_1 + \rho_2)}$$

De façon générale, le sens et la facilité du transport interfeuille sont fonctions des résistivités des feuillets concernés. Ces résistivités dépendent elles-mêmes principalement de la diffusion électron-phonon (qui domine sur les autres mécanismes de diffusion) et du nombre de modes. Le transport interfeuille et le nombre de feuillets participant à la conduction sont donc fortement couplés aux autres paramètres intervenant dans la conduction, et réciproquement.

Il n'est donc pas facile de savoir comment varie précisément le nombre de feuillets avec l'augmentation de la tension (figure 11.6). Ce dont on est sûr, c'est que le nombre de feuille augmente globalement avec  $V$ , ce qui a donc pour effet d'accroître la conductance. Une question que l'on peut se poser est de savoir comment saturent les différents feuillets : l'un après l'autre avec l'augmentation de la tension, de manière discrète, en commençant par le feuille externe ; ou plutôt collectivement à haute tension ? Le deuxième scénario semble plus probable. En effet, si un feuille s'approche de la saturation, sa résistivité augmente et le courant aura donc tendance à essayer de passer par d'autres feuillets moins résistifs. Autrement dit, le courant devrait choisir des chemins à travers les différents feuillets de façon à homogénéiser les résistances correspondantes. Expérimentalement, nous n'avons cependant pas de méthodes pour connaître le courant traversant chaque feuille en fonction de la tension.

### Résistance de contact

La résistance au niveau du contact peut *a priori* varier avec la tension, soit parce que la transmission électrode-nanotube dépend de l'énergie, soit parce que le contact se modifie avec celle-ci. Nous avons quelques fois observé des modifications de la résistance deux points lorsqu'une haute tension est appliquée sur le nanotube (sans pour autant l'éplucher). L'effet était souvent une amélioration de la résistance deux points. Pour les nanotubes ayant de bonnes résistances de contact à l'origine, le contact est généralement stable et la résistance deux points varie très peu entre deux courbes  $I(V)$ . Pour s'affranchir de ce paramètre il vaut donc mieux considérer les tubes qui ont été bien contactés et qui n'ont pas été épluchés.

En conclusion, cette analyse montre qu'il manque encore beaucoup de données sur les différents paramètres intervenant dans les variations de la conductance avec la tension. Une des raisons principales est qu'il est difficile de venir sonder expérimentalement chacun de ces paramètres dans le régime de transition. Nous allons cependant voir qu'il est possible expérimentalement de recueillir certaines informations.

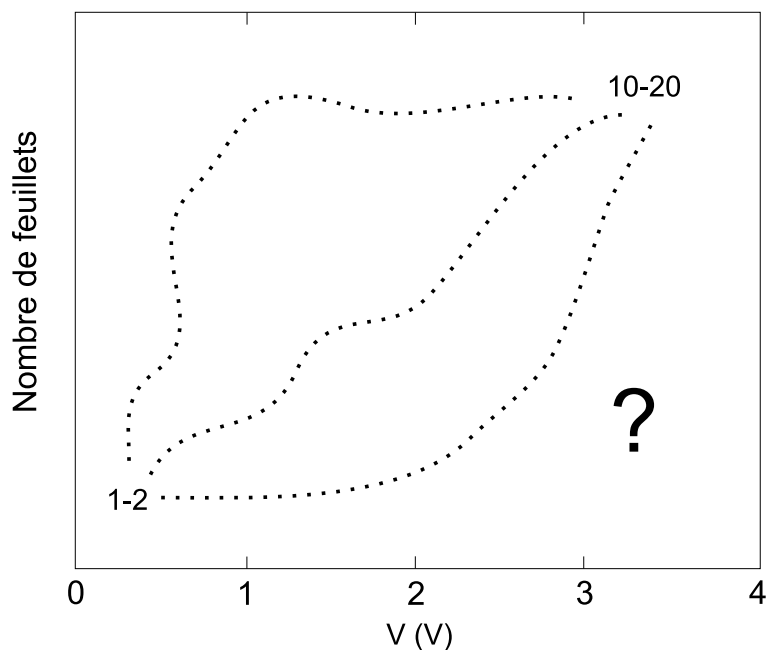


FIG. 11.6 – Illustration de la variation du nombre de feuillets (dont dépend la conductance) avec la tension. Il n'est pas possible de conclure sur l'évolution exacte du nombre de feuillets avec la tension. Ce paramètre a cependant pour effet une augmentation de la conductance avec  $V$ .

## 11.3 Données expérimentales sur le régime de transition

### Caractéristiques $I(V)$ en fonction de $d$ et $L$

Nous avons vu que les courbes  $I(V)$  pouvaient généralement être classées dans l'un des trois cas de la figure 11.1. Une question que l'on peut se poser est de savoir si le comportement de la conductance avec la tension est corrélé avec le diamètre du tube et la longueur entre les électrodes de contact. Pour cela, les variations  $I(V)$  de plus de cinquante nanotubes ont été étudiées. Les nanotubes considérés ont tous à l'origine de bonnes résistances de contact de l'ordre de  $10\text{ k}\Omega$  et n'ont pas préalablement été épluchés. Les tubes ont été classés en trois catégories suivant le comportement de la conductance différentielle à basse et moyenne tension : ils sont représentés par un rond lorsque celle-ci est croissante, par un triangle inversé lorsqu'elle semble constante et par un triangle lorsqu'elle est décroissante. À haute tension, nous savons que la conductance différentielle est toujours décroissante. La figure 11.7 regroupe les résultats sur un graphe en fonction du diamètre et de la longueur entre électrodes. Plusieurs tendances ressortent de ce graphe. Tout d'abord, pour les tubes de diamètre plus grand que  $\sim 17\text{ nm}$ , la conductance suit majoritairement un comportement correspondant au premier cas. Ce comportement est en fait celui qui est statistiquement le plus probable et il peut notamment être retrouvé pour des nanotubes de diamètre plus petit. Il semble ensuite que les tubes ayant une conductance différentielle décroissante se regroupent plutôt dans une zone où les diamètres sont petits et les distances

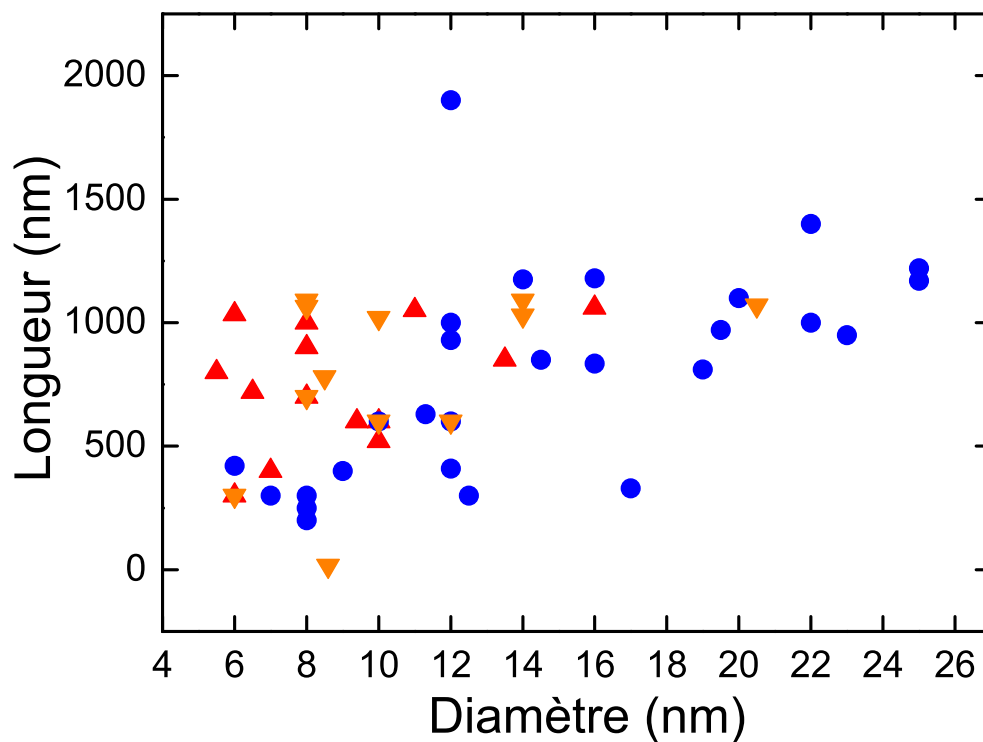


FIG. 11.7 – Répartition entre les trois types de comportement illustrés dans la figure 11.1 en fonction de la longueur entre électrodes et du diamètre du nanotube. Les nanotubes sont représentés par des ronds ou des triangles suivant que leur conductance différentielle est dans un premier temps croissante ou décroissante. Lorsque cette dernière est constante ou que le classement est difficile, les nanotubes sont représentés par des triangles inversés.



entre électrodes pas trop courtes. Il en est de même pour les tubes plus difficiles à classer ayant une conductance presque constante. Ainsi, il semble bien y avoir une corrélation entre le comportement de la conductance différentielle dans le régime de transition et les paramètres géométriques.

Quelle est l'origine précise de cette différence de comportement ? On peut donner quelques hypothèses. Le comportement semble changer pour  $d$  petit et  $L$  suffisamment grand, ce qui rappelle les discussions sur la transmission Zener entre sous-bandes non croisées. Celles-ci interviendraient peu ou pas dans les variations de conductance. Pour ces nanotubes, les variations de  $dI/dV$  seraient alors majoritairement contrôlées par les sous-bandes non-croisées dont le comportement a été illustré dans la figure 11.3. Ceci expliquerait alors le comportement décroissant de la conductance différentielle. Il est possible, de plus, que l'augmentation du nombre de feuillets avec la tension joue aussi un rôle. Pour les nanotubes de grand diamètre, un nombre important de feuillets peuvent plus rapidement participer à la conduction que pour les feuillets de petit diamètre. Ceci entraînerait alors des différences de comportement de la conductance différentielle avec la tension.

### Mesures quatre points non locale en fonction de la tension

Dans le régime linéaire, les mesures de différence de potentiel non locale  $\Delta V_{nl}$  nous ont permis de sonder le courant à l'intérieur d'un nanotube multifeuillet. Une autre mesure intéressante est donc de regarder ce que devient  $\Delta V_{nl}$  dans le régime non linéaire. La figure 11.8 montre les variations de  $I$ ,  $dI/dV$  et  $\Delta V_{nl}$  pour un nanotube de  $7\text{ nm}$  avec des électrodes espacées de  $200\text{ nm}$ . La courbe  $I(V)$  a été arrêtée avant la saturation du nanotube multifeuillet qui se fait donc pour une tension supérieure à  $3\text{ V}$ . De façon assez surprenante, la différence de potentiel non locale est croissante jusqu'à  $2.15\text{ V}$ , puis décroissante. En notant  $\rho_{ext}$  et  $J$ , la résistivité du feuillet externe et le courant revenant sur le feuillet externe vers la zone d'injection (figure 11.8(d)), on peut donner une estimation du courant  $J$  pour le maximum de  $\Delta V_{nl}$  :

$$J_{max} \sim 20 - 30 \mu A$$

$$\text{avec } \rho_{ext} \sim 10\text{ k}\Omega/\mu m, L \sim 200 - 400\text{ nm}$$

Rappelons que ce courant  $J$  ne peut avoir, comme seule origine, le courant circulant en dehors de la zone d'injection sur le premier feuillet interne.

La diminution de  $\Delta V_{nl}$  et donc du courant  $J$  pour  $V > 2.15\text{ V}$ , alors que la tension augmente, semble montrer que les chemins du courants à travers les différents feuillets évoluent avec la tension. Ceci est illustré dans le schéma de la figure 11.9 sur l'exemple d'un nanotube à trois feuillets. Imaginons par exemple que le troisième feuillet est semi-conducteur, et qu'il ne peut participer au transport que lorsque la tension a dépassé une tension  $V_s$  (sa conductance augmente par exemple comme indiqué dans la figure 11.4). A

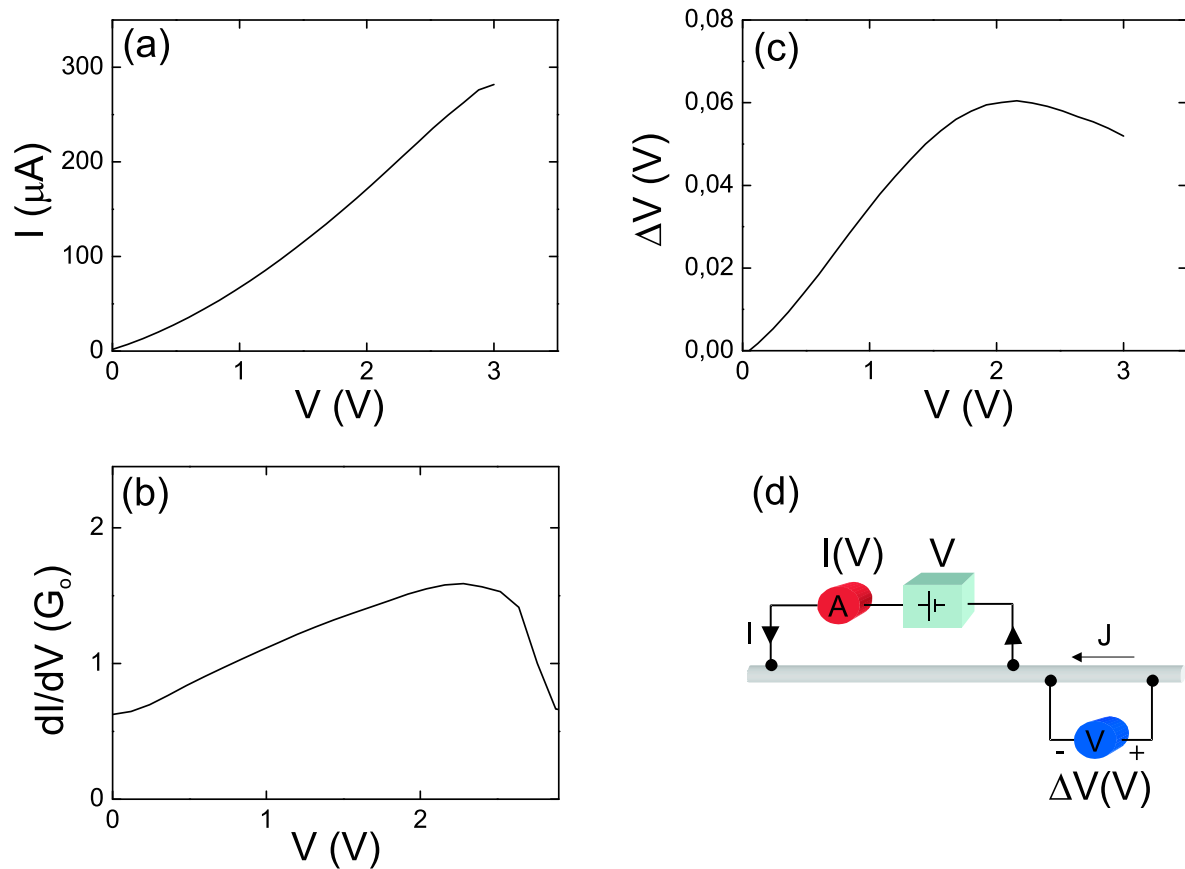


FIG. 11.8 – Variation de (a)  $I$ , (b)  $dI/dV$  et (c) de la différence de potentiel non locale  $\Delta_{nl}$  en fonction de la tension. (d) Schéma du montage : pour  $V$  2V, le courant  $J$  est de l'ordre de 25–30  $\mu\text{A}$ . Les électrodes sont larges de 200  $\text{nm}$  et espacées de 200  $\text{nm}$ . Les résistances deux points des électrodes sont comprises entre 10 et 20  $\text{k}\Omega$ .

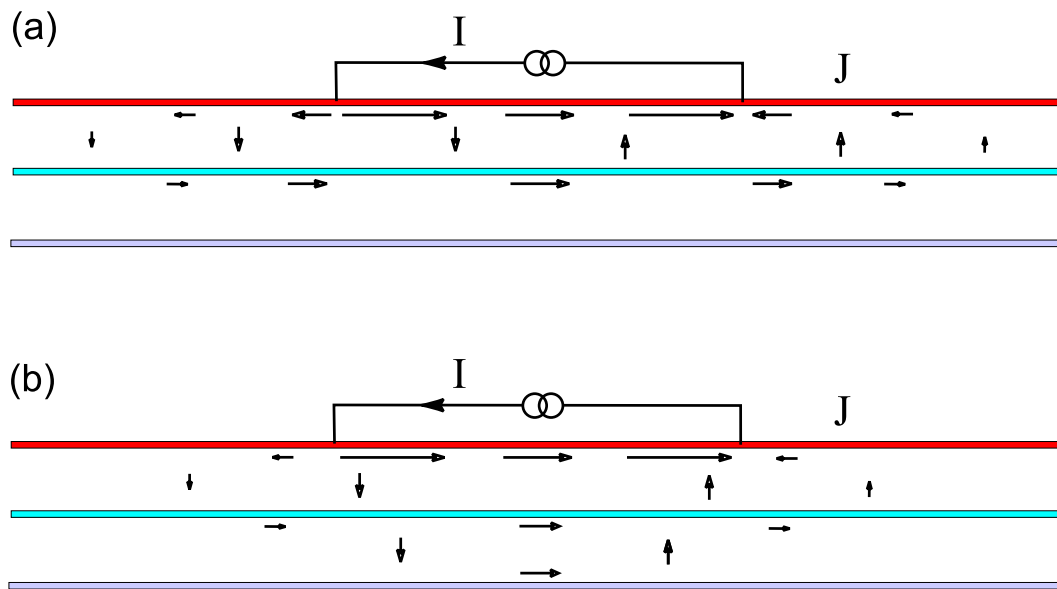


FIG. 11.9 – Exemple de variation des chemins de courant à haute tension sur un nanotube à trois feuillets, le troisième feuillet étant semi-conducteur. (a) Pour  $V < V_s$ , les chemins du courant utilisent les deux premiers feuillets. (b) Pour  $V \gtrsim V_s$ , la conductance du troisième feuillet n'est plus nulle : le courant est redistribué, avec une diminution du courant  $J$ .

basse tension, pour  $V < V_s$ , le courant  $J$  augmente avec la tension en ne faisant intervenir que deux feuillets. Mais lorsque  $V \gtrsim V_s$ , le troisième feuillet devient conducteur : une partie du courant du deuxième feuillet descend alors sur le troisième feuillet. Des mécanismes de ce type pourraient expliquer une diminution de  $J$  avec la tension. L'interprétation précise de ces résultats restent cependant, pour l'instant, encore difficile.

## 11.4 Conclusion et perspectives

En conclusion de cette partie, la technique d'épluchage des nanotubes de carbone multifeuillet est une deuxième méthode qui nous permet, dans le régime de saturation haute tension, de venir sonder le courant dans l'ensemble des feuillets constituant le nanotube. Dans ce régime, le transport est diffusif, avec un libre parcours moyen de l'ordre de  $10 \text{ nm}$ , et a pour origine les processus de diffusion électron-phonon. Les différents sauts de courant observés prouvent qu'une majorité de feuillets participent au transport. A partir de ces sauts, il a été possible d'évaluer le courant transporté dans ce régime par un feuillet, en fonction de son diamètre et de la longueur entre les électrodes le contactant. Nous en avons déduit que le nombre de modes par feuillet, dans le régime de saturation, est faible, et varie entre  $2/0$  et  $4/3$  pour les feuillets respectivement métalliques/semiconducteurs, en fonction des paramètres géométriques ( $d < 20 \text{ nm}$ ,  $L > 200 \text{ nm}$ ). Le mécanisme de transmission tunnel Zener explique bien cette faible variation du nombre de modes : seules les deux ou trois sous-bandes non-croisées les plus proches du point de neutralité de charge peuvent

participer ou non au transport, en fonction des paramètres géométriques. Le courant de saturation d'un feuillet varie alors entre  $\sim 10$  et  $60 \mu A$ , et reste du même ordre de grandeur que les  $25 \mu A$  observés pour un nanotube monofeuillet métallique.

Entre basse et haute tension, les paramètres dont dépend la conduction (diffusion, nombre de modes, nombres de feuillets) évoluent. Leur évolution se compense plus ou moins avec la tension, et explique les différences de comportement observées sur les courbes  $I(V)$ . Une étude précise en fonction de la tension reste cependant difficile, d'une part à cause du couplage entre ces différents paramètres, et d'autre part par le manque de méthode expérimentale pour sonder chacun d'entre eux en fonction de la tension. L'étude de nanotubes à deux parois peut, à nouveau ici, présenter un intérêt. Les mesures de type quatre points permettent en effet de remonter à l'ensemble de ces paramètres pour les deux premiers feuillets. Cette méthode pourrait alors être utilisée pour faire l'étude de ces nanotubes à deux feuillets dans le régime de transition entre basse et haute tension.



# Quatrième partie

## Nano-systèmes électromécaniques à base de nanotubes



Nous avons présenté dans la partie précédente une technique qui permet de façonner un nanotube de carbone multifeuillet en évaporant un nombre contrôlé de feuillets. Celle-ci nous a apporté des informations sur les propriétés de transport des différents feuillets, dans le régime haute tension. Nous l'utilisons maintenant pour la fabrication d'un nano-système électromécanique. Le but est d'utiliser un nanotube multifeuillet comme axe pour faire tourner une petite plaquette métallique et ainsi exploiter le faible frottement prévu théoriquement entre deux feuillets en rotation. En effet, à l'échelle nanoscopique, le frottement entre deux surfaces dépend de leur configuration atomique. Notamment, pour deux surfaces incommensurables, un frottement particulièrement faible est attendu. Ce nano-système électromécanique, première étape de la fabrication d'un nano-moteur, nous permet d'estimer le frottement statique entre deux feuillets en rotation à  $\sim 0.85 \text{ MPa}$ .





## Chapitre 12

# Systèmes électro-mécaniques et mécanique à l'échelle nanoscopique

Depuis les années 1980, le développement des techniques de l'industrie du Silicium s'est accompagné d'une recherche pour la fabrication de micro-machines [82]. Les applications liées à ces systèmes électromécaniques sont aujourd'hui nombreuses et présentes aussi bien dans les voitures, pour réaliser des accéléromètres, que dans les imprimantes, ou encore les disques durs. De même que pour l'industrie du Silicium, la miniaturisation de tels systèmes présente un intérêt quant aux performances. Leur taille est généralement dans l'échelle de la centaine de microns : ils sont alors plus communément désignés par le terme « MEMS » pour Micro-ElectroMechanical Systems. Les exemples de systèmes électromécaniques en-dessous du micron, les NEMS, sont par contre plus rares [83, 84]. Un exemple de problème rencontré est la fabrication de surface bien définie [85] à cette échelle proche de l'échelle atomique. L'utilisation de nanotubes de carbone, de façon analogue à ce qui est fait en électronique, est alors une stratégie possible. Au-delà des applications, les NEMS donnent accès à une physique nouvelle de la mécanique à l'échelle nanoscopique [86, 87].

### 12.1 Intérêt des micro-systèmes électro-mécaniques

Le premier système électro-mécanique est probablement celui construit par Coulomb pour faire des mesures de charge électrique. Celui-ci était composé de deux sphères métalliques, l'une fixe, et l'autre accrochée à un pendule de torsion. En jouant sur la charge des deux sphères, une force électrostatique est obtenue et fait tourner le pendule de torsion. De façon générale, un MEMS est donc constitué d'un transducteur qui, à partir d'une différence de potentiels, exerce une force sur un élément mécanique. Cette force peut être utilisée pour faire tourner, fléchir ou vibrer l'élément mécanique suivant s'il y a existence, ou non, d'une force de rappel.

Un nombre important d'applications [83] utilise les fréquences mécaniques propres de l'élément mécanique. Notons  $\omega_0 = \sqrt{k_{eff}/m_{eff}}$  la pulsation à la résonance avec  $k_{eff}$  et  $m_{eff}$  les constantes de raideur et masse effective. Le signal de sortie est alors généralement

le mouvement de l'élément mécanique qui, pour une excitation proche de la résonance, va être très sensible à une faible variation de  $k_{eff}$  ou  $m_{eff}$ . Le déplacement de la fréquence de résonance permet alors, par exemple, de pouvoir détecter la présence de molécules venant s'accrocher sur l'élément mécanique, ou encore des variations de forces locales comme cela est utilisé en microscopie à force atomique. Réduire la taille du MEMS permet d'augmenter sa sensibilité tout en diminuant la puissance utilisée. En réduisant sa masse, il est donc possible par exemple de détecter des masses plus petites. Une autre partie des applications en développement concerne la fabrication de micro-moteurs et micro-manipulateurs. Il est possible aujourd'hui de construire des moteurs à base de Silicium d'une taille de quelques dizaines de microns. Des efforts importants ont été effectués pour accroître les performances comme la vitesse de rotation. Les caractéristiques sont en fait principalement limitées par les procédés de fabrication qui ne permettent pas d'obtenir des surfaces suffisamment régulières entre le rotor et son axe. Les frottements au niveau des irrégularités sont d'importantes sources de perte d'énergie et réduisent la vitesse de rotation. Les nanotubes multifeuillets sont constitués de feuillets lisses à l'échelle atomique. La possibilité de glissement entre ces feuillets offre une solution originale à ce problème. Elle donne de plus accès à une physique du frottement à l'échelle nanoscopique qui diffère de celle à l'échelle macroscopique.

## 12.2 Du frottement macroscopique au frottement nanoscopique atomique

### Frottement macroscopique

Les forces de frottement sont les forces qui s'opposent au mouvement entre deux surfaces en contact. Une force est nécessaire pour initier le mouvement entre les deux surfaces (force de frottement statique  $\vec{F}_s$ ) puis pour l'entretenir (force de frottement dynamique  $\vec{F}_d$ ). Dans un modèle simple macroscopique du frottement on a :

$$|\vec{F}_s| = \mu_s |\vec{N}|$$

$$|\vec{F}_d| = \mu_d |\vec{N}|$$

où  $\mu_s$  et  $\mu_d$  sont les coefficients de frottements statique et dynamique avec  $\mu_s > \mu_d$

et  $\vec{N}$  représente la force normale appliquée sur l'une des deux surfaces.

Autrement dit, la force de frottement est proportionnelle à la force normale et ne dépend plus de la vitesse entre les deux surfaces une fois le mouvement initié (en première approximation). Dans ce modèle, les forces de frottement ne dépendent pas non plus de l'aire  $A$  entre les deux surfaces. Une façon simple de comprendre ceci est de considérer que les frottements s'effectuent en fait au niveau d'aspérités sur une aire de contact réelle  $\Delta A$  généralement bien inférieure à  $A$ .

Avec [88] :

$$\Delta A = |\vec{N}|/\sigma_c$$

et

$$F_{\text{frottement}} = \tau_c \Delta A$$

où  $\sigma_c$  est la dureté du matériau,

et  $\tau_c$  est la contrainte de cisaillement entre les deux surfaces.

Ainsi, en doublant l'aire de contact  $A$ , la charge sur chacune de ces aires  $A$  est alors divisée par deux, de même que l'aire de contact réelle  $\Delta A$ . Au final, le frottement total reste donc le même.

### Frottement nanoscopique

Ce résultat ne peut plus être valide lorsque l'aire de contact  $A$  est tellement petite que le frottement a effectivement lieu sur toute l'aire de contact à l'échelle atomique [86, 88, 89]. Comme nous allons l'illustrer plus tard avec des travaux théoriques sur les nanotubes multifeuillets, il faut alors tenir compte de la conformation atomique des deux surfaces. Le frottement dépend généralement de l'aire et de la nature du contact. Il est alors justifié de définir une force de frottement par unité de surface. Le frottement peut dépendre de façon croissante ou encore décroissante de la vitesse. L'étude du frottement et plus généralement d'une tribologie à l'échelle nanoscopique est en fait un nouveau domaine de la physique [86]. L'étude expérimentale du mouvement entre deux surfaces à l'échelle atomique, ou plutôt à l'échelle de la maille, n'est en effet possible que depuis l'existence d'outils pour travailler à cette échelle, parmi lesquels se trouvent des versions modifiées du microscope à force atomique. De part leur taille, l'étude de nano-systèmes électromécaniques rentre aussi naturellement dans ce nouveau domaine de la mécanique. Parmi les questions importantes se trouve la question de la dissipation. A l'échelle macroscopique, l'énergie générée pendant le frottement est dissipée par des contacts élastiques entre les deux surfaces, par des mouvements de dislocation ou des déformations plastiques. A l'échelle atomique les mécanismes de dissipation utilisent les excitations de type phonons. Notons que ces questions concernant le frottement à l'échelle nanoscopique avaient été soulevées par Feynman en 1959 [1].

## 12.3 Pourquoi le frottement interfeuillelet devrait-il être faible ?

### 12.3.1 Modèle simple du frottement à l'échelle atomique

Afin de mieux comprendre le frottement à l'échelle atomique et notamment la dissipation, intéressons-nous au modèle « simple » du frottement d'un atome sur une chaîne

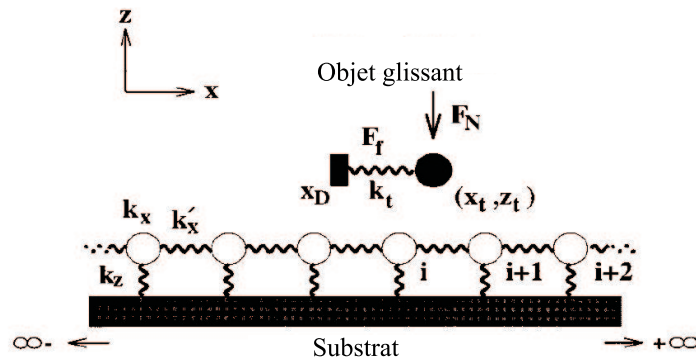


FIG. 12.1 – Modèle de frottement où un atome vient se déplacer sur une chaîne monoatomique [90].  $x_D$  représente la position de l'objet glissant, et  $k_t$ ,  $k_x$ ,  $k_x'$ , et  $k_z$  sont des constantes de raideur.

monoatomique [90] illustré par la figure 12.1. L'objet glissant est représenté par un seul atome qui va être sensible à la rugosité atomique du substrat. Cet atome est tiré par l'extrémité d'un ressort de constante de raideur  $k_t$ . La force  $F_f$  représente alors directement la force de frottement. Le substrat est constitué par une chaîne infinie d'atomes dont les interactions sont modélisées par des constantes de raideur. Le potentiel d'interaction entre l'atome glissant et les atomes du substrat est modélisé par un potentiel de type Lennard-Jones.

La figure 12.2 montre un exemple du résultat du calcul, lorsque l'atome est poussé sur une dizaine d'angstroems, puis tiré de sorte que les positions finales et initiales sont les mêmes. On constate d'une part l'existence d'un phénomène de type « stick-slip ». Ce phénomène, dont l'origine à l'échelle macroscopique se trouve dans la différence entre les coefficients de frottements statique et dynamique, existe aussi à l'échelle atomique. On observe d'autre par l'existence d'une hystérésis qui révèle la présence d'une dissipation. Quelle en est l'origine? Lorsque l'atome est tiré, celui-ci applique en fait une force sur le substrat et induit une déformation locale. L'énergie stockée est ensuite transférée au substrat, sous la forme d'une création locale de modes de phonons qui se propagent ensuite à l'infini. Cette énergie est donc perdue ici à l'infini, et illustre donc le rôle des phonons dans la dissipation.

Ce type d'hystérésis pour des courbes force de frottement/position peut être observé expérimentalement comme cela est illustré dans la figure 12.3 [91], où une pointe AFM est utilisée pour étudier les forces de frottement sur un échantillon de mica. La force de frottement varie latéralement, avec une périodicité liée à la maille.

### 12.3.2 Estimations expérimentales et théoriques du frottement longitudinal interfeuillet

Les premiers résultats expérimentaux concernant le frottement interfeuillet ont été donnés par Cumings et al. [92]. Dans cette expérience, un bout d'un nanotube multifeuillet est

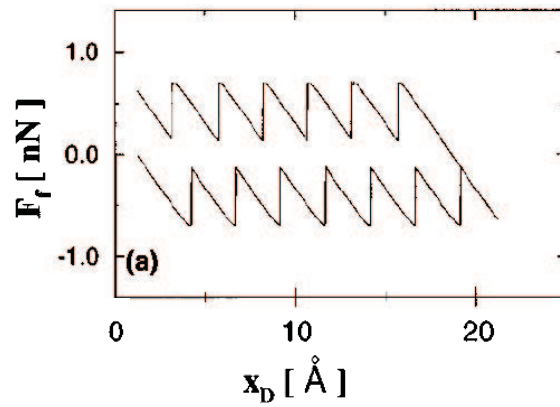


FIG. 12.2 – Variation calculée de la force de frottement pour un aller-retour de  $x_D$  avec  $F_N=0$  N,  $k_t = 0.2$ ,  $k_x = 4.3$ ,  $k'_x = 5.8$ , et  $k_z = 10$  eV/Å<sup>2</sup>

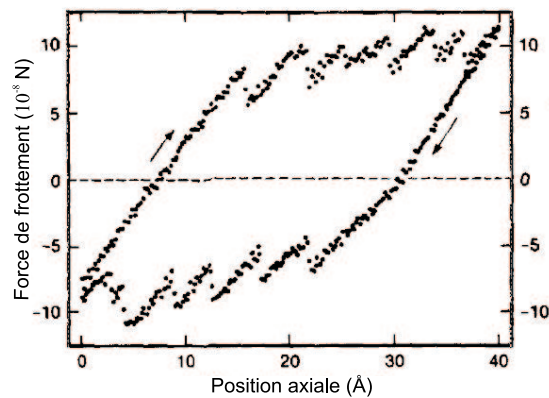


FIG. 12.3 – Courbe d'hystérésis expérimentale force de frottement/position en utilisant la déflexion d'une pointe AFM sur un échantillon de mica. La périodicité observée est liée à la maille [91].

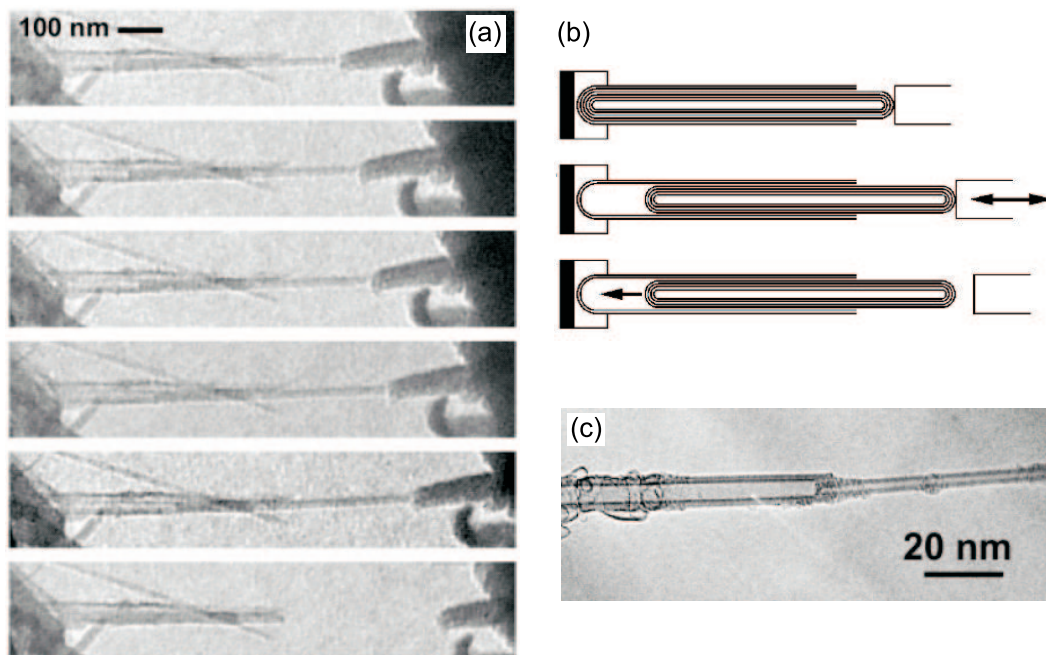


FIG. 12.4 – Première expérience sur le frottement interfeuille longitudinal d'un nanotube de carbone multifeuille par Cumings et Zettl. (a-b) Images faites par microscopie à transmission électronique et schéma montrant le principe de l'expérience. Le nanotube a été ouvert, et une partie des feuillets internes ont été accrochés à un nano-manipulateur. Le coeur du nanotube est alors tiré vers la droite. Lorsque le nano-manipulateur est détaché, les feuillets internes se rétractent complètement à cause des forces de Van der Waals. Cette rétraction se fait en un temps plus court que celui de correspondant au temps entre deux images successives ( $33\text{ ms}$ ). (c) Image faite par transmission électronique montrant un nanotube possédant au départ 9 feuillets. Un coeur de 4 feuillets a presque totalement été retiré.

ouvert avec une méthode similaire à celle décrite précédemment pour éplucher les nanotubes multifeuillets. Ceci est réalisé à l'intérieur d'un microscope électronique à transmission équipé d'un nano-manipulateur, comme illustré dans la figure 12.4. Le nano-manipulateur est alors utilisé pour tirer sur le coeur du nanotube constitué par les feuillets internes n'ayant pas été évaporés. Les auteurs considèrent principalement deux forces dans ce mouvement télescopique. Il y a d'une part les forces de Van der Waals, qui ont tendance à vouloir augmenter la surface de contact entre le coeur du nanotube mobile et les autres feuillets fixes : celles-ci essaient donc de rétracter les feuillets internes. Il y a d'autre part les forces de frottements statique et dynamique interfeuillelet, qui s'opposent au mouvement. En lâchant les feuillets internes du nano-manipulateur, les images montrent que ces derniers reviennent très rapidement à leur position initiale. Ceci montre que ce sont les forces de Van der Waals qui dominent sur les forces de frottement. En estimant les force de Van der Waals et à partir des images avant et après rétraction, il est alors possible de donner une limite supérieure aux forces de frottements statique et dynamique interfeuillelet par unité de surface :

$$F_s/A < 0.66 \text{ MPa}$$

$$F_d/A < 0.43 \text{ MPa}$$

D'autres mesures de frottement longitudinal ont dans le même temps été réalisées en attachant un nanotube multifeuillet entre deux pointes AFM [93]. Celles-ci sont utilisées pour tirer sur les extrémités du tube et faire des mesures de forces. Les auteurs arrivent ainsi à casser un ou plusieurs feuillets externes pour étudier le frottement interfeuillelet. Ils trouvent une valeur moyenne du frottement statique interfeuillelet par unité de surface de l'ordre de  $\sim 0.2 \text{ MPa}$ .

Toutes ces valeurs sont finalement du même ordre de grandeur que ce qui est trouvé dans le graphite cristallin de grande qualité avec un frottement  $\sim 0.25 - 0.75 \text{ MPa}$  [95]. Elles diffèrent cependant de ce qui est attendu théoriquement [94, 96, 97, 98, 99]. La figure 12.5 montre les résultats d'une étude théorique du frottement longitudinal entre deux tubes pour trois types de chiralités différentes [94]. Le feuillet interne est fixe, alors que le coût en énergie du déplacement longitudinal d'un court feuillet externe est étudié en fonction du nombre d'atomes le constituant. La rugosité a été définie comme la variation maximale de l'énergie totale, lorsque le feuillet externe est déplacé sur une cellule unité du feuillet interne. Elle est distincte de la force surfacique de frottement que nous avons définie précédemment, mais donne cependant une première information sur le comportement de celui-ci en fonction des chiralités. Ceci est étudié dans le cas de deux feuillets commensurables avec même angle d'enroulement (chiralités  $(7, 7)/(12, 12)$ ), de deux feuillets commensurables avec angles d'enroulement différents (chiralités  $(11, 2)/(12, 12)$ ) et enfin de deux feuillets incommensurables (chiralité  $(14, 0)/(16, 0)$ ). Il est intéressant de voir que le comportement de la rugosité dépend fortement de ces chiralités. Ainsi dans le cas du nanotube commensurable  $(7, 7)/(12/12)$ , la barrière énergétique augmente linéairement avec le nombre d'atomes. En prenant en compte les degrés de liberté de mouvement des deux feuillets, les auteurs donnent ensuite une estimation de la force par unité de surface correspondante (de l'ordre de quelques  $\text{MPa}$ ). Pour les feuillets incommensurables



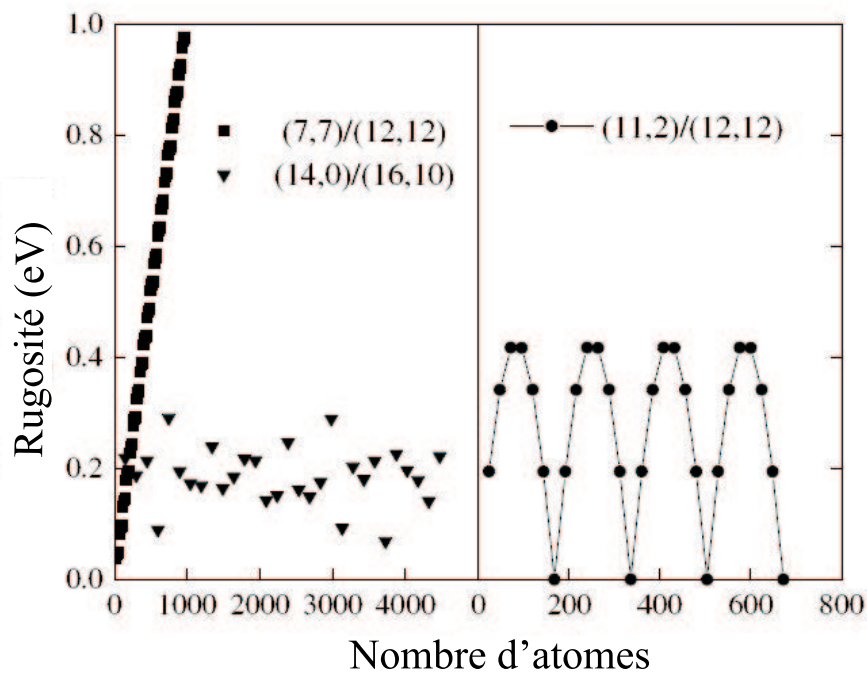


FIG. 12.5 – Rugosité en fonction du nombre d'atomes du feuillet externe dans un système à deux feuillets rigides [94]. Pour le nanotube commensurable  $(7,7)/(12,12)$  (avec même angle d'enroulement) la rugosité augmente linéairement avec le nombre d'atomes. Pour le nanotube incommensurable  $(14,0)/(16,10)$ , celle-ci ne change pas avec la taille du système. Pour le nanotube commensurable  $(11,2)/(12,12)$  (avec angle d'enroulement différent), la rugosité devient périodiquement très petite (tous les 336 atomes).

qui constituent statistiquement le cas le plus probable, cette barrière énergétique est très faible et non extensive avec la taille du système. Autrement dit, le frottement interfeuillelet attendu entre deux feuillelets sans défauts incommensurables devrait être négligeable devant  $\sim 1 \text{ MPa}$ . Les auteurs montrent par contre que l'ajout d'une faible concentration de défauts augmente le frottement : celui-ci a de plus un comportement linéaire avec la taille du feuillelet externe. En conclusion, les valeurs de frottement longitudinal expérimentales sont intermédiaires entre, les valeurs négligeables attendues pour des feuillelets incommensurables, et celles plus élevées calculées pour des feuillelets commensurables avec même angle d'enroulement. Elles pourraient alors indiquer la présence de défauts. Nous venons ici de décrire principalement les résultats théoriques de Kolmogorov et al. : notons finalement que le calcul théorique du frottement interfeuillelet, de façon analogue à celui de la conductance interfeuillelet, reste une question difficile. Suivant les hypothèses faites pour modéliser les interactions entre deux feuillelets, les conclusions peuvent être légèrement différentes. Dans les travaux de Saito et al. [96], par exemple, le frottement entre deux feuillelets sans défauts incommensurables semble pouvoir rester non négligeable pour certaines chiralités précises.

Maintenant que nous avons illustré pourquoi le frottement interfeuillelet devrait être faible, intéressons-nous au frottement entre deux feuillelets en rotation. Fabriquons pour cela un nouveau type de nano-système électromécanique.



## Chapitre 13

# Nano-pendule électromécanique utilisant un nanotube de carbone multifeuillet

Nous décrivons la fabrication d'un NEMS qui permet de mettre en rotation une petite plaque métallique. Celle-ci est attachée sur un feuillet interne d'un nanotube de carbone multifeuillet. Comme illustré dans la figure 13.1, ce feuillet peut tourner à l'intérieur des autres feuillets fixés par des électrodes suspendues. L'accès aux feuillets internes est rendu possible par la technique d'épluchage des nanotubes multifeuillets. La mise en rotation se fait grâce à des forces électrostatiques en utilisant deux électrodes latérales qui jouent le rôle de stator.

### 13.1 Différentes étapes de fabrication

Ce nano-système électromécanique est fabriqué en quatre étapes. Les nanotubes multifeuillets, synthétisés par décharge d'arc électrique, sont dispersés dans du dichloroéthane et déposés sur une surface de silicium oxydé. La couche d'oxyde est plus grande que celle utilisée dans les précédents travaux et a une épaisseur de  $1000\text{ nm}$ . Les nanotubes de diamètres compris entre  $15$  et  $25\text{ nm}$  sont sélectionnés par AFM. Ces derniers sont en effet

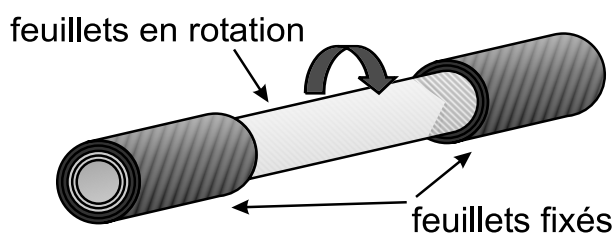


FIG. 13.1 – Les feuillets internes peuvent tourner à l'intérieur des feuillets externes fixes.

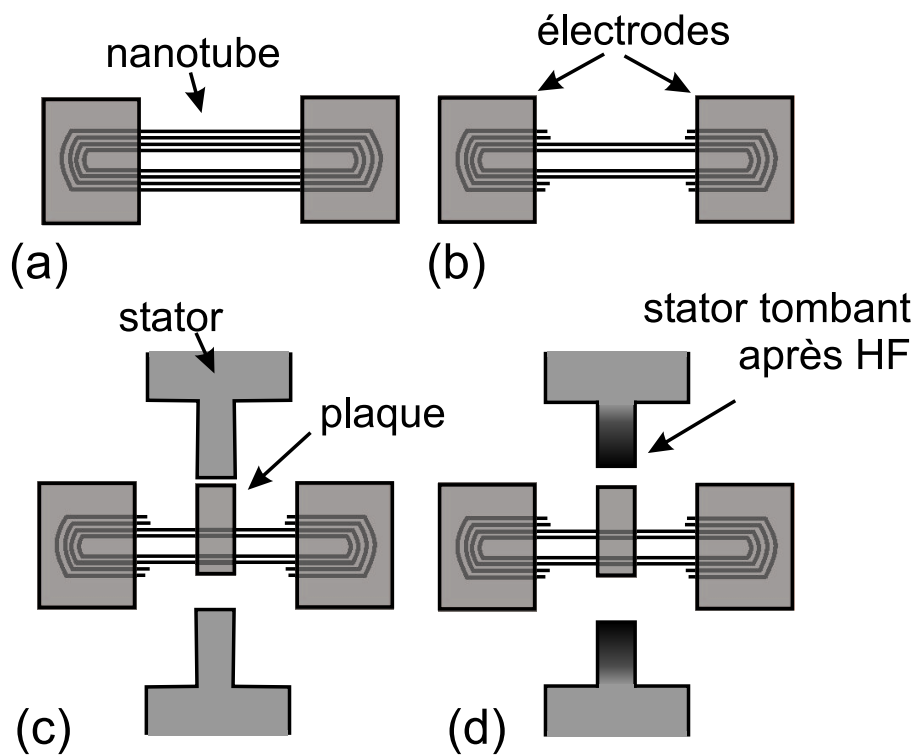


FIG. 13.2 – Les quatre étapes de fabrication. (a) Le nanotube multifeuillet est contacté par deux électrodes conductrices (10 nm de chrome/60 nm d'or) séparées de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . (b) Plusieurs feuillets sont enlevés entre les deux contacts pour accéder de façon contrôlée à un feuillet interne. (c) Deuxième lithographie pour fabriquer la plaque et les électrodes jouant le rôle de stator (10 nm de chrome/25 nm d'or). (d) Obtention d'une structure suspendue en attaquant la couche d'oxyde avec une solution d'acide fluorhydrique.

plus robustes et vont mieux résister à la fabrication. Les nanotubes sont ensuite contactés par deux électrodes en utilisant la lithographie électronique (figure 13.2(a)). Ces électrodes vont être utilisées à la fois pour contrôler le potentiel électrique de la plaque et tenir les feuillets externes du nanotube.

Dans la figure 13.2(b), la technique d'épluchage [51, 50] est utilisée pour enlever plusieurs feuillets entre les électrodes dans le but d'accéder aux feuillets internes. Nous avons vu que le nombre de feuillets évaporés est totalement contrôlé. Il est typiquement de 5-10 feuillets pour obtenir un glissement entre feuillet plus faible. Ceci permet en effet une auto-sélection des deux feuillets ayant les surfaces les plus parfaites et opposant le moins de frottement au mouvement. Il ne faut cependant pas enlever plus de feuillets dans le but de garder un seul ou très peu de feuillets internes. La structure n'est en effet alors plus assez rigide et robuste pour résister à l'étape de séchage de l'échantillon à la fin de la fabrication.

La figure 13.2(c) montre les structures qui sont fabriquées lors d'une deuxième étape de lithographie. Une petite plaque métallique de 500 nm de long est attachée sur les feuillets internes qui vont permettre la rotation. La plaque, positionnée de façon asymétrique sur le tube, permet au côté le plus long d'être attiré électrostatiquement vers l'une des deux électrodes fabriquées lors de cette même étape, et servant de stator. La largeur de ces deux électrodes (200 nm) a été choisie de façon à ce que ces dernières tombent sur la surface après l'étape de gravure de la couche d'oxyde. Dans une telle géométrie en effet, la plaque peut bouger entre les deux électrodes latérales. Si ces électrodes étaient laissées à la même hauteur que l'échantillon, le contrôle du mouvement pourrait être plus difficile. La plaque pourrait par exemple être bloquée lorsqu'elle est dirigée vers une électrode. L'application d'un potentiel sur l'autre électrode ne permettrait pas, dans cette position symétrique, d'exercer un couple électrostatique sur la plaque. Remarquons finalement que les électrodes tenant le nanotube ont été faites plus larges pour ne pas tomber.

La dernière étape, illustrée dans la figure 13.2(d), est l'attaque de 500 nm de la couche d'oxyde par une solution d'acide fluorhydrique [43]. L'échantillon est ensuite rincé et séché en utilisant l'éthanol chaud comme dernier solvant. Le problème principal lors du séchage est l'endommagement des structures suspendues par les forces de tension de surface.

## 13.2 Echantillons après fabrication

La figure 13.3 montre deux exemples de structure après fabrication. Nous remarquons que la plaque métallique n'est plus horizontale mais a déjà tourné. Le mouvement a été provoqué par les forces de tension de surface de l'éthanol lors du séchage. Au contraire, il a été montré que la plaque reste horizontale lorsque le nanotube multifeuillet n'est pas épluché [100]. Notons que la rotation de la plaque a été observée sur la plupart des échantillons, mais pas sur tous. Dans ces derniers cas, la plaque ne bouge pas à cause d'un résidu de résist entre celle-ci et le reste de la structure. (figure13.4).

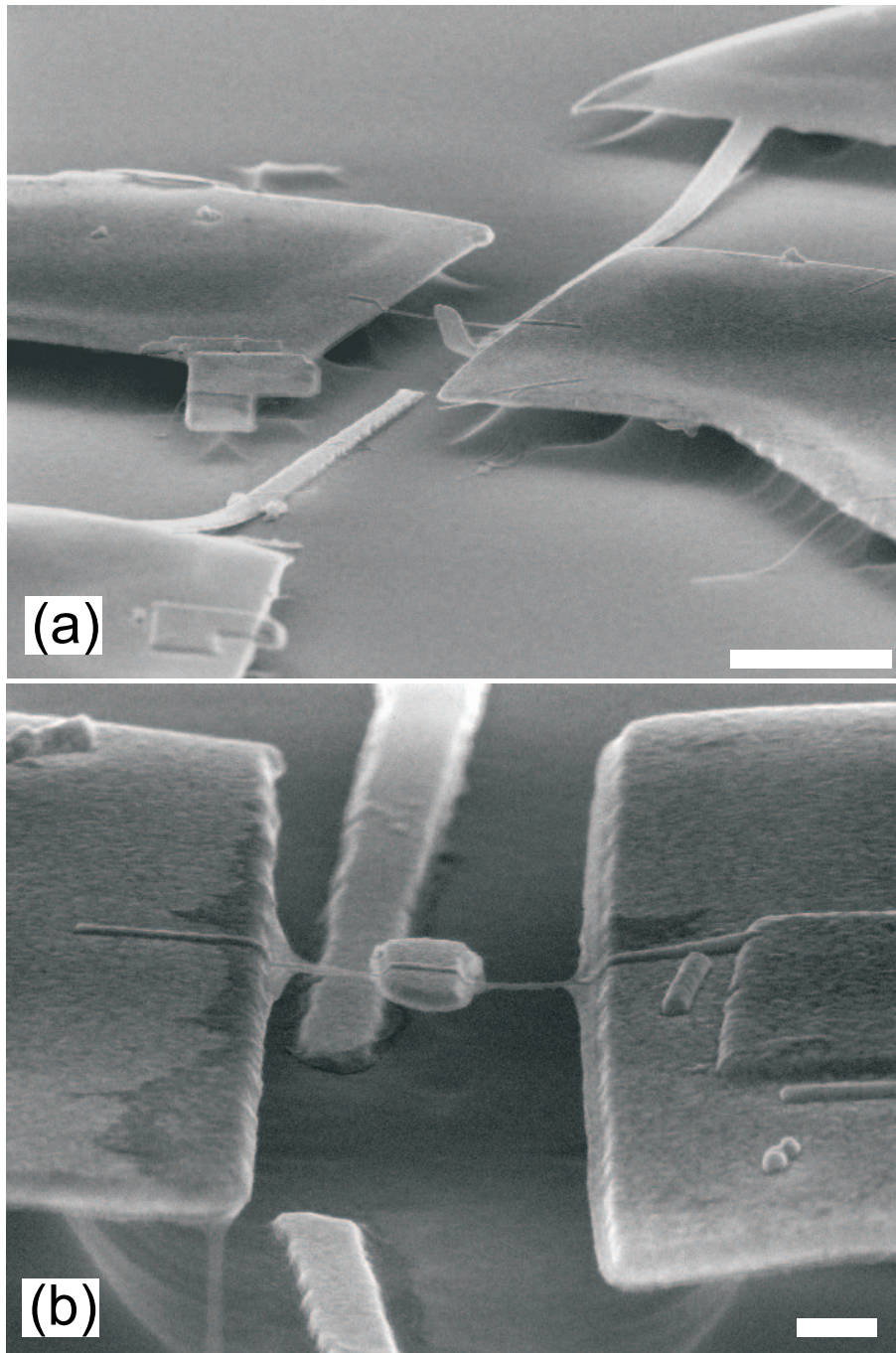


FIG. 13.3 – Images faites par microscopie électronique montrant deux échantillons après fabrication. (a) La barre d'échelle représente  $1\mu m$ . (b) La barre d'échelle représente  $200\text{ nm}$ .

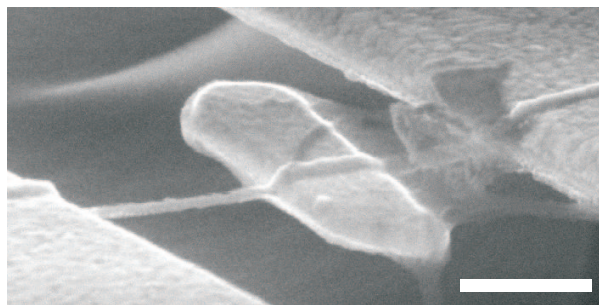


FIG. 13.4 – Image montrant la présence d'un résidu de résist empêchant la plaque de tourner. La barre d'échelle représente 200 *nm*.

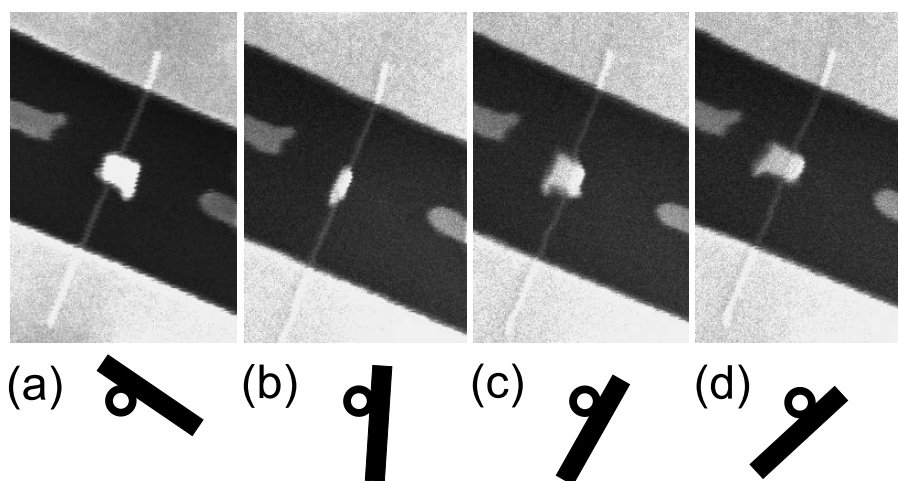


FIG. 13.5 – Images faites par microscopie électronique pour (a)  $V = 0 \text{ V}$ ,  $\theta = 0$ ; (b)  $V = 40 \text{ V}$ ,  $\theta = 35$ ; (c)  $V = 49 \text{ V}$ ,  $\theta = 65$ ; (d)  $V = 59 \text{ V}$ ,  $\theta = 75$ . Le schéma en-dessous de chaque image montre la rotation de la plaque autour du nanotube multifeuillet. La barre d'échelle représente 400 *nm*.

### 13.3 Mise en mouvement du NEMS

La mise en mouvement peut être provoquée électrostatiquement par les électrodes latérales. La figure 13.5 montre des images d'un échantillon vu du dessus. Celles-ci ont été réalisées dans notre microscope électronique qui a été modifié pour pouvoir contacter électriquement les différentes électrodes. Dans la figure 13.5(a), la plaque est orientée vers l'électrode latérale de droite. Pour faire tourner la plaque vers la gauche, une tension  $V$  est appliquée entre la plaque et l'électrode de gauche. Au lieu de se faire en un seul coup, le mouvement s'effectue de la manière suivante. La plaque reste tout d'abord fixe lorsque l'on augmente la tension sur l'électrode de gauche, alors que les électrodes tenant le nanotube et l'électrode de droite sont laissées à la masse. Lorsque  $V = 40 \text{ V}$ , la plaque tourne brusquement pour prendre une position presque verticale (figure 13.5(b)). Un autre déplacement est observé pour  $V = 49 \text{ V}$  (figure 13.5(c)). La tension doit être augmentée jusqu'à



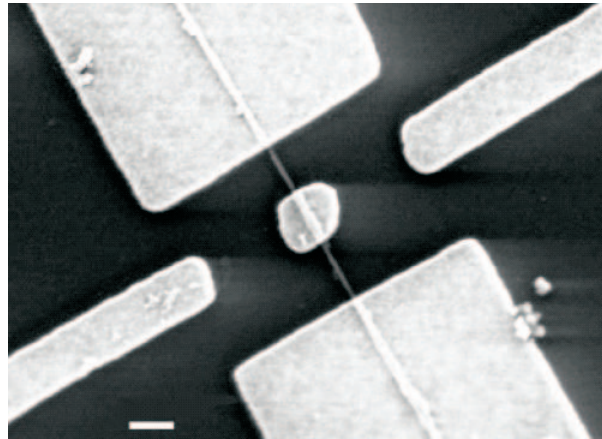


FIG. 13.6 – Image faite par microscopie électronique montrant la réalisation d'un nano-moteur par Fennimore et al. [101]. La plaque est directement attachée sur le feuillet externe du nanotube multifeuillet. Les électrodes latérales sont d'abord utilisées pour déchirer mécaniquement un ou plusieurs feuillets de façon à obtenir le degré de liberté de rotation. La barre d'échelle représente 300 nm.

$V = 59V$  pour que la plaque prenne sa position finale, face à l'électrode de gauche (figure 13.5(d)).

La plaque métallique reste ensuite dans la même position lorsque la tension est remise à zéro. Ceci montre que la rotation n'est pas due à une torsion du nanotube. Celle-ci replacerait en effet la plaque à sa position initiale, comme cela a été observé dans d'autres travaux lorsqu'aucun feuillet n'est épluché [100]. Nous avons essayé ensuite de faire revenir la plaque vers l'électrode de gauche. Cela n'a pas été possible, même en appliquant la tension maximum  $V_{max} = 100 V$  fournie par le générateur sur cette électrode. Elle est en fait un peu plus éloignée du nanotube. Le couple électrostatique créé n'est alors pas suffisant pour initier la rotation. En tenant compte de cette géométrie, les calculs que nous allons faire plus bas prédisent en effet qu'une tension supérieure à  $V_{max}$  est nécessaire. Une optimisation de la géométrie des électrodes devrait pouvoir résoudre ce problème.

### 13.4 Réalisation d'un nano-moteur par une équipe de l'université de Berkeley

Dans le même temps où nous réalisons ces travaux, Fennimore et al. [101] ont réussi la fabrication d'un nano-moteur avec une approche tout à fait similaire comme le montre la figure 13.6. L'élément clé est de même un nanotube de carbone multifeuillet et l'exploitation du faible frottement interfeuillet. La plaque est cependant directement attachée sur le feuillet externe. Le degré de liberté de rotation est obtenu en fatiguant mécaniquement le nanotube multifeuillet. Pour cela, des tensions importantes sont successivement appliquées entre la plaque et les électrodes latérales, jusqu'au déchirement de un ou plusieurs feuillets. Le mouvement de la plaque est alors électrostatiquement contrôlé, en utilisant de plus la

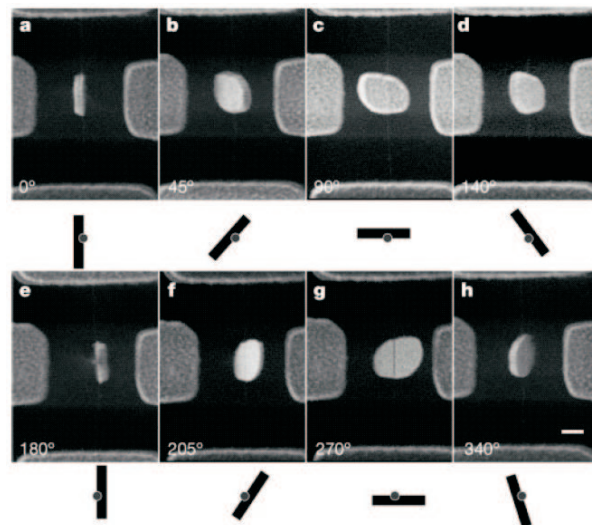


FIG. 13.7 – Images faites par microscopie électronique du nanomoteur réalisé par Fennimore et al. [101]. La plaque peut réaliser des rotations complètes. La grille sous l'oxyde de silicium est utilisée comme troisième électrode servant de stator.

grille comme troisième stator. Des tours entiers peuvent être effectués (figure 13.7). Aucune estimation du frottement interfeuillelet n'est cependant donnée. Ceci est probablement dû au manque d'information sur la zone où le frottement a effectivement lieu.



## Chapitre 14

# Détermination expérimentale du frottement statique entre deux feuillets en rotation

Nous donnons maintenant une estimation du frottement statique entre deux feuillets. Nous savons que ce frottement a lieu sous les électrodes tenant le nanotube, entre deux feuillets compris entre le feuillet interne sur lequel est accroché la plaque et le feuillet externe tenu par les électrodes. Le diamètre du feuillet interne et externe est connu, ainsi que les positions et géométries de la plaque et des électrodes latérales. Nous pouvons alors calculer la capacité  $C(\theta)$  entre la plaque et l'électrode sur laquelle est appliquée une différence de potentiels, où  $\theta$  représente l'angle de rotation de la plaque. Pour une différence de potentiels  $V$  fixée, le couple exercé sur la plaque est alors  $M(\theta) = \frac{d}{d\theta}(\frac{1}{2}C(\theta)V^2)$ . En connaissant l'angle  $\theta$  et la tension  $V$  pour lesquels la plaque se met en mouvement, nous déduisons le couple s'opposant au frottement statique de la plaque. Nous pouvons alors estimer la force de frottement statique par unité de surface entre les deux feuillets.

### 14.1 Calcul de la capacité en fonction de l'angle de rotation de la plaque

Nous avons utilisé Femlab afin de calculer les capacités entre les deux plaques en fonction des différents angles de rotation  $\theta$ . Ce programme permet de résoudre en 3D l'équation de Poisson en utilisant une méthode de calcul de type éléments finis. La figure 14.1 montre un exemple de dessin utilisé, avec Femlab, représentant la plaque tournante et l'électrode jouant le rôle de stator, pour calculer la capacité à un angle  $\theta$  donné. Les autres éléments, tel que le nanotube multifeuillet et les deux électrodes qui le soutiennent, n'ont pas été pris en compte.

Les résultats des calculs sont donnés dans la figure 14.2(a). On peut vérifier que la capacité augmente bien lorsque la plaque se rapproche de l'électrode latérale. Elle atteint ensuite un maximum pour  $\theta = 90$  et diminue ensuite lorsque la rotation éloigne la plaque

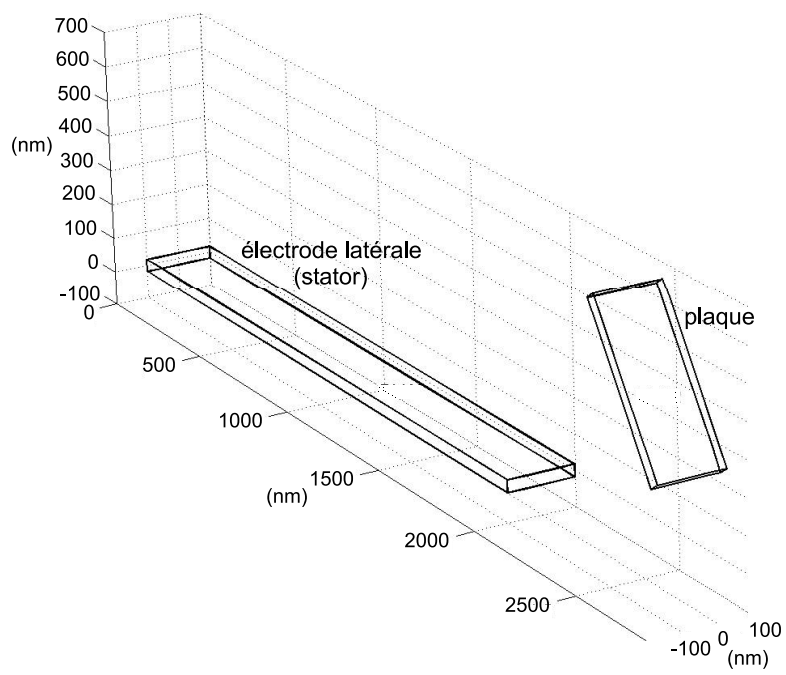


FIG. 14.1 – Exemple de dessin 3D utilisé avec Femlab pour le calcul de la capacité entre la plaque et l'électrode latérale. Les positions des différentes structures ont été déterminées à partir des images par microscopie électronique.

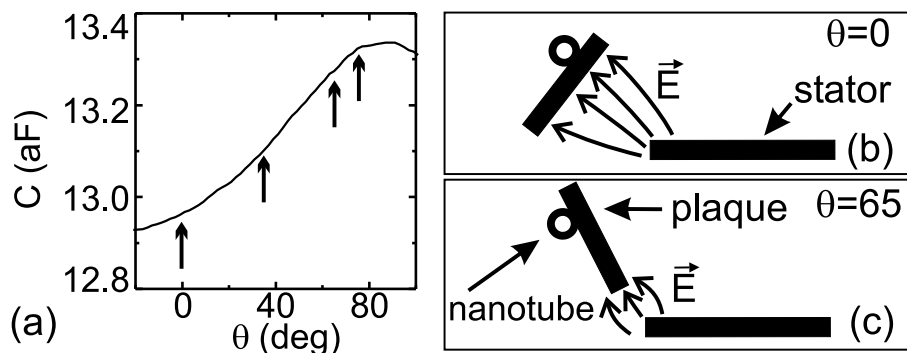


FIG. 14.2 – (a) Calcul de la capacité entre la plaque et l'électrode latérale en fonction de l'angle de rotation  $\theta$ . Les flèches correspondent aux différentes images par microscopie électronique. (b) et (c) Représentation schématique des champs électriques pour deux géométries différentes.

de l'électrode. La capacité trouvée a le même ordre de grandeur que celle que l'on peut grossièrement estimer pour deux plaques parallèles, de surface  $S = 200 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  distante de  $e = 500 \text{ nm}$ . On trouve en effet  $C = \epsilon_0 S/e \approx 2 \text{ aF}$ . Il se peut, cependant, que les éléments de structure que nous n'avons pas pris en compte, écrantent le champ électrique, et réduisent la valeur de la capacité calculée. Dans la figure 14.2(b) par exemple, une partie des lignes de champ, qui se dirigent vers la surface de la plaque, pourrait être écrantée par le nanotube à proximité. La situation est différente pour le cas de la figure 14.2(c) où le nanotube et les électrodes le portant se trouvent maintenant éloignées des lignes de champs. Ceci suggère donc que la capacité entre la plaque et l'électrode latérale est mieux décrite par les calculs lorsque  $\theta = 65$  degrés. C'est donc cette situation que nous considérons pour estimer le couple exercé sur la plaque.

## 14.2 Estimation de la force de frottement entre deux feuillets en rotation

La plaque commence à tourner lorsque le couple électrostatique  $\Gamma_{el}$  appliqué dépasse le couple de frottement statique  $\Gamma_f$ . On a donc  $\Gamma_{el} = \Gamma_f = \frac{1}{2} \left( \frac{dC}{d\theta} \right) V^2$ . On en déduit alors que la force de frottement statique entre les deux feuillets en rotation est  $F_{frottement} = \Gamma_f / r$  où  $r$  est le bras de levier, c'est à dire ici le rayon de la surface où le glissement a lieu. Nous ne savons pas exactement entre quels feuillets se fait ce glissement. Ce sont en effet les feuillets entre lesquels le frottement est le plus faible qui vont être sélectionnés. Nous savons par contre que le rayon initial du nanotube est  $10 \text{ nm}$ , et que le rayon du nanotube épluché sur lequel est accroché la plaque est  $8 \text{ nm}$ . On peut donc choisir  $r = 9 \pm 1 \text{ nm}$ . La force de frottement statique trouvée entre les deux feuillets est alors  $F_{frottement} = 48 \pm 5 \text{ nN}$ .

## 14.3 Estimation du frottement interfeuille et interprétation

Nous supposons maintenant que le frottement est proportionnel à la surface de contact. Dans notre cas, celle-ci est cylindrique avec une longueur de  $1 \mu m$  et un rayon de  $r = 9 \pm 1 nm$ . La force de frottement statique par unité de surface est alors de  $0.85 \pm 0.15 MPa$ . Cette valeur est proche de la valeur trouvée de  $0.25 - 0.75 MPa$  pour du graphite cristallin de grande qualité [95], et un peu plus grande que les mesures  $F_{frottement}/S \sim 0.2 MPa$  [93] et  $F_{frottement}/S < 0.7 MPa$  [92] obtenues pour un frottement longitudinal interfeuille. Elle diffère à nouveau des travaux théoriques qui prévoient un frottement plus faible avec l'incommensurabilité entre différents feuillets sans défauts. L'augmentation du frottement est donc probablement due à l'existence de défauts [94], ou à une déformation des feuillets qui éloigne de la circularité parfaite considérée théoriquement. Cela donnerait une première explication au blocage de la plaque à certaines positions. Une seconde explication pourrait être une variation des propriétés de frottement, avec l'angle de rotation, due aux configurations atomiques des deux surfaces (de façon analogue à ce qui était observé avec une pointe afm sur du mica dans la figure 12.3).

## 14.4 Conclusion et perspectives

En conclusion de cette partie, nous avons réalisé la première étape de la fabrication d'un nanomoteur. Le point clé de ce nano-système électromécanique est la possibilité de façonner un nanotube de carbone multifeuille, et donc d'exploiter le faible frottement entre les différents feuillets. Ces feuillets sont en effet lisses à l'échelle atomique. L'étude du frottement à l'échelle atomique prévoit de plus un frottement très faible, négligeable devant  $1 MPa$ , lorsque les deux feuillets sont dans des géométries atomiques incommensurables. Nous avons pu donner une estimation du frottement (statique) par unité de surface de deux feuillets en rotation. La valeur trouvée de  $\sim 0.85 MPa$ , est en bon accord avec, d'une part, les mesures expérimentales du frottement longitudinal entre deux feuillets, et d'autre part, les mesures de frottement dans du graphite cristallin. Cette valeur n'est cependant pas aussi faible que celle prévue théoriquement. Ce constat rejoint d'ailleurs celui que nous avons fait lors de l'estimation expérimentale de la conductance interfeuille. Celle-ci était elle-aussi plus grande que celle prévue par certains travaux théoriques, basés sur une incommensurabilité parfaite entre deux feuillets. Les hypothèses pour expliquer cet écart sont donc aussi analogues, à savoir, la présence de défauts ou de déformations venant détruire partiellement les propriétés liées à l'incommensurabilité des deux feuillets.

Il serait très intéressant, en perspective, de continuer ces travaux afin de réaliser des rotations complètes et surtout de coupler des mesures de frottement interfeuille à des mesures de conductance. On pourrait par exemple étudier la conductance en fonction de l'angle de rotation entre feuillets, regarder si il y a ou non la présence de phénomènes

périodiques, ou encore analyser les variations de la conductance en fonction du frottement.





# Conclusion Générale



En conclusion, les nanotubes de carbone multifeuillets sont des objets complexes mais complets pour l'étude de la matière à l'échelle nanoscopique. Cette thèse a contribué à une meilleure connaissance de leurs propriétés électronique et mécanique, d'une part, par l'utilisation de nouvelles méthodes pour sonder les propriétés des feuillets internes, et d'autre part, par la mesure expérimentale de paramètres importants caractérisant la physique interfeuille.

Des mesures de résistance quatre points non locales nous ont permis, tout d'abord, de montrer que dans le régime linéaire, à basse tension, une partie du courant est transporté par le premier feuillet interne. Les dépendances spatiales exponentielles de ces mesures mettent en évidence que la longueur typique, permettant à un électron de passer d'un feuillet à un autre feuillet, est de l'ordre d'un micromètre. Un modèle de ligne résistive à deux feuillets donne alors accès à une première mesure de la conductance interfeuille  $g \sim (10 \text{ k}\Omega)^{-1}/\mu\text{m}$ . Celle-ci ne dépend pas de la température, et reste en accord avec un modèle simple de transport de type tunnel entre les orbitales  $\pi$  de feuillets voisins. Ces mesures montrent, finalement, que le transport dans les nanotubes de carbone multifeuillets est très anisotrope, avec une anisotropie de résistivité  $\rho_{\perp}/\rho_{\parallel}$  de l'ordre de  $10^6$ .

Dans le régime de saturation, à haute tension, nous avons utilisé une technique d'épluchage des nanotubes de carbone pour étudier le nombre de canaux de conduction de chaque feuillet, en fonction de son diamètre et de sa longueur. Le nombre de feuillets et le nombre de modes participant au transport dans ce régime sont directement accessibles, à partir du nombre et de l'amplitude des sauts de courant observés lors de l'épluchage. Nous en déduisons qu'une majorité de feuillet participent à la conduction, en transportant un courant compris entre  $\sim 10$  et  $\sim 60 \mu\text{A}$ . Comparé aux  $25 \mu\text{A}$  transportés par les deux modes d'un nanotube monofeuillet métallique dans ce régime, le nombre de modes par feuillet varie donc de 0 à 4, suivant sa chiralité et les paramètres géométriques (diamètre, longueur). Cette variation du nombre de modes, observée en fonction des paramètres géométriques, est en bon accord avec un mécanisme de transmission tunnel Zener : celui-ci permet aux sous-bandes non croisées les plus proches du point de neutralité de charge de participer au transport.

Cette technique et la structure concentrique des nanotubes multifeuillets ont enfin été exploitées pour réaliser l'axe nanométrique de rotation d'un nano-système électromécanique. Les surfaces parfaitement lisses à l'échelle atomique entre deux feuillets, ont permis de faire tourner une petite plaque métallique grâce à un couple électrostatique exercé par des électrodes latérales. Nous pouvons alors estimer le frottement par unité de surface entre deux feuillets  $\sim 0.85 \text{ MPa}$ . Cette valeur est comparable à celle trouvée pour le graphite.

De façon générale, les propriétés interfeuillets mesurées diffèrent de celles qui étaient calculées théoriquement, en prenant comme hypothèse une incommensurabilité parfaite entre feuillets. Ainsi, la conductance interfeuille est faible mais n'est pas négligeable ou nulle. Il en est de même pour le frottement interfeuille. Ces écarts sont probablement dus, en partie, à la présence de défauts. Des défauts atomiques, de type lacune ou défaut interstitiel, ont récemment été observés précisément et caractérisés sur des nanotubes à deux parois [102].

Il pourrait être très intéressant, d'une part, de continuer l'étude de nanotubes multi-

feuillets en se concentrant sur des nanotubes à deux parois. La méthode de mesure quatre points donne accès aux informations importantes pour chaque feuillet (résistivité, courant) ainsi qu'à la conductance interfeuillet. Il serait alors possible d'étudier l'influence du diamètre, des chiralités (feuillet métallique, semi-conducteur) sur les propriétés de transport interfeuillet. De plus, comme il n'y a que deux feuillets, cette technique pourrait être encore utilisée à plus haute tension pour suivre l'évolution de l'ensemble de ces paramètres. L'utilisation de nanotubes multifeuillets pour fabriquer des nano-systèmes électromécaniques reste, d'autre part, un secteur à explorer, notamment pour l'étude de propriétés mécaniques couplées à des mesures de transport. Il serait par exemple intéressant de suivre à la fois la conduction et le frottement interfeuillet lorsque les feuillets sont en rotation. La structure concentrique, qu'il est possible d'exploiter, laisse donc encore de nombreuses perspectives d'étude des propriétés électroniques et mécaniques de ces beaux objets que sont les nanotubes de carbone.

## Annexe :

# Conductance interfeuillet et règles de sélection

Nous avons défini, dans le chapitre concernant les généralités sur les nanotubes de carbone, le vecteur  $\vec{T}$  correspondant à la maille 1D d'un nanotube de carbone. De façon générale, le potentiel 1D lié au réseau varie donc périodiquement, avec une période qui est fonction de la chiralité  $(n, m)$  du nanotube ou du feuillet.

Les calculs du transport interfeuillet qui utilisent le formalisme de Bardeen n'ayant pas des résultats analytiques simples [52], nous illustrons dans cette annexe les règles de sélection en faisant l'analogie entre un feuillet et un système d'électrons libres de longueur  $L$  perturbé par un potentiel périodique de période  $a$ , à une dimension. Nous supposons notamment que les fonctions d'onde solutions peuvent être décrites sur la base des ondes planes.

A partir du théorème de Bloch et des conditions de Born-von Karman, ces fonctions d'ondes peuvent être écrites sous la forme :

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{\vec{k}}(\vec{r})$$

puis [103] :

$$\psi_{\vec{k}}(x) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k}-\vec{K}} \exp(i(\vec{k} - \vec{K}) \cdot \vec{r})$$

avec :

$$\vec{K} = p \Delta\vec{K} \text{ vecteur du réseau réciproque, } \Delta\vec{K} = \frac{2\pi}{a} \vec{e}_x,$$

$$k = \frac{n}{N} \frac{2\pi}{a} \text{ et } N = L/a \text{ le nombre de mailles,}$$

où  $n$  et  $p$  sont des entiers.

Ces fonctions d'onde s'écrivent sous la forme d'ondes planes  $\varphi(n, p)$  avec :

$$\varphi(n, p) \propto \exp(i(\frac{n}{N} - p)\frac{2\pi}{a}x)$$

La formule de Bardeen donne la conductance entre deux systèmes dont la description en terme de fonctions d'onde est connue :

$$G = \frac{4\pi e^2}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{1\mu} - E_F) \delta(E_{2\nu} - E_F)$$

avec

$$M_{\mu\nu}(\vec{k}_{1\mu}, \vec{k}_{2\nu}) = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma} (\psi_{2\nu}^* \nabla \psi_{1\mu} - \psi_{1\mu} \nabla \psi_{2\nu}^*) dS$$

Pour deux systèmes périodiques 1D de périodicité respective  $a_1$  et  $a_2$ , l'élément de matrice tunnel entre les ondes planes  $\varphi_1(n_1, p_1)$  et  $\varphi_2(n_2, p_2)$  s'écrit donc :

$$M_{n_1, p_1, n_2, p_2} = \frac{-\hbar^2}{2m} \int_{-L/2}^{L/2} (\varphi_2(n_2, p_2)^* \nabla \varphi_1(n_1, p_1) - \varphi_1(n_1, p_1) \nabla \varphi_2(n_2, p_2)^*) dx$$

En posant, pour les vecteurs d'onde des ondes planes considérée :

$$k'_1 = (\frac{n_1}{N_1} - p_1) \frac{2\pi}{a_1}$$

$$k'_2 = (\frac{n_2}{N_2} - p_2) \frac{2\pi}{a_2}$$

On trouve alors :

$$M_{n_1, p_1, n_2, p_2} \propto \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} \exp(i(k'_1 - k'_2).x) dx$$

Une condition nécessaire pour qu'il y ait une conductance entre les deux systèmes, est qu'il existe des couples d'entiers  $n_1, p_1$  et  $n_2, p_2$  de sorte que :

$$M_{n_1, p_1, n_2, p_2} \neq 0$$

**Premier cas :  $L = \infty$**

$$M_{n_1, p_1, n_2, p_2} \propto \delta(k'_1 - k'_2)$$

Pour que  $M$  ne soit pas nul il faut donc :

$$(\frac{n_1}{N_1} - p_1) \frac{2\pi}{a_1} = (\frac{n_2}{N_2} - p_2) \frac{2\pi}{a_2}$$

Equivalent de :

$$k_1 - p_1 \Delta K_1 = k_2 - p_2 \Delta K_2$$

Ceci donne la règle de sélection : il doit y avoir conservation des vecteurs d'onde (à des translations des vecteurs d'onde des réseaux réciproques près). Cette règle s'ajoute à celle de la conservation d'énergie. Pour les nanotubes multifeuillets, la différence de diamètre entre deux feuillets ne permet pas de vérifier ces deux conditions.

**Deuxième cas :  $L$  est finie**

$$M_{n_1, p_1, n_2, p_2} \propto \frac{\sin[(k_1 - k_2)\frac{L}{2}]}{[(k_1 - k_2)\frac{L}{2}]}$$

Les règles de sélections sont cette fois-ci moins strictes.  $M$  a une valeur non négligeable pour :

$$|\left(\frac{n_1}{N_1} - p_1\right)\frac{2\pi}{a_1} - \left(\frac{n_2}{N_2} - p_2\right)\frac{2\pi}{a_2}| \leq \frac{2\pi}{L}$$

Equivalent de :

$$(k_1 - k_2) - (p_1\Delta K_1 - p_2\Delta K_2) \leq \frac{2\pi}{L}$$

Il n'y a plus de conservation stricte des vecteurs d'onde.

En conclusion, ces résultats permettent d'illustrer que :

- pour une longueur infinie des feuillets, les règles de sélection imposent une conservation des vecteurs d'onde qui ne peut être vérifiée : la conduction interfeuille est alors impossible.
- s'il y a une longueur typique du système (par exemple longueur du tube, longueur inélastique en présence de défauts, etc ...), ces règles de sélection deviennent moins strictes et la conductance peut ne pas être nulle.





# Bibliographie

- [1] R. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Caltech's Engineering and Science magazine*, 1960.
- [2] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, 1998.
- [4] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56–58, 1991. NOV 7.
- [5] S. Iijima and I. Toshinari. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363 :603–605, 1993. JUN 17.
- [6] D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, 363 :605–607, 1993. JUN 17.
- [7] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Electronic structure of graphene tubules based on c60. *Physical Review B*, 46(3) :1804, 1992. JUL 15.
- [8] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, and C. T. White. Are fullerene tubules metallic? *Physical Review Letters*, 68(5) :631, 1992. FEB 3.
- [9] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules. *Physical Review Letters*, 68(10) :1579, 1992. MAR 9.
- [10] J. W. G. Wilder, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and C. Dekker. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391 :59–62, 1998. JAN 01.
- [11] T. W. Odom, J. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391 :62–64, 1998. JAN 01.
- [12] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 1, 1957. JUL.
- [13] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. *Nature*, 397 :598–601, 1999. FEB 18.

- [14] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386 :474–477, 1997. AP 03.
- [15] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 280(5370) :1744–1746, 1998. JUN 12.
- [16] A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, L. Forro, T. Nussbaumer, and C. Schonenberger. Aharonov-bohm oscillations in carbon nanotubes. *Nature*, 397(6721) :673–675, 1999. FEB 25.
- [17] M. Kociak, A. Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, and H. Bouchiat. Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 86(11) :2416, 2001. MAR 12.
- [18] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature*, 393(6680) :49–52, 1998. MAY 7.
- [19] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris. Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 73(17) :2447–2449, 1998. OCT 26.
- [20] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. J. Dai. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature*, 424(6949) :654–657, 2003. AUG 7.
- [21] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, and C. Dekker. Carbon nanotube intramolecular junctions. *Nature*, 402(6759) :273–276, 1999. NOV 18.
- [22] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris. Carbon nanotube inter- and intramolecular logic gates. *Nano Letters*, 1(9) :453–456, 2001. SEP.
- [23] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker. Logic circuits with carbon nanotube transistors. *Science*, 294(5545) :1317–1320, 2001. NOV 9.
- [24] T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C. L. Cheung, and C. M. Lieber. Carbon nanotube-based nonvolatile random access memory for molecular computing. *Science*, 289(5476) :94–97, 2000. JUL 7.
- [25] J. Kong, N. R. Franklin, C. W. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. J. Cho, and H. J. Dai. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 287(5453) :622–625, 2000. JAN 28.
- [26] P. G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami, and A. Zettl. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *Science*, 287(5459) :1801–1804, 2000. MAR 10.
- [27] S. Ghosh, A. K. Sood, and N. Kumar. Carbon nanotube flow sensors. *Science*, 299(5609) :1042–1044, 2003. FEB 14.
- [28] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Lohneysen, and M. M. Kappes. Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes. *Science*, 301(5631) :344–347, 2003. JUL 18.

- [29] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. McLean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, and D. J. Walls. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent dna assembly. *Science*, 302(5650) :1545–1548, 2003. NOV 28.
- [30] K. H. Choi, J. P. Bourgoin, S. Auvray, D. Esteve, G. S. Duesberg, S. Roth, and M. Burghard. Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate. *Surface Science*, 462(1-3) :195–202, 2000. AUG 10.
- [31] G. S. Duesberg, A. P. Graham, M. Liebau, R. Seidel, E. Unger, F. Kreupl, and W. Hoenlein. Growth of isolated carbon nanotubes with lithographically defined diameter and location. *Nano Letters*, 3(2) :257–259, 2003. FEB.
- [32] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, 283(5407) :1513–1516, 1999. MAR 5.
- [33] B. Babic, J. Furer, S. Sahoo, S. Farhangfar, and C. Schonenberger. Intrinsic thermal vibrations of suspended doubly clamped single-wall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 3(11) :1577–1580, 2003. NOV.
- [34] M. R. Falvo, R. M. Taylor, A. Helser, V. Chi, F. P. Brooks, S. Washburn, and R. Superfine. Nanometre-scale rolling and sliding of carbon nanotubes. *Nature*, 397(6716) :236–238, 1999. JAN 21.
- [35] B. Bourlon, C. Miko, L. Forro, D. C. Glattli, and A. Bachtold. Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 93(17) :176806, 2004. OCT 22.
- [36] B. Bourlon, D. C. Glattli, B. Placais, J. M. Berroir, C. Miko, L. Forro, and A. Bachtold. Geometrical dependence of high-bias current in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(2) :026804, 2004. JAN 16.
- [37] B. Bourlon, D. C. Glattli, C. Miko, L. Forro, and A. Bachtold. Carbon nanotube based bearing for rotational motions. *Nano Letters*, 4(4) :709–712, 2004.
- [38] R. A. Jishi, L. Venkataraman, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Phonon modes in carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 209(1,2) :77, 1993. JUN 25.
- [39] R. Barnett, E. Demler, and E. Kaxiras. Electron-phonon interaction in ultrasmall-radius carbon nanotubes. *Physical Review B*, 71 :035429, 2005. JAN 31.
- [40] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejon. Phonon dispersion in graphite. *Physical Review Letters*, 92(7) :075501, 2004. FEB 20.
- [41] Z. Yao, C. L. Kane, and C. Dekker. High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(13) :2941–2944, 2000. MAR 27.
- [42] O. Dubay and G. Kresse. Accurate density functional calculations for the phonon dispersion relations of graphite layer and carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67(3) :035401, 2003. JAN 15.
- [43] J. Nygard and D. H. Cobden. Quantum dots in suspended single-wall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(25) :4216–4218, 2001. DEC 17.

- [44] M. Kruger, M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schonenberger, and L. Forro. Electrochemical carbon nanotube field-effect transistor. *Applied Physics Letters*, 78(9) :1291–1293, 2001. FEB 26.
- [45] R. P. H. Chang S. N. Song, X. K. Wang and J. B. Ketterson. Electronic properties of graphite nanotubules from galvanomagnetic effects. *Physical Review Letters*, 72(5) :697, 1994. JAN 31.
- [46] A. Yu. Kasumov, I. I. Khodos, P. M. Ajayan, and C. Colliex. In *Proceedings of the International Workshop, Fullerenes and Atomic Clusters, St. Petersburg, Russia, 1995*.
- [47] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J. P. Heremans, C. H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede. Quantum transport in a multiwalled carbon nanotube. *Physical Review Letters*, 76(3) :479, 1996. JAN 15.
- [48] C. Schonenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, and L. Forro. Interference and interaction in multi-wall carbon nanotubes. *Applied Physics a-Materials Science and Processing*, 69(3) :283–295, 1999. SEP.
- [49] A. Bachtold, M. de Jonge, K. Grove-Rasmussen, P. L. McEuen, M. Buitelaar, and C. Schonenberger. Suppression of tunneling into multiwall carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 87(16) :166801–1–166801–4, 2001. OCT 15.
- [50] P. G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, and P. Avouris. Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 86(14) :3128–3131, 2001. APR 2.
- [51] P. C. Collins, M. S. Arnold, and P. Avouris. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown. *Science*, 292(5517) :706–709, 2001. APR 27.
- [52] Y. G. Yoon, P. Delaney, and S. G. Louie. Quantum conductance of multiwall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66(7) :073407, 2002. AUG 15.
- [53] S. Roche, F. Triozon, A. Rubio, and D. Mayou. Conduction mechanisms and magnetotransport in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 64(12) :121401, 2001. SEP 15.
- [54] F. Triozon, S. Roche, A. Rubio, and D. Mayou. Electrical transport in carbon nanotubes : Role of disorder and helical symmetries. *Physical Review B*, 69(12) :121410, 2004. MAR.
- [55] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University, New York, 1993.
- [56] A. K. Dutta. Electrical conductivity of single crystals of graphite. *Physical Review*, 90(2) :187–192, 1953.
- [57] W. Primak. C-axis electrical conductivity of graphite. *Physical Review*, 103(3) :544–546, 1956.
- [58] C. Uher and L. M. Sander. Unusual temperature-dependence of the resistivity of exfoliated graphites. *Physical Review B*, 27(2) :1326–1332, 1983.

- [59] K. Matsubara, K. Sugihara, and T. Tsuzuku. Electrical-resistance in the c-direction of graphite. *Physical Review B*, 41(2) :969–974, 1990. JAN 15.
- [60] S. Sanvito, Y. K. Kwon, D. Tomanek, and C. J. Lambert. Fractional quantum conductance in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(9) :1974–1977, 2000. FEB 28.
- [61] A. A. Maarouf, C. L. Kane, and E. J. Mele. Electronic structure of carbon nanotube ropes. *Physical Review B*, 61(16) :11156–11165, 2000. APR 15.
- [62] D. H. Kim and K. J. Chang. Electron transport in telescoping carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66(15) :155402, 2002. OCT 15.
- [63] K. H. Ahn, Y. H. Kim, J. Wiersig, and K. J. Chang. Spectral correlation in incommensurate multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 90(2) :026601, 2003. JAN 17.
- [64] A. Hansson and S. Stafstrom. Intershell conductance in multiwall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 67(7) :075406, 2003. FEB 15.
- [65] S. Uryu. Electronic states and quantum transport in double-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 69(7), 2004. FEB.
- [66] P. G. Collins, R. Martel, K. Liu, and Avouris P. Multiple-shell diffusive conduction in multiwalled carbon nanotubes. In *AIP Conference Proceedings, Electronic Properties of Novel Materials-Molecular Nanostructures*.
- [67] J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stockli, C. Duschl, L. Forro, W. A. deHeer, and A. Chatelain. Purification and size-selection of carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 9(10) :827, 1997. AUG 8.
- [68] R. Busch, G. Ries, H. Werthner, G. Kreiselmeyer, and G. Saemannschenko. New aspects of the mixed state from 6-terminal measurements on bi2sr2cacu2ox single-crystals. *Physical Review Letters*, 69(3) :522–525, 1992. JUL 20.
- [69] A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl, and P. L. McEuen. Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(26) :6082–6085, 2000. JUN 26.
- [70] M. C. Schabel and J. L. Martins. Energetics of interplanar binding in graphite. *Physical Review B*, 46(11) :7185–7188, 1992. SEP 15.
- [71] J. C. Charlier, X. Gonze, and J. P. Michenaud. Graphite interplanar bonding - electronic delocalization and van-der-waals interaction. *Europhysics Letters*, 28(6) :403–408, 1994. NOV 20.
- [72] L. X. Benedict, N. G. Chopra, M. L. Cohen, A. Zettl, S. G. Louie, and V. H. Crespi. Microscopic determination of the interlayer binding energy in graphite. *Chemical Physics Letters*, 286(5-6) :490–496, 1998. APR 17.
- [73] A. M. Lunde, K. Flensberg, and A.-P. Jauho. Intershell resistance in multiwall carbon nanotubes : A coulomb drag study. *Physical Review B*, 71(17) :125408, 2005. MAR 16.

- [74] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson. Electron transport and hot phonons in carbon nanotubes. *Condensed Matter*, page 0503278, 2005. JA 31.
- [75] A. Javey, J. Guo, M. Paulsson, Q. Wang, D. Mann, M. Lundstrom, and H. J. Dai. High-field quasiballistic transport in short carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 92(10), 2004. MAR 12.
- [76] B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 79(8) :1172–1174, 2001. AUG 20.
- [77] F. Kreupl, A. P. Graham, G. S. Duesberg, W. Steinhogel, M. Liebau, E. Unger, and W. Honlein. Carbon nanotubes in interconnect applications. *Microelectronic Engineering*, 64(1-4) :399–408, 2002. OCT.
- [78] P. L. McEuen, M. S. Fuhrer, and H. K. Park. Single-walled carbon nanotube electronics. *Ieee Transactions on Nanotechnology*, 1(1) :78–85, 2002. MAR.
- [79] J. Li, Q. Ye, A. Cassell, H. T. Ng, R. Stevens, J. Han, and M. Meyyappan. Bottom-up approach for carbon nanotube interconnects. *Applied Physics Letters*, 82(15) :2491–2493, 2003. APR 14.
- [80] M. P. Anantram. Current-carrying capacity of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 62(8) :R4837–R4840, 2000. AUG 15.
- [81] M. S. Sze. *Physics of Semiconductors Devices*. Wiley Interscience, New York, 1981.
- [82] W. Trimmer. *Micromechanics and mems : Classic and seminal papers to 1990*. IEEE Press, New York, 1997.
- [83] M. Roukes. Nanoelectromechanical systems face the future. *Physics World*, 14(2), 2001. FEB.
- [84] H. G. Craighead. Nanoelectromechanical systems. *Science*, 290(5496) :1532–1535, 2000. NOV 24.
- [85] M. Mehregany, Senturia S. D., J. H. lang, and P. Nagarkar. *IEEE Trans. Electron. Dev.*, 39 :2060, 1992.
- [86] J. Krim. Friction at the atomic scale. *Scientific American*, 275(4) :74–80, 1996. OCT.
- [87] J. Krim. Friction at the nano-scale. *Physics World*, 2005. FEB.
- [88] B. N. J. Persson. Sliding friction. *Surface Science Reports*, 33 :83–119, 1999.
- [89] H. S. Nalwa. *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, chapter 12. Academic Press, 2000.
- [90] A. Buldum and S. Ciraci. Atomic-scale study of dry sliding friction. *Physical Review B*, 55(4) :2606–2611. JAN 15.
- [91] C. M. Mate G. M. McClelland R. Erlandsson, G. Hadziioannou and S. Chiang. Atomic scale friction between the muscovite mica cleavage plane and a tungsten tip. *Journal of Chemical Physics*, 89(8) :5190, 1988. OCT 15.
- [92] J. Cumings and A. Zettl. Low-friction nanoscale linear bearing realized from multi-wall carbon nanotubes. *Science*, 289(5479) :602–604, 2000. JUL 28.

- [93] M. F. Yu, B. I. Yakobson, and R. S. Ruoff. Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(37) :8764–8767, 2000. SEP 21.
- [94] A. N. Kolmogorov and V. H. Crespi. Smoothest bearings : Interlayer sliding in multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 85(22) :4727–4730, 2000. NOV 27.
- [95] D. E. Soule and C. W. Nezbeda. Direct basal-plane shear in single-crystal graphite. *Journal of Applied Physics*, 39(11) :5122, 1968.
- [96] R. Saito, R. Matsuo, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Anomalous potential barrier of double-wall carbon nanotube. *Chemical Physics Letters*, 348(3-4) :187–193, 2001. NOV 9.
- [97] J. C. Charlier and J. P. Michenaud. Energetics of multilayered carbon tubules. *Physical Review Letters*, 70(12) :1858–1861, 1993. MAR 22.
- [98] Y. Zhao, C. C. Ma, G. H. Chen, and Q. Jiang. Energy dissipation mechanisms in carbon nanotube oscillators. *Physical Review Letters*, 91(17) :175504, 2003. OCT 24.
- [99] J. Servantie and P. Gaspard. Methods of calculation of a friction coefficient : Application to nanotubes. *Physical Review Letters*, 91(18) :185503, 2003. OCT 31.
- [100] P. A. Williams, S. J. Papadakis, A. M. Patel, M. R. Falvo, S. Washburn, and R. Superfine. Torsional response and stiffening of individual multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 89(25) :255502, 2002. DEC 16.
- [101] A. M. Fennimore, T. D. Yuzvinsky, W. Q. Han, M. S. Fuhrer, J. Cumings, and A. Zettl. Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature*, 424(6947) :408–410, 2003. JUL 24.
- [102] K. Urita, K. Suenaga, T. Sugai, H. Shinohara, and S. Iijima. In situ observation of thermal relaxation of interstitial-vacancy pair defects in a graphite gap. *Physical Review Letters*, 94(15) :155502, 2005. APR 20.
- [103] N. W. Ashcroft and Mermin N. D. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.







## Résumé

Cette thèse a pour objet l'étude expérimentale des propriétés électroniques et mécaniques des nanotubes de carbone multifeuillets. Cela nécessite de trouver des méthodes pour mesurer le courant dans les feuillets internes ou encore sonder les propriétés électroniques/mécaniques interfeuillets. L'accès à ces informations reste cependant difficile car les électrodes ne sont en contact direct qu'avec le feuillet externe. Dans le régime linéaire, à basse tension, des mesures de résistance quatre points montrent qu'essentiellement deux feuillets participent à la conduction, et donnent accès à la première mesure de la conductance interfeuillet. A haute tension, une technique permettant d'enlever un à un les différents feuillets met en évidence qu'une majorité de feuillets transportent, selon leur géométrie, un courant de saturation compris entre 10 et 60  $\mu A$ . Ceci montre une faible variation du nombre de modes transportant du courant, en bon accord avec un mécanisme tunnel Zener entre sous-bandes non croisées. Enfin, cette technique est utilisée afin de mesurer le frottement mécanique entre deux feuillets en rotation. Pour cela, un nouveau type de nano-système électromécanique a été fabriqué, représentant une première étape pour la réalisation d'un nano-moteur.

**Mots-clés :** nanotube de carbone, physique mesoscopique, nanotechnologies, nano-système électromécanique, frottement

## Abstract

This thesis is devoted to the experimental study of electronic and mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes. This implies to find some methods to measure the current in inner shells or probe the intershell electronic/mechanical properties. However, the access to these informations remains difficult because electrodes are in direct contact only with the outer shell. In the linear regime, at low bias, four points resistance measurements show that essentially two shells contribute to conduction and enable the first determination of the intershell conductance. At high bias a technique allowing to remove individual shell one by one reveals that most of the shells are now carrying a saturation current between 10 and 60  $\mu A$  depending on their geometry. This shows a weak variation of the number of current carrying modes, in good agreement with a model including a Zener tunneling effect between non-crossed subbands. Finally this technique is used to measure the mechanical friction between two rotating shells. To that end, a novel type of nano-electromechanical system has been fabricated which represents the first step toward the realisation of a nano-motor.

**Keywords :** carbon nanotube, mesoscopic physics, nanotechnology, nano-electromechanical system, friction