

# Transport électronique dans les nanotubes de carbone individuels sous conditions extrêmes

**Christophe Caillier**

Directeurs de thèse :

*Alfonso San Miguel*

*Anthony Ayari*

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures*

## 1. Introduction

- Motivations
- Résultats préliminaires

## 2. Techniques expérimentales

## 3. Effets de la pression sur des nanotubes individuels

- Étude du contact or / nanotube métallique sous pression
- Étude d'un transistor à base d'un nanotube individuel

## Conclusion

## 1. Introduction

- Motivations
- Résultats préliminaires

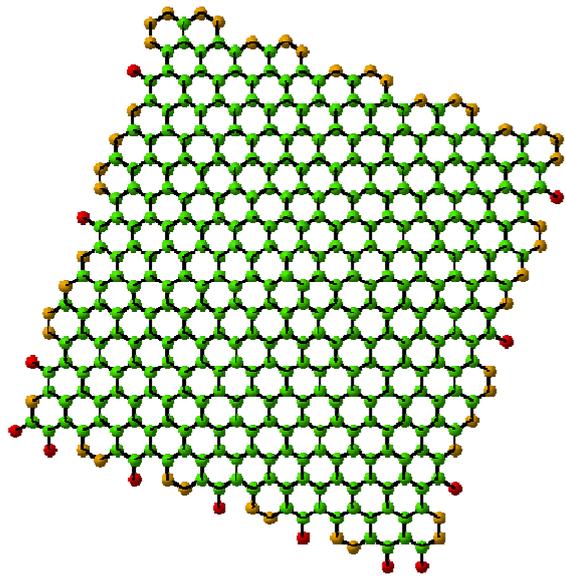
## 2. Techniques expérimentales

## 3. Effets de la pression sur des nanotubes individuels

- Étude du contact or / nanotube métallique sous pression
- Étude d'un transistor à base d'un nanotube individuel

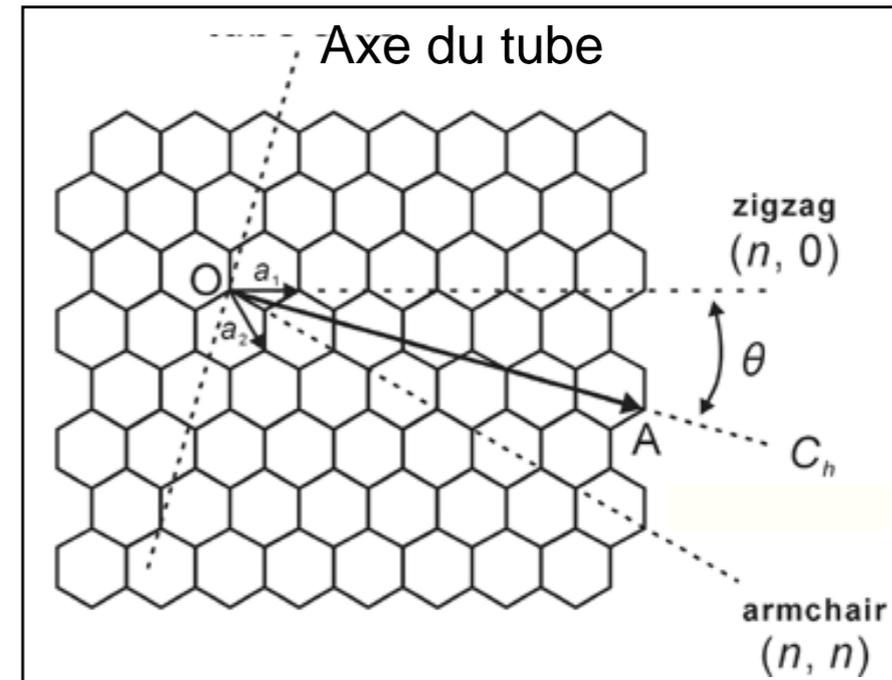
## Conclusion

# Nanotubes de carbone : définition



- Monocouche de carbone enroulée
- Diamètre nanométrique
- Longueur > micromètre

- Défini par sa chiralité



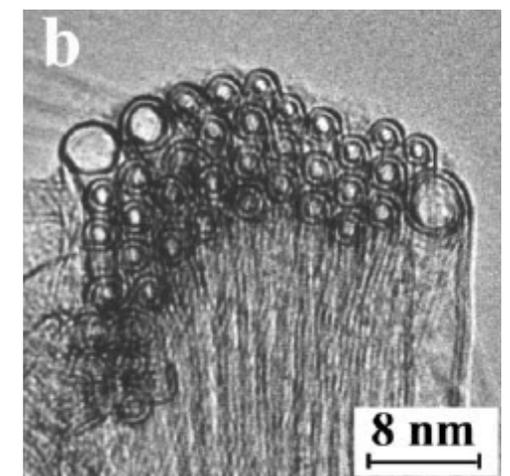
$$\mathbf{C}_h = n \mathbf{a}_1 + m \mathbf{a}_2$$

Objet existant sous de multiples formes :

- Diamètres
- Chiralités
- Nombre de parois
- Individuels / en fagot



Iijima et Ichihashi, Nature 363, 603 (1993)

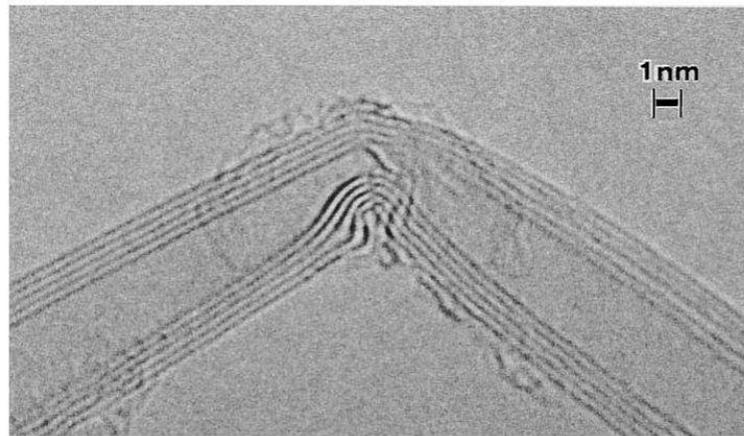


Colomer *et al*, J. Mater. Chem. 14, 603 (2004)

# Propriétés remarquables des nanotubes

## Mécaniques

- Rigide comme le diamant ( $E \sim 1$  TPa)
- Très résilient ( $\sim 100$  x acier)
- Flexible

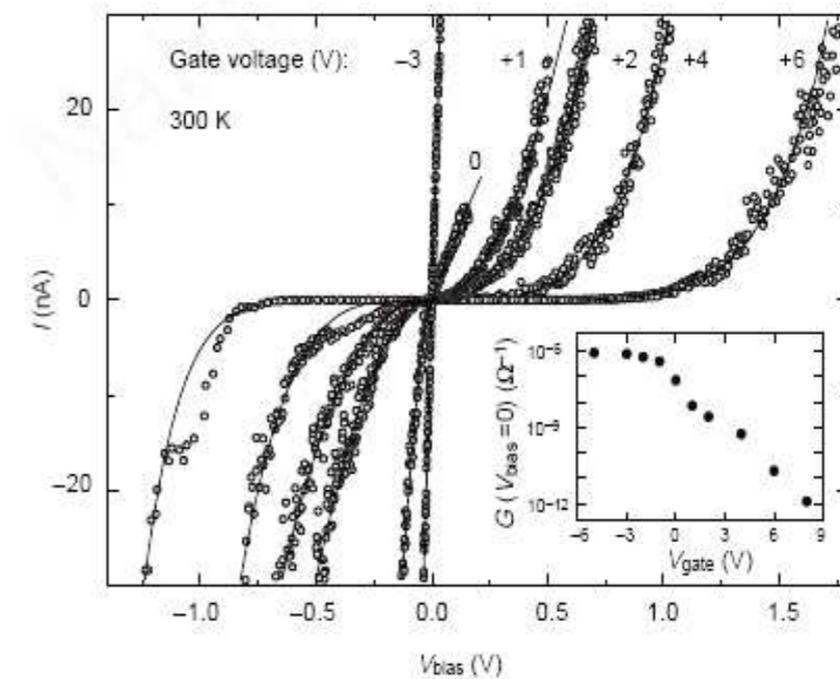


Iijima *et al.* Journal of Chemical Physics **104**, 2089 (1996)

- Résistant à la pression  
~ 35 GPa quasi réversible  
~ 70 GPa non réversible
- Léger

## Électroniques

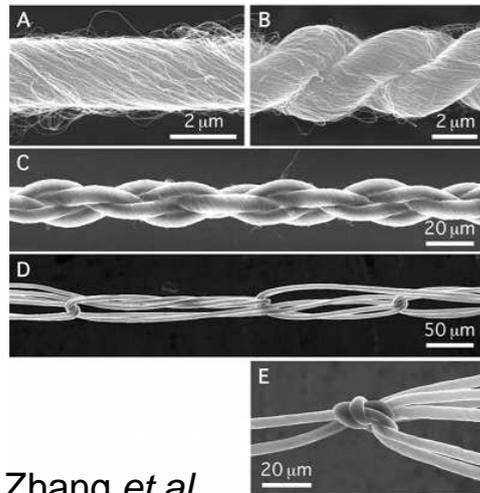
- Densité de courant élevée ( $10^6$  fois plus que le cuivre)
- Métalliques ou semiconducteurs
- Transistors à effets de champ



S. J. Tans *et al.*  
Nature **393**, 49 (1998)

## Matériaux léger et résistants

- Fibres / textiles
- Matériaux composites

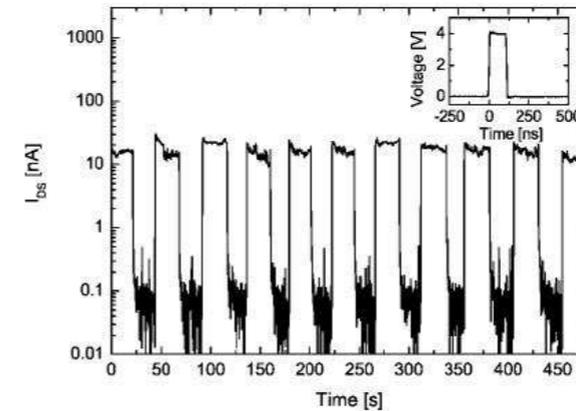


Zhang *et al.*  
Science 306, 1358 (2004)



## Nano-électronique

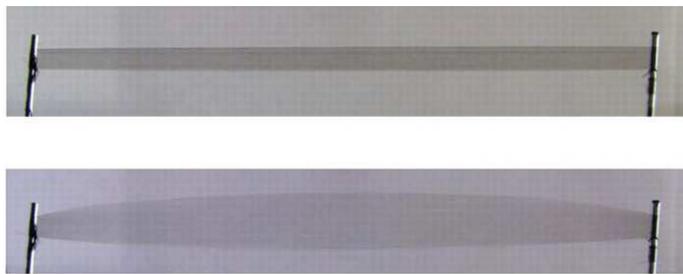
- Circuits logiques
- Mémoires



Rinkiö *et al.*  
Nano Letters 9, 643 (2009)

## Matériaux fonctionnels

- Matériaux résistants et conducteurs
- Muscles artificiels

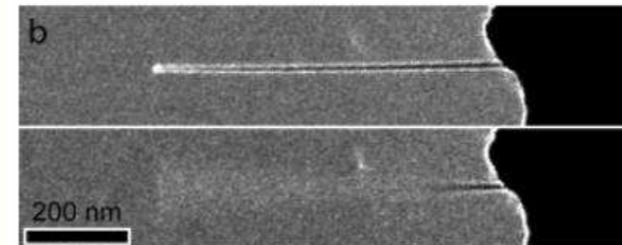


Aliev *et al.* Science 323, 1575 (2009)



## Nano-électromécanique

- Capteurs de déformations
- Détecteurs de masse
- Démodulateur vibrant (nano radio)



Jensen *et al.*  
Nano Letters 7, 3508 (2007)



## Utilisation des propriétés électroniques des nanotubes

- Matériaux sous contraintes
- Dispositifs électroniques (pouvant subir des contraintes)
- Dispositifs électromécaniques

→ Nécessité de connaître l'évolution de ces propriétés sous contraintes,  
La pression est une contrainte intéressante

## État de l'art pour les nanotubes sous pression:

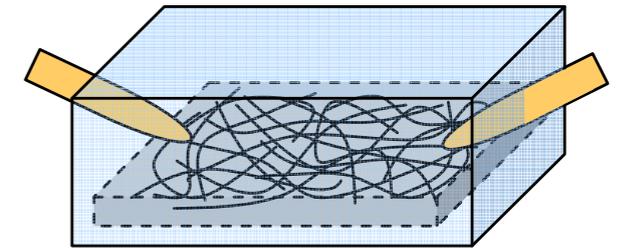
- L'évolution électronique a été relativement peu étudiée expérimentalement
- L'évolution structurale reste sujette à quelques contradictions

## De plus, la pression peut aider à comprendre :

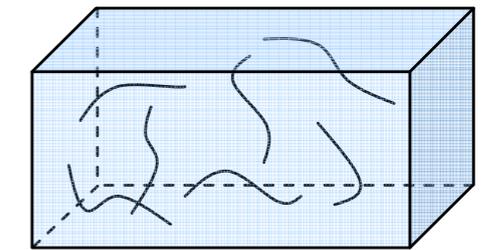
- Effet de l'environnement chimique

## Les différentes approches :

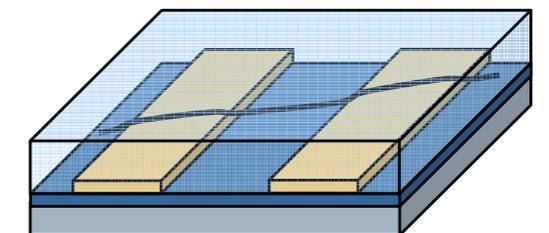
- Étude de nanotubes en masse (ex: tapis ou réseaux)
  - + Méthode directe, résultats statistiques
  - Distribution de diamètres / chiralités, nombreux contacts
- Étude de nanotubes individualisés
  - + Nanotubes isolés, pas de contacts, résultats statistiques
  - Transport impossible, effets du surfactant
- Étude de nanotubes individuels contactés
  - + Proche applications, résultats individuels → vs théorie
  - Nécessité de contacts précis, grand volume requis



Ex :  
- Monteverde *et al.* Phys. Rev. Lett. **97**, 176401 (2006)  
- Falconi *et al.* Statistical Physics and Beyond **757**, 146 (2005)



Ex : Deacon I. Phys. Rev. B **74**, 201402(R) (2006)



## Transport dans les **Nanotubes Individuels** sous **Conditions Extrêmes**

- **Projet ANR regroupant**
  - Équipe *Nanomatériaux sous conditions extrêmes* du LPMCN
  - Équipe *Physique des nanostructures et émission de champ* du LPMCN
  - Laboratoire des colloïdes, verres et nanomatériaux (Montpellier)
- **Objectifs**
  - Étudier les propriétés électroniques de nanotubes individuels sous pression
    - Apporter une nouvelle méthodologie pour étudier ces matériaux
    - Obtenir une description précise de leur évolution sous pression (structure électronique, transitions de phase, changement de symétrie)
    - Développer de nouvelles sondes nanométriques pour les pression extrêmes

## 1. Introduction

- Motivations
- Résultats préliminaires

## 2. Techniques expérimentales

## 3. Effets de la pression sur des nanotubes individuels

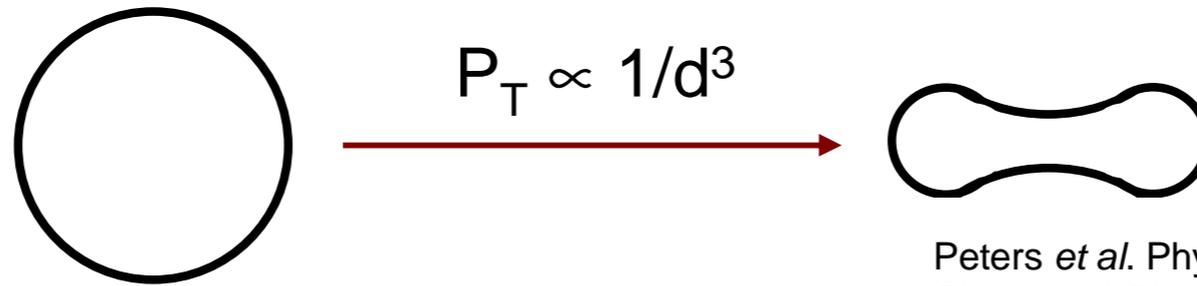
- Étude du contact or / nanotube métallique sous pression
- Étude d'un transistor à base d'un nanotube individuel

## Conclusion

## Informations sur :

- Évolution structurale des nanotubes sous pression
  - Expérience originale de spectroscopie Raman
- Propriétés électroniques des nanotubes sous pression
  - Modèle simple prédisant les propriétés des nanotubes à basse pression

De nombreux modèles prédisent un changement de section des nanotubes sous pression



Peters *et al.* Phys. Rev. B **61**, 5939 (2000)

Chan *et al.* Phys. Rev. B **68**, 075404 (2003)

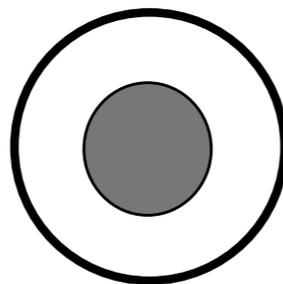
Hasegawa et Nishidate. Phys. Rev. B **74**, 115401 (2006)

- Spectroscopie Raman (mesure *in situ*, mais indirecte)

- Observation d'une transition dépendant du diamètre

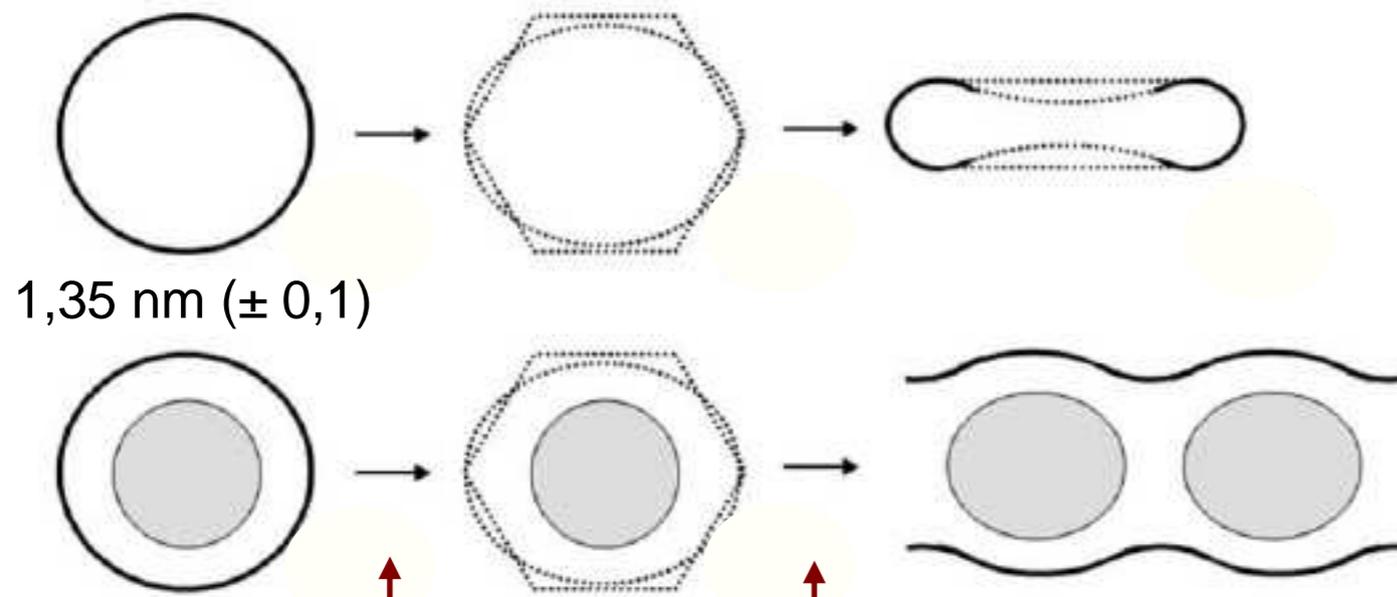
Ghandour *et al.* Phys. Rev. B **78**, 125420 (2008)

- Pour obtenir plus d'informations : « un œil dans les nanotubes » ...



Insertion de molécules  
C<sub>70</sub> dans les tubes

# Évolution structurale des nanotubes sous pression : résultats



1,35 nm ( $\pm 0,1$ )

**2,0 - 2,5 GPa**

Évolution des vibrations radiales  
Début d'évolution des fullerènes

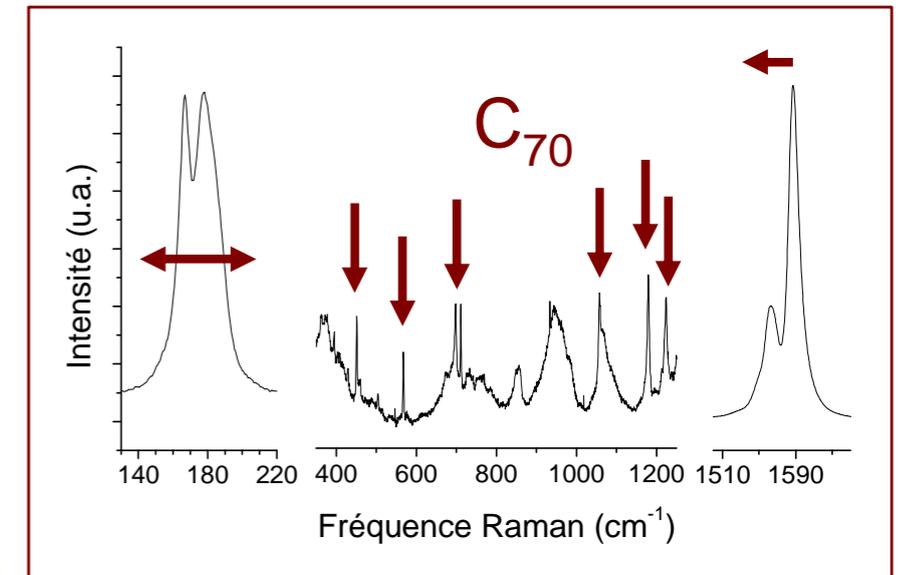
**Modification de la section**

**10 à 30 GPa**

selon – présence des fullerènes  
– milieu transmetteur de pression

Vibrations tangentielles  $\rightarrow$  graphite  
Disparition des modes des fullerènes

**Aplatissement**

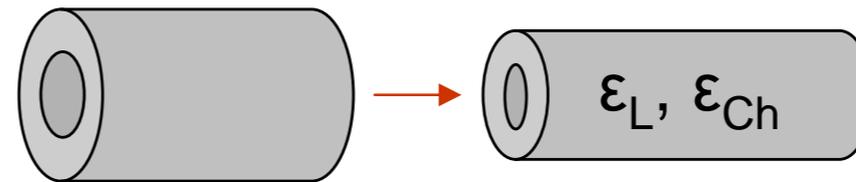


**Séparation des composantes**

# Calcul des propriétés électroniques sous pression

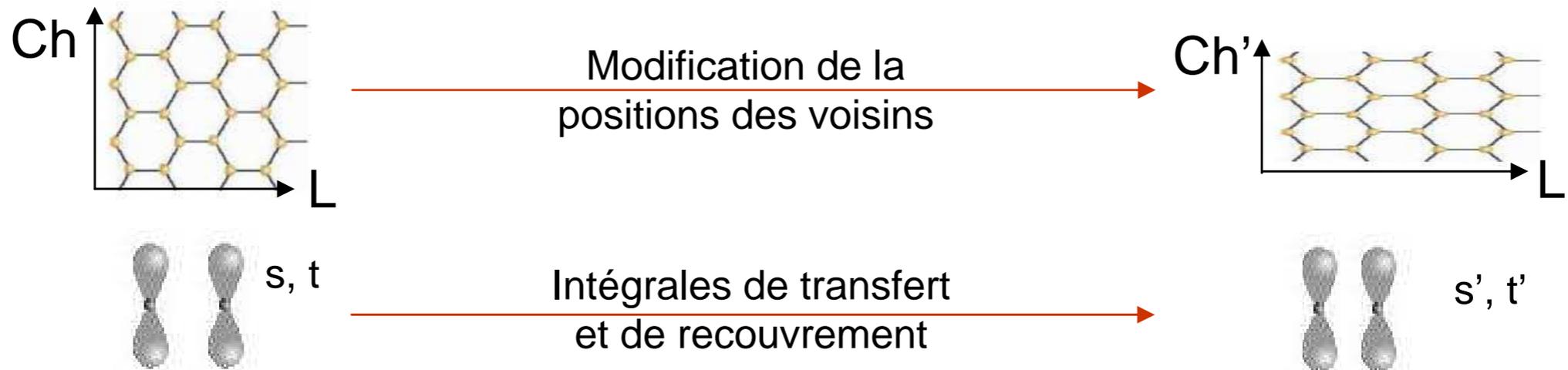
## Modèle continu pour obtenir les déformations

- Coefficient de compression
- Coefficient de flexion
- Coefficient de poisson

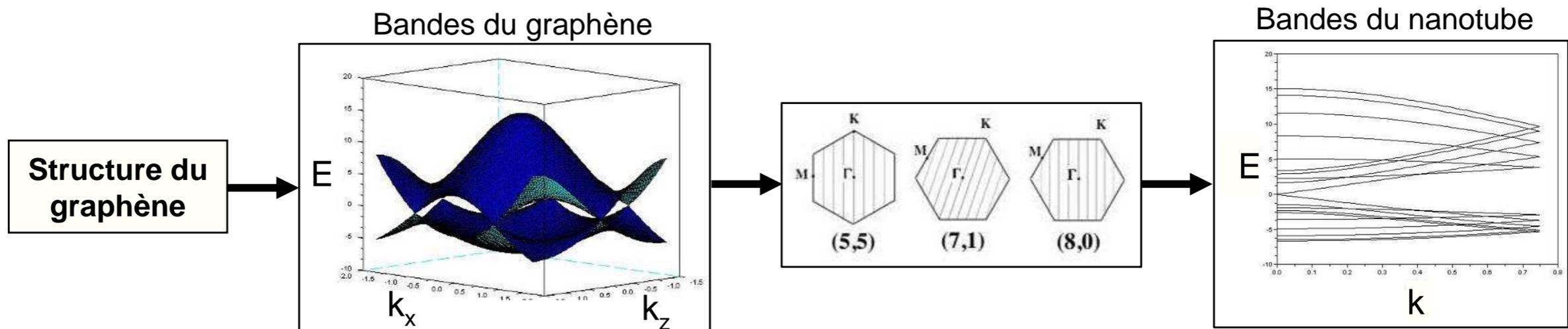


✓ Validité des coefficients : calcul de  $P_{Ovalisation}$

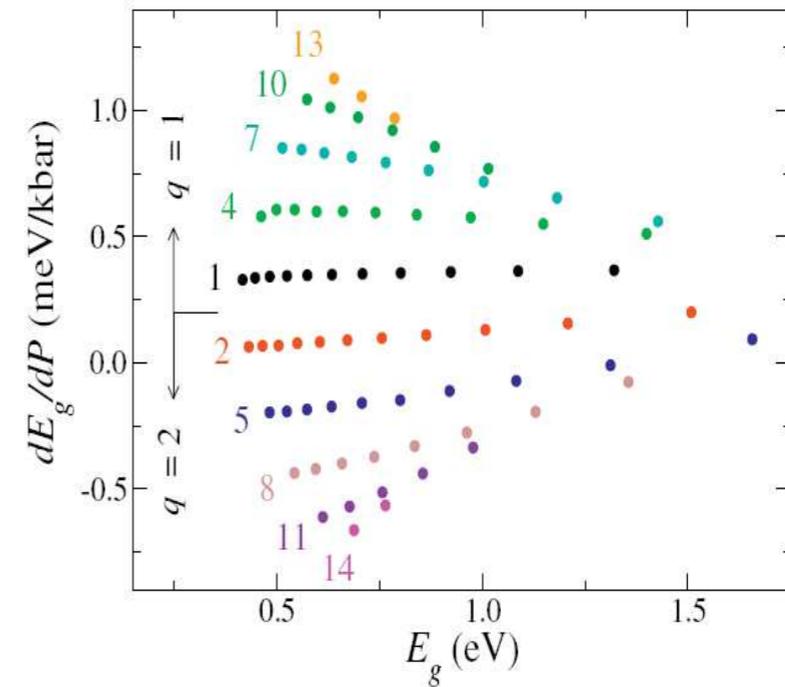
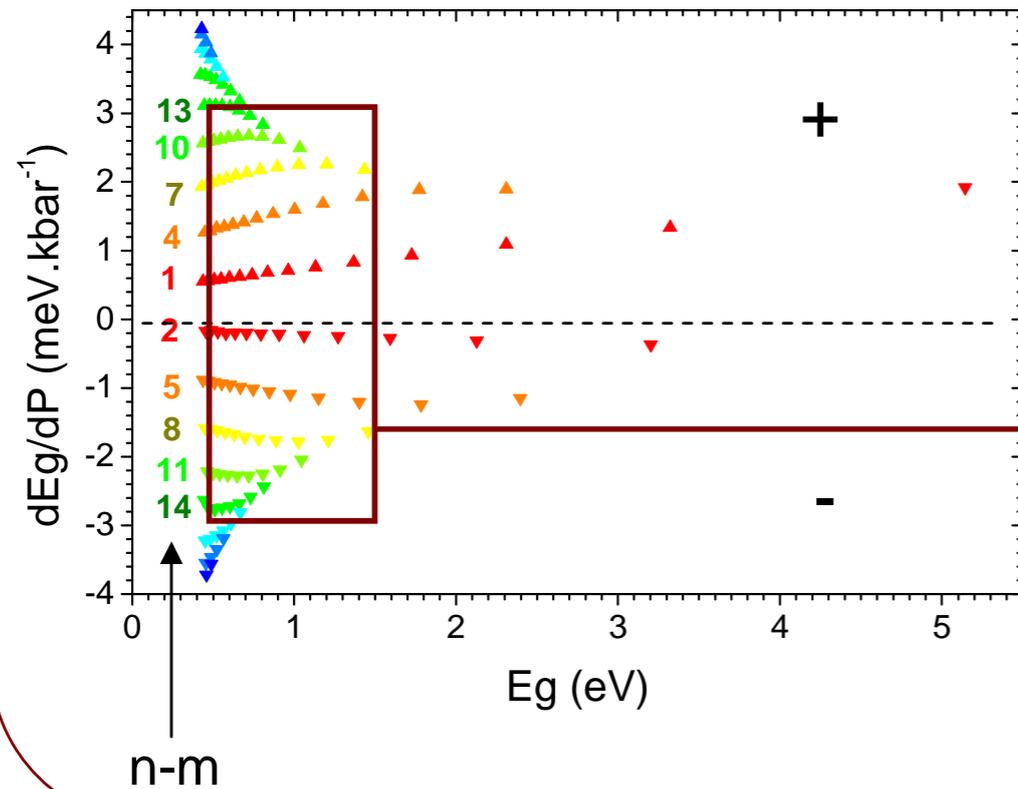
## Modifications dans la structure atomique



## Liaisons fortes



## Évolution de la bande interdite

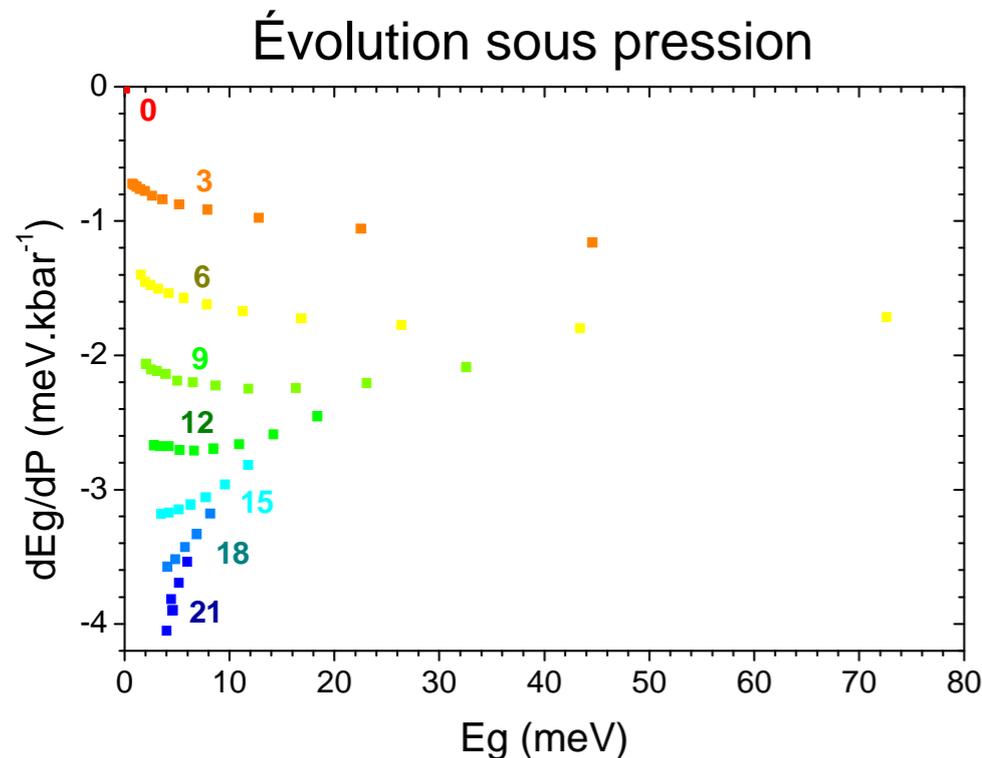
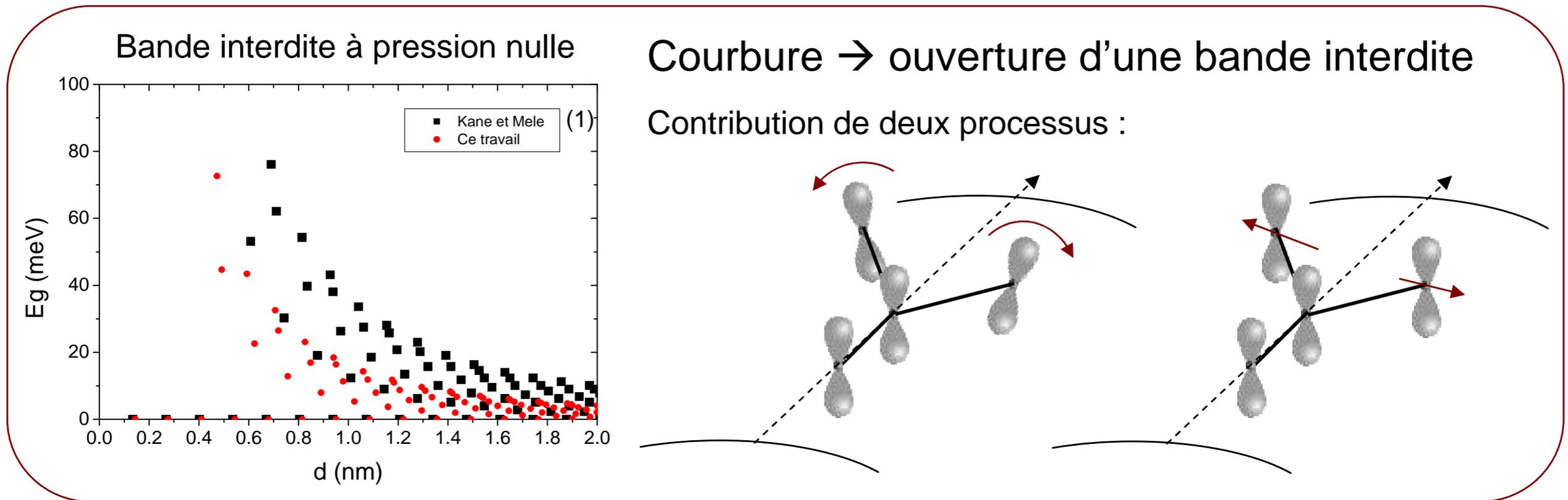


Capaz *et al.* phys stat sol (b) **241**, 3352 (2004)

- L'évolution de la bande interdite dépend de la chiralité
- Accord qualitatif avec la littérature
- Activation thermique des porteurs de charge :  $I \propto \text{Exp}(-E_g/kT) \rightarrow \Delta I/I \sim 50\%$  à 1 GPa pour  $E_g \sim 200 \text{ meV}$

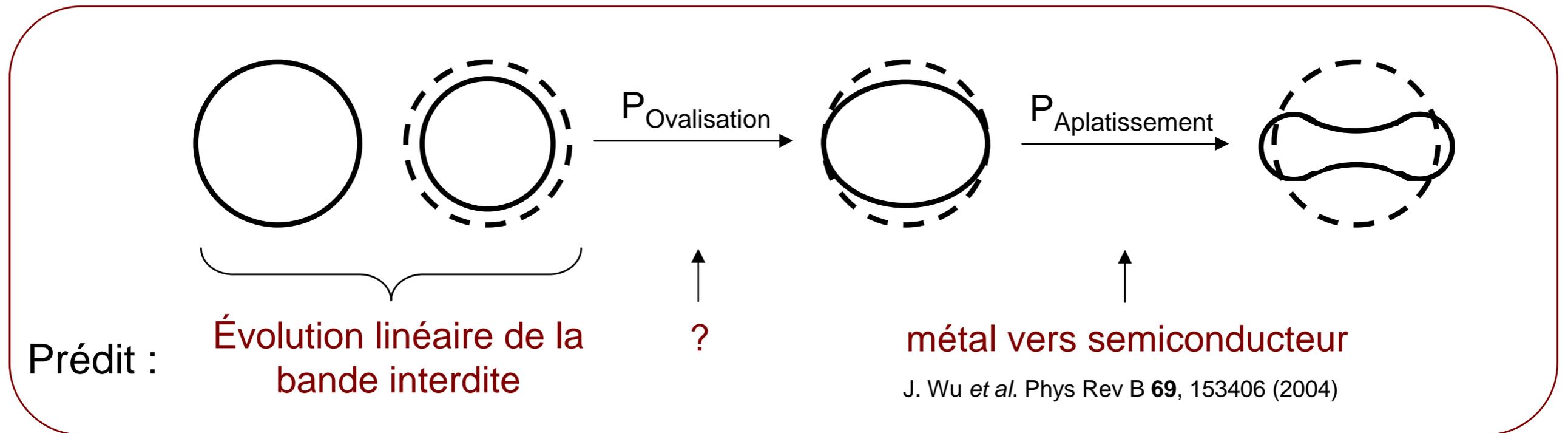
# Résultats des calculs pour les nanotubes métalliques

Les « métalliques » ne sont pas tous vraiment métalliques



- La bande interdite se referme
- Puis elle s'ouvre à nouveau
- Les nanotubes fauteuils restent de vrais métalliques
- Effets théoriquement visibles basse température

(1) Kane et Mele. Phys. Rev. Lett. **78**, 1932 (1997)



- Évolution linéaire de la bande interdite à basse pression
- Transition à haute pression : Métal  $\rightarrow$  Semi (Semi  $\rightarrow$  Métal)
- Effets supplémentaires possibles dans notre géométrie :
  - Milieu transmetteur de pression
  - Contacts
  - Substrat

## 1. Introduction

- Motivations
- Résultats préliminaires

## 2. Techniques expérimentales

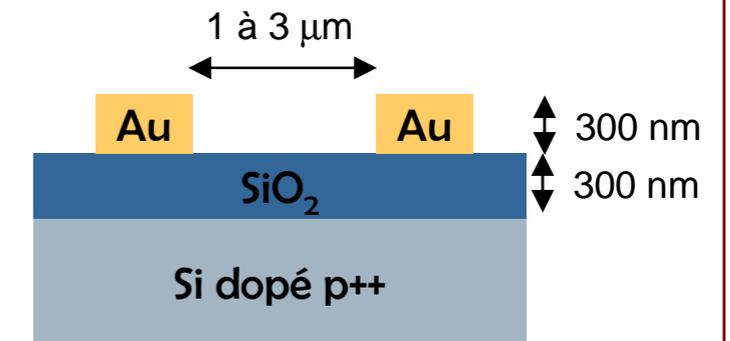
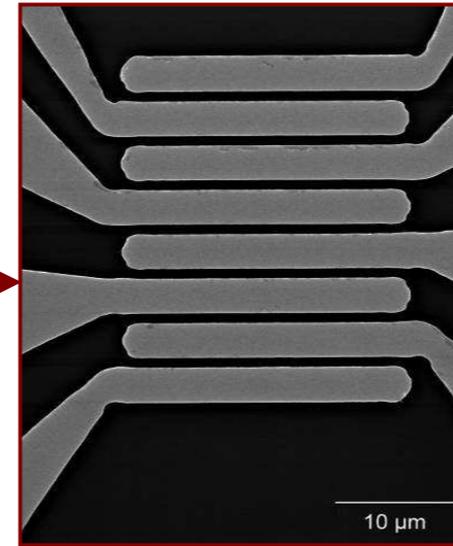
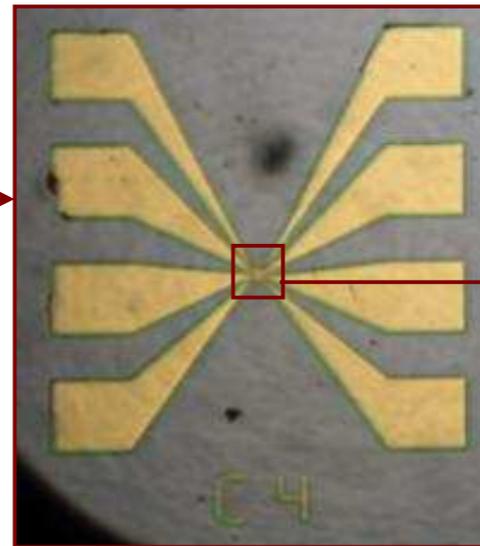
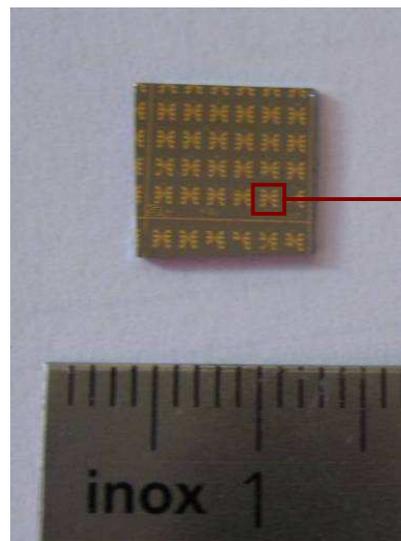
## 3. Effets de la pression sur des nanotubes individuels

- Étude du contact or / nanotube métallique sous pression
- Étude d'un transistor à base d'un nanotube individuel

## Conclusion

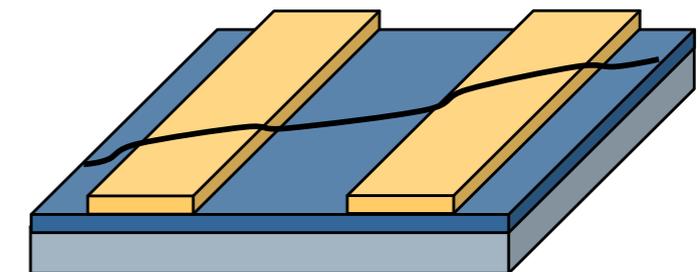
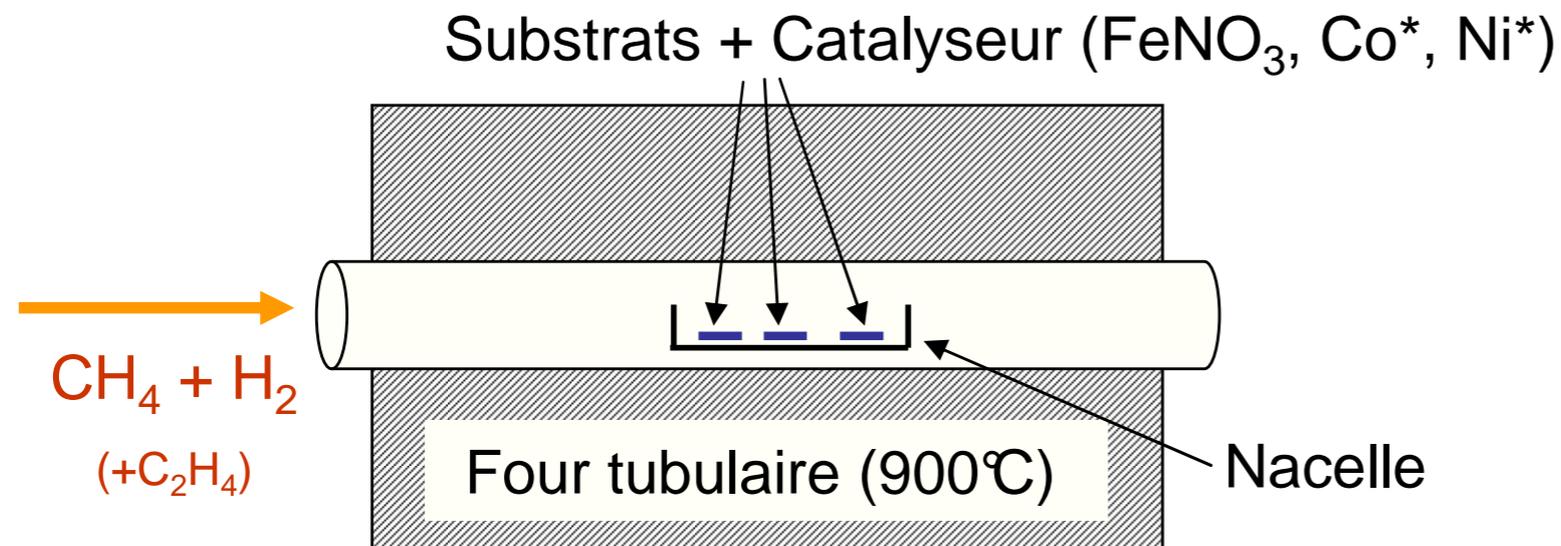
# Fabrication des nanotubes contactés

## Dépôt d'électrodes en or par photolithographie



Réalisation : Vincent Gouttenoire

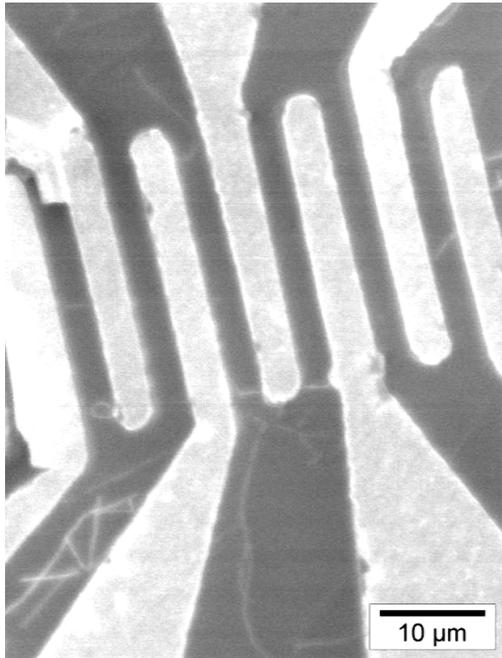
## Dépôt de nanotubes par croissance CVD



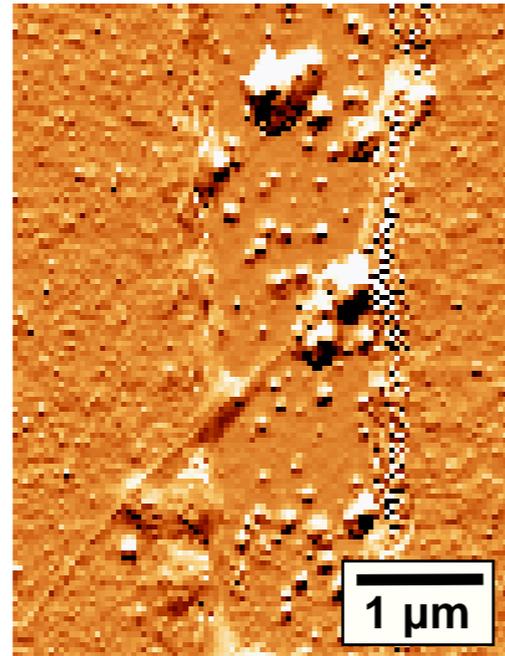
« Recette » pour former des nanotubes monoparois

\* LCVN (M. Picher, V. Jourdain)

# Caractérisations « visuelles » des nanotubes



MEB



AFM

- ✓ Nanotubes contactés
- ✓ Diamètre : quelques nm

AFM : M. Paillet

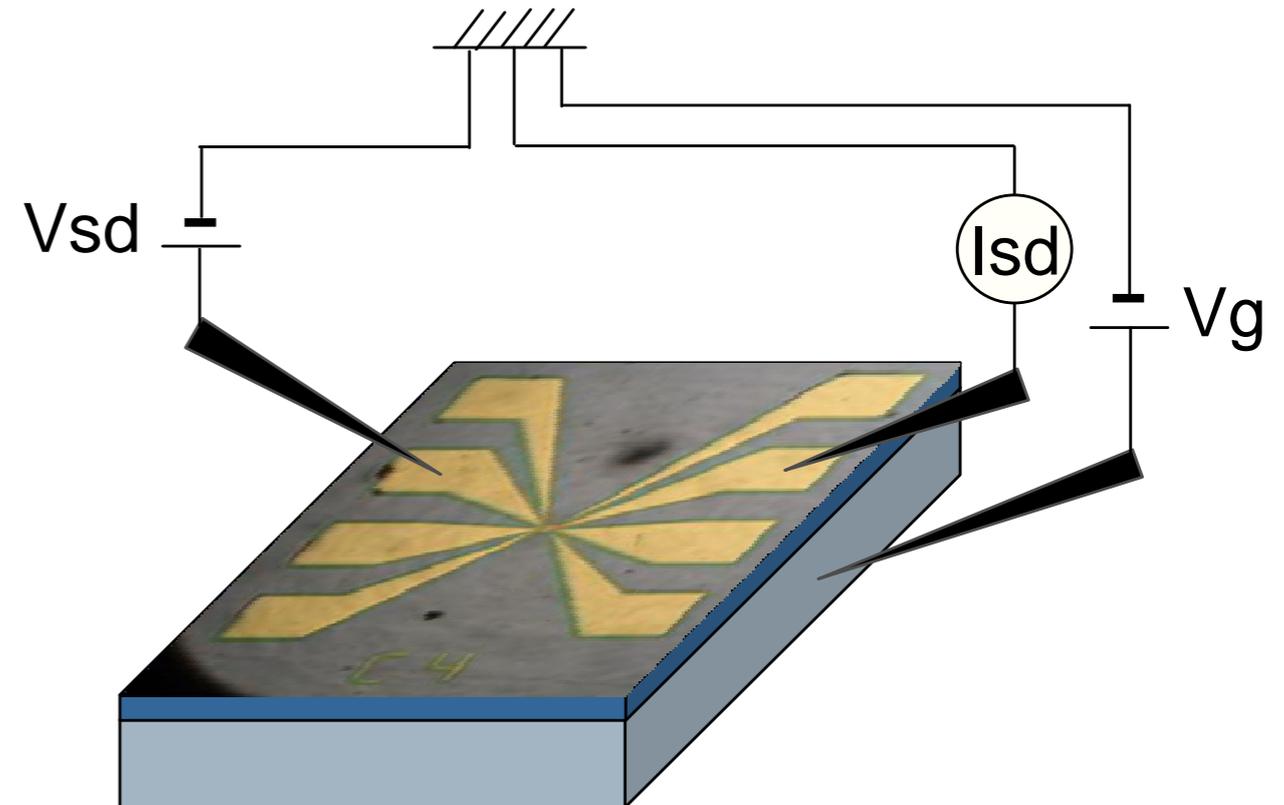
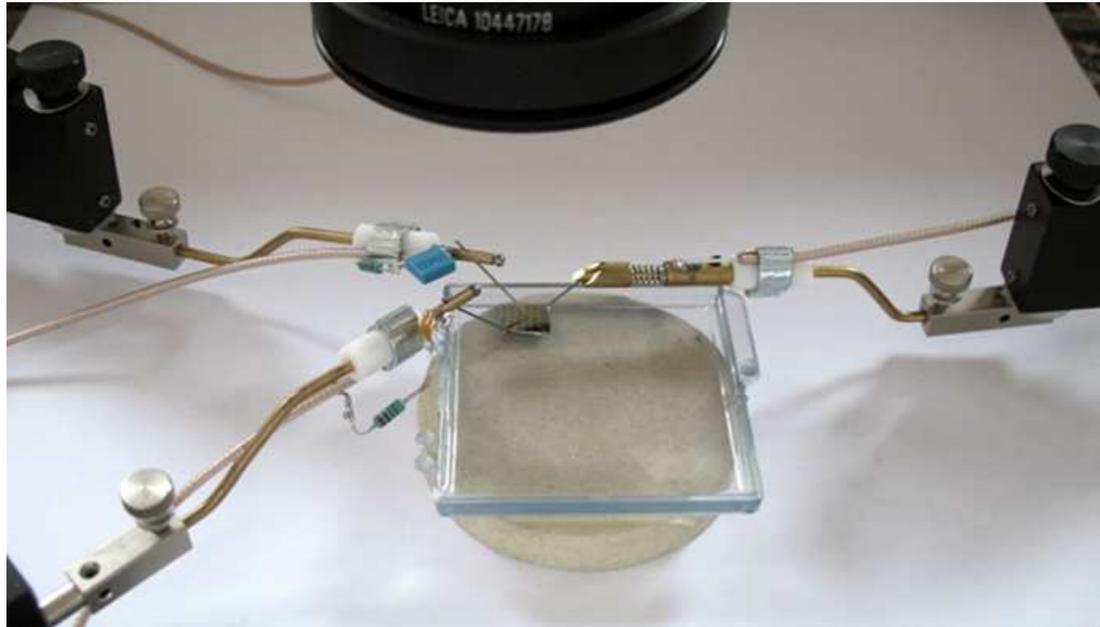
## Spectroscopie Raman :

- Présence du substrat
- Trouver la longueur d'onde de résonance
- Le taux de succès pour observer un nanotube unique est faible
- Ici, il faut de plus que le nanotube conduise

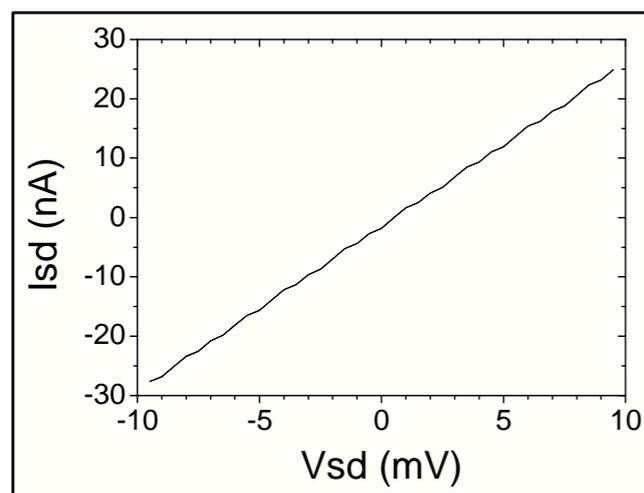
→ (succès Raman)  $\cap$  (succès transport)  $\sim \emptyset$

# Caractérisation électronique des nanotubes

## Testeur sous pointe

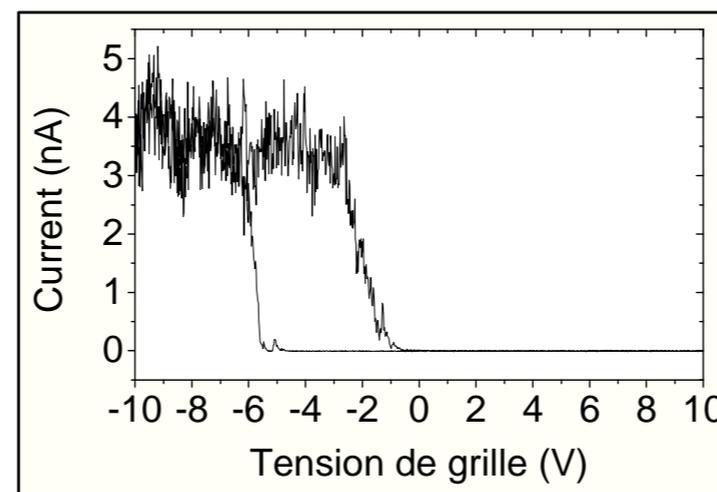


## Nanotube métallique



- Résistance

## Nanotube Semiconducteur



- Résistance en mode passant
- Tension seuil
- Pente d'activation
- Amplitude de l'hystérésis

# Mise sous pression

- Nécessité d'un appareil comprenant
  - Un grand volume
  - Plusieurs passages électriques
  - La possibilité de travailler avec des liquides/gaz inertes
- « Disponible » au laboratoire :



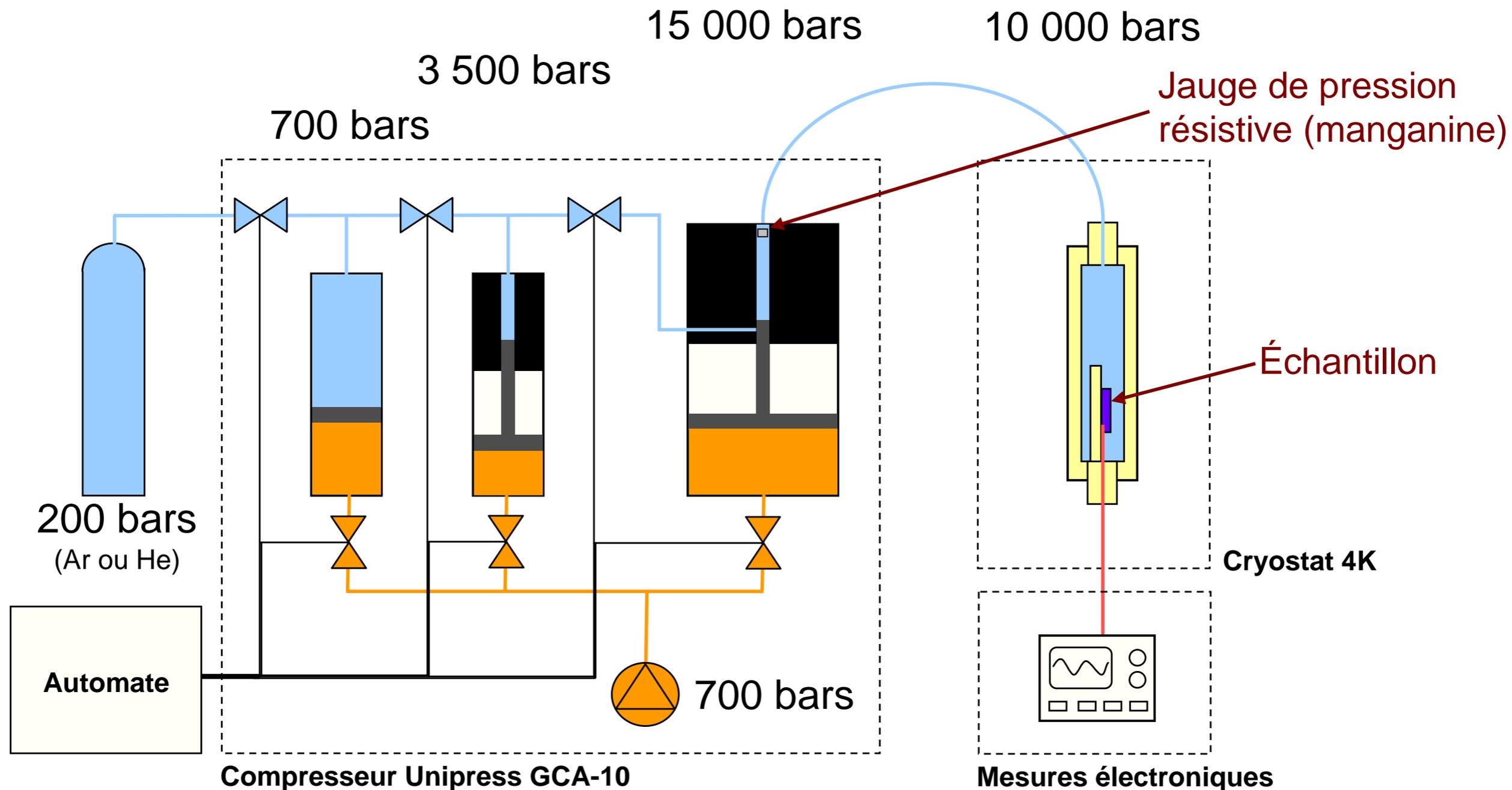
Compresseur à gaz  
Unipress GCA-10



Cellule Cu-Be déportée

- Grand volume (  $\sim 1 \text{ cm}^3$  )
- Six passages électriques étanches
- 1 GPa

# Mise sous pression – schéma du dispositif



Un grand merci à Hervé Féret, Sylvie Le Floch et Gérard Guiraud

# Mise sous pression – photos du dispositif

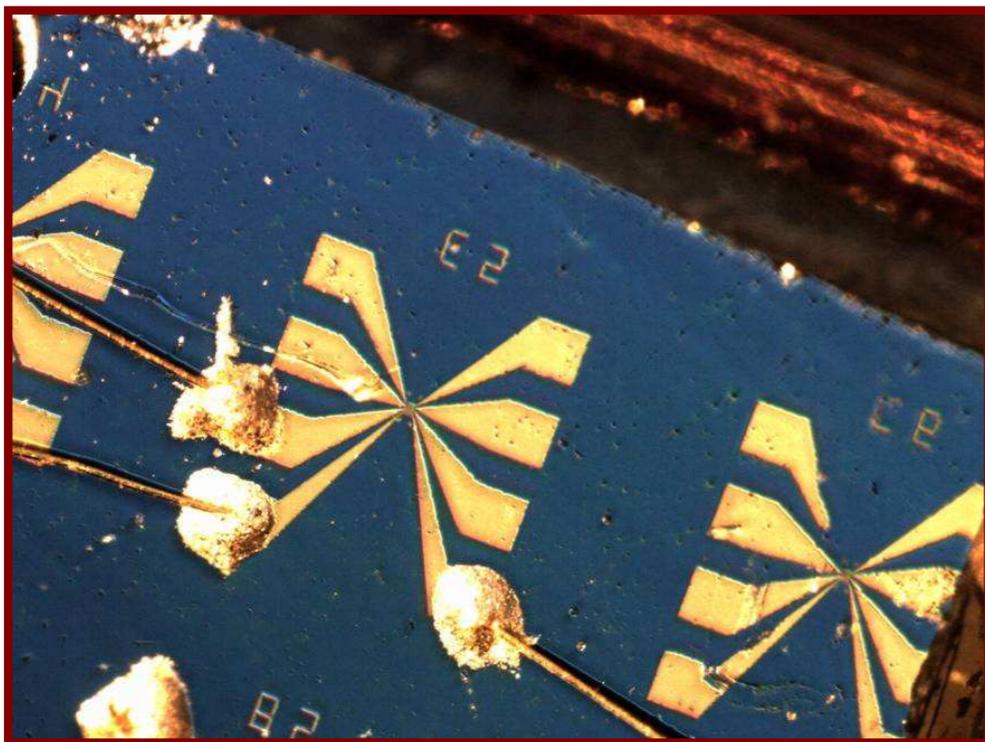
Automate



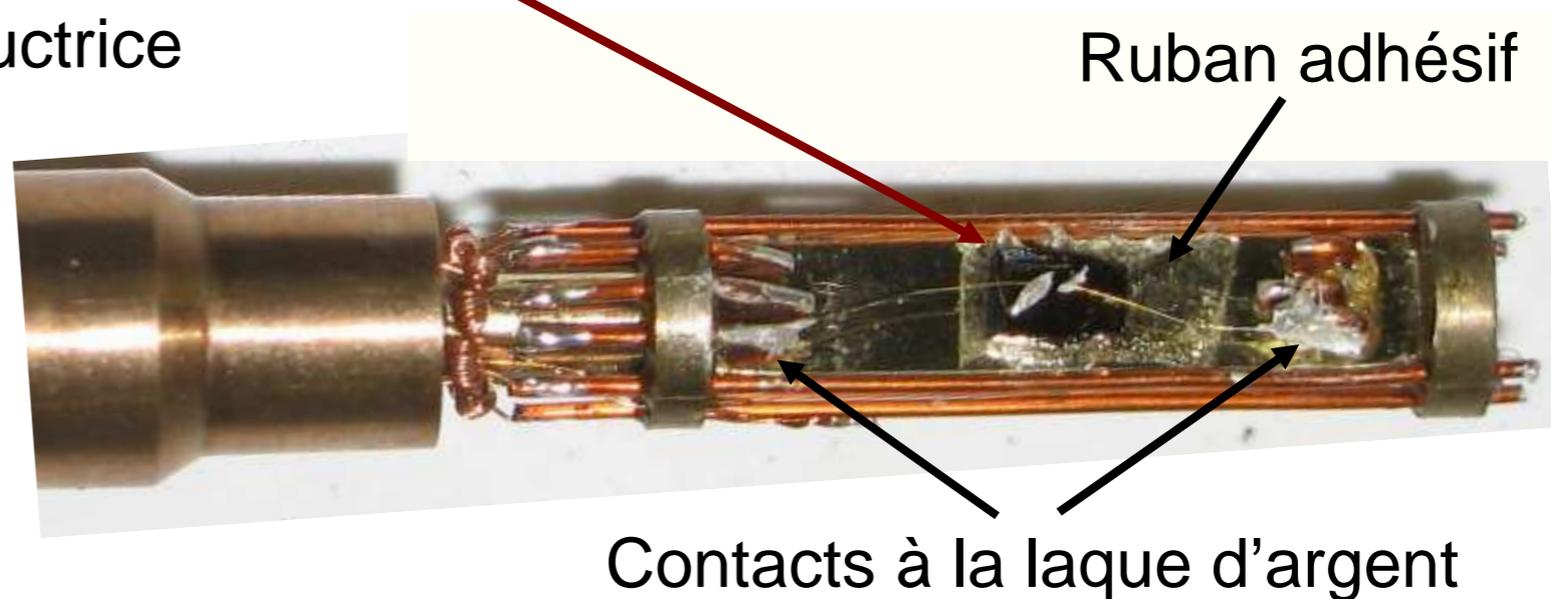
Troisième étage



# Contact de l'échantillon au porte-échantillon



Contacts à l'époxy conductrice



Résistance totale de ces contacts  $\sim 30 \Omega$

## 1. Introduction

- Motivations
- Résultats préliminaires

## 2. Techniques expérimentales

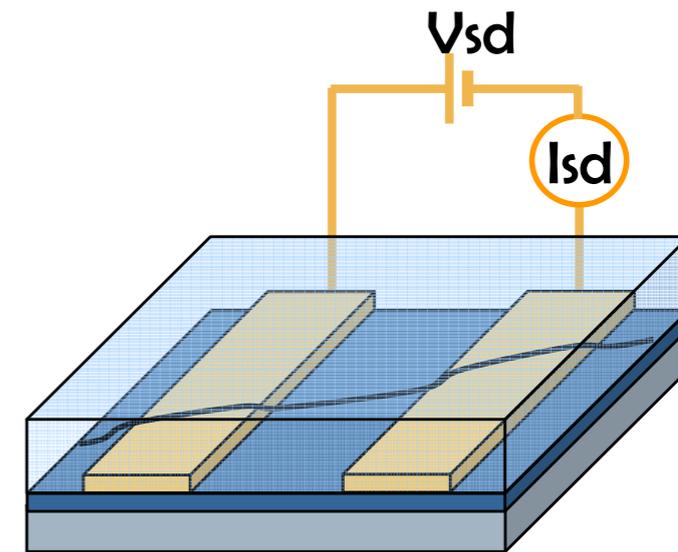
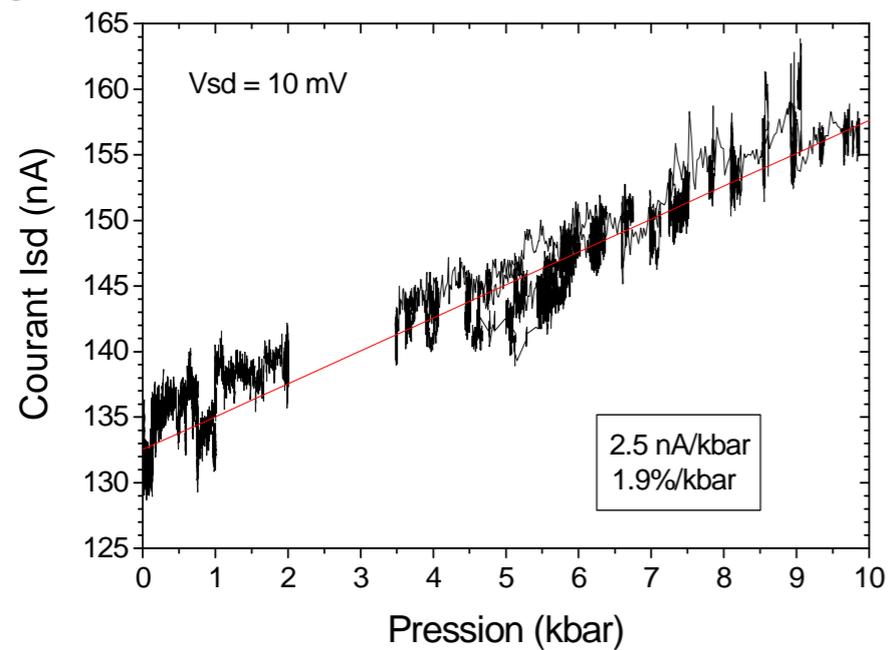
## 3. Effets de la pression sur des nanotubes individuels

- Étude du contact or / nanotube métallique sous pression
- Étude d'un transistor à base d'un nanotube individuel

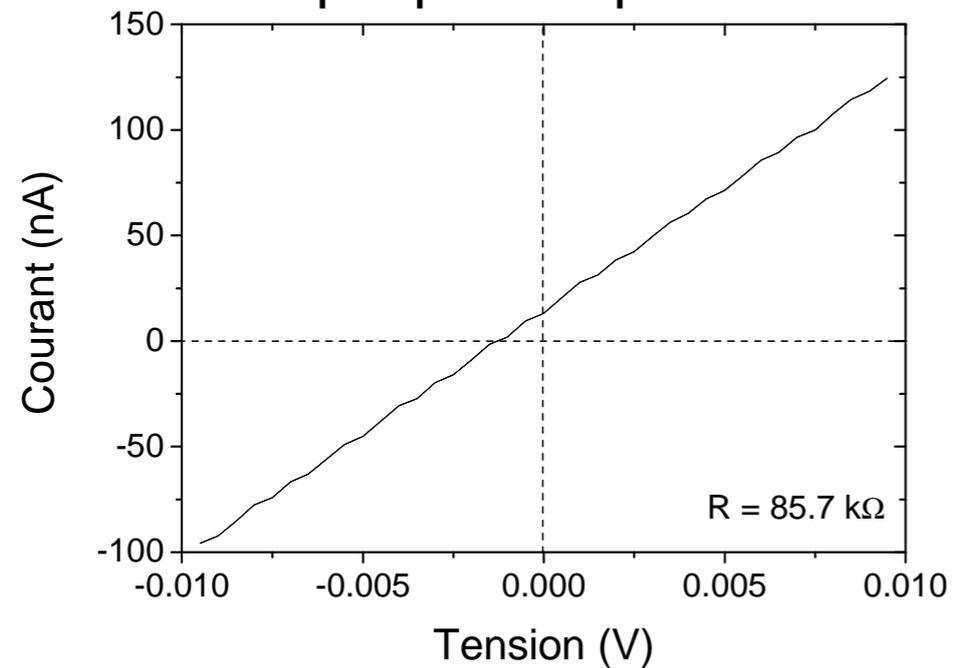
## Conclusion

# Évolution d'un nanotube métallique sous pression

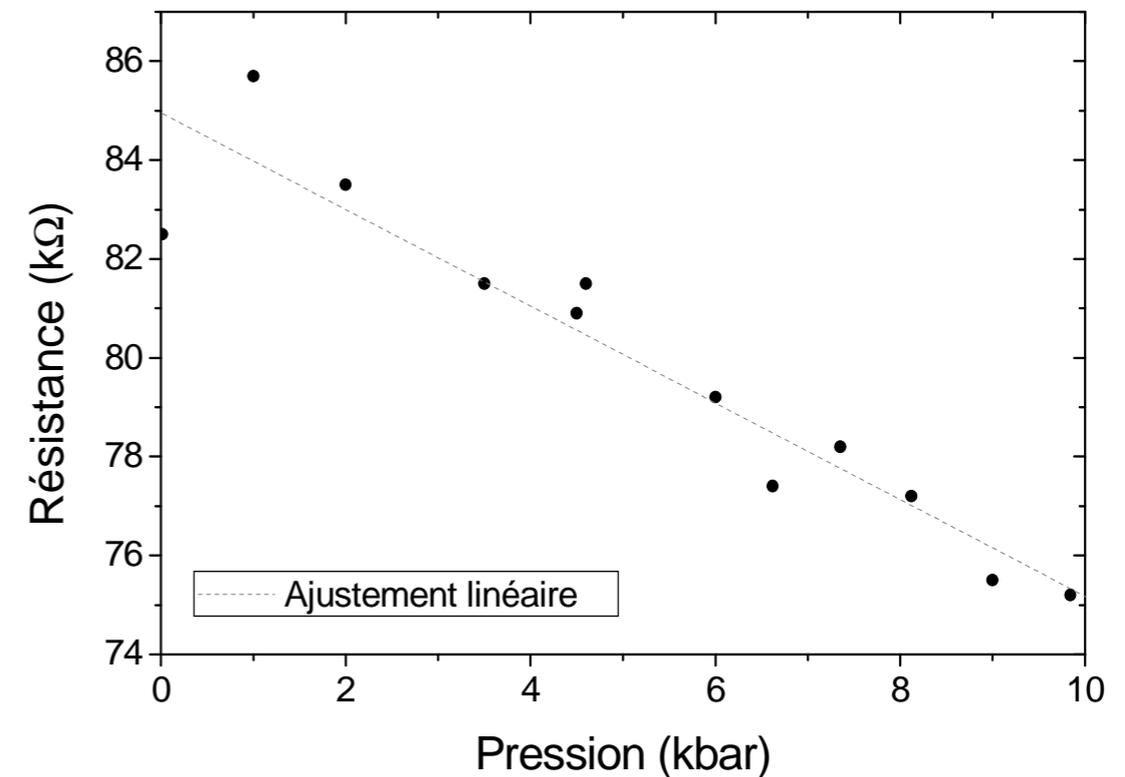
Augmentation du courant avec la pression (!)



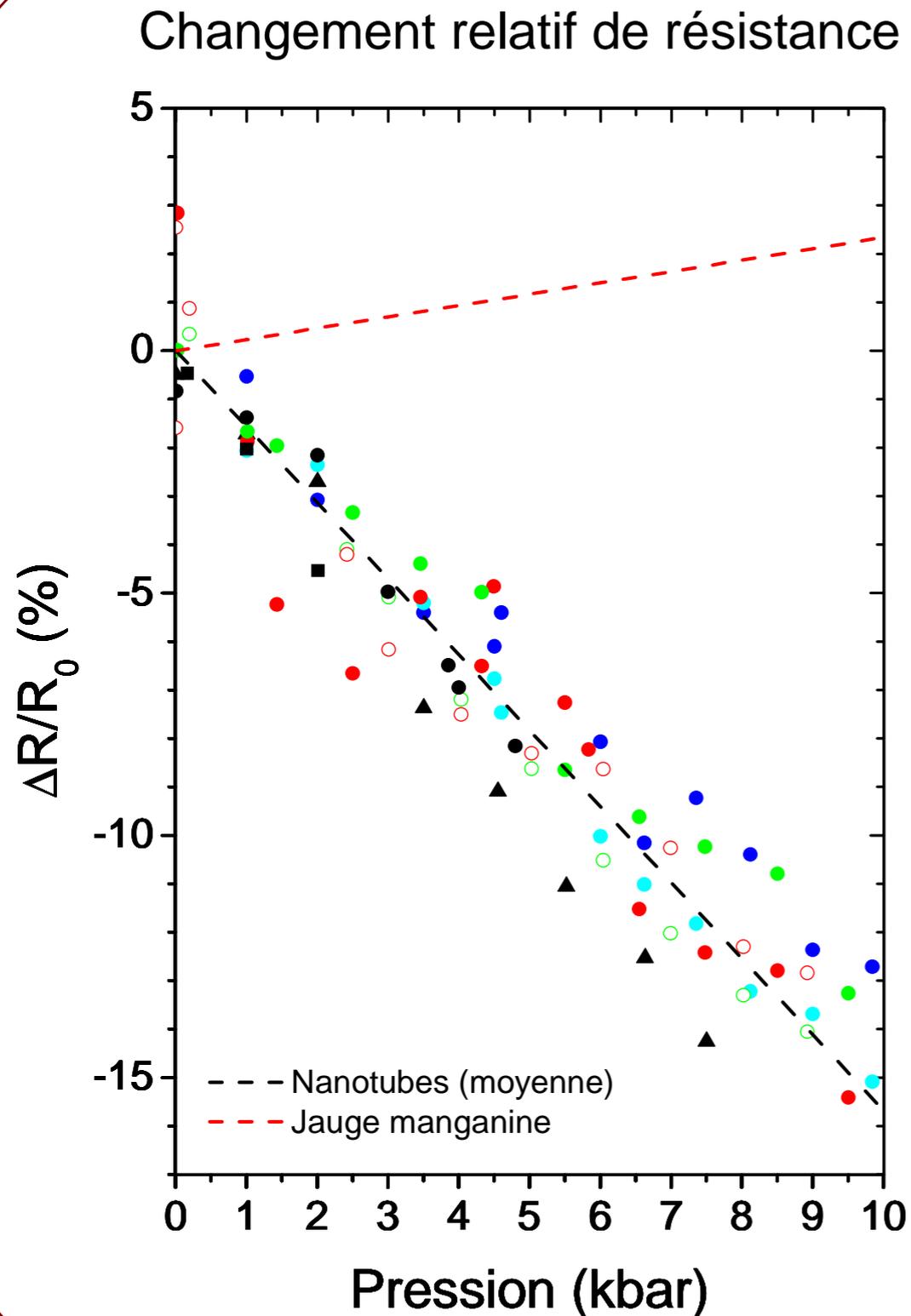
Mesure de la résistance à chaque pas de pression



Décroissance linéaire de la résistance



# Évolution des nanotubes métalliques sous pression



Nanotube	$R_0$	MTP	Pente
■ NT1	247 k $\Omega$	Ar	--
● NT1	609 k $\Omega$	Ar	--
▲ NT1	407 k $\Omega$	Ar	-1.93 %/kbar
● NT2	86 k $\Omega$	Ar	-1.33 %/kbar
● NT3	172 k $\Omega$	Ar	-1.58 %/kbar
● NT4	1337 k $\Omega$	Ar	-1.57 %/kbar
● NT5	341 k $\Omega$	Ar	-1.37 %/kbar
○ NT4	1326 k $\Omega$	He	-1.53 %/kbar
○ NT5	276 k $\Omega$	He	-1.67 %/kbar

- ✓ Reproductible sur trois cycles
- ✓ Cinq nanotubes de différentes  $R_0$
- ✓ Deux milieux (Ar & He)

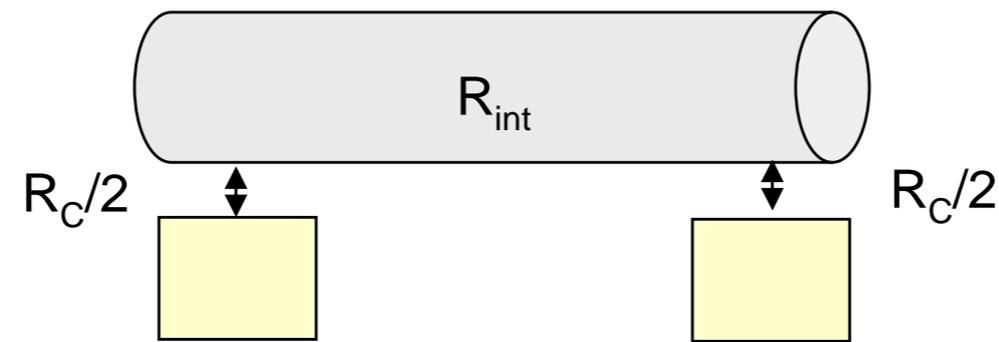
→ Une seule évolution

**-1.6 %/kbar** en moyenne  
(Jauge manganine : 0.23 %/kbar)

Résistance d'un nanotube métallique :

$$R = R_{\text{int}} + R_C \quad (\text{intrinsèque} + \text{contact non quantique})$$

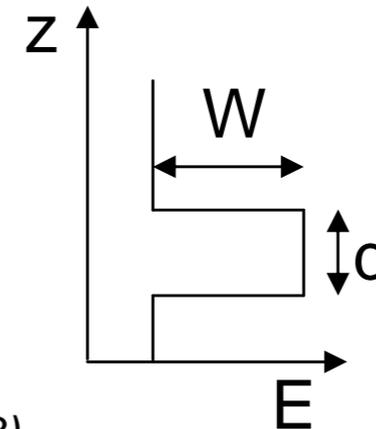
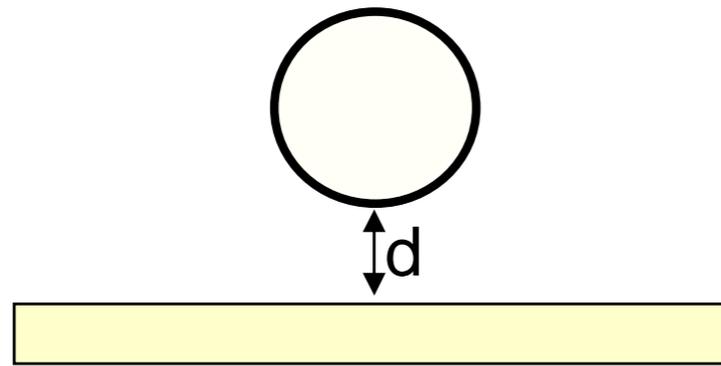
$$R_{\text{int}} = R_Q (1 + L/L_m) \quad (R_Q = 6.5 \text{ k}\Omega ; L_m \sim 0,5 \text{ à } 1 \text{ }\mu\text{m})$$



- $L < 5 \text{ }\mu\text{m} \Rightarrow R_{\text{int}} < 72 \text{ k}\Omega$
- Variation de résistance jusqu'à  $200 \text{ k}\Omega$

→ L'évolution observée vient essentiellement du contact

## Barrière tunnel rectangulaire au contact



- $W = W_{\text{Au}} \approx W_{\text{NT}} = 4.95 \text{ eV}$  (Au: 5.1 ; NT: 4.8)
- $d = d_0 (1 - \alpha P)$   
avec  $\begin{cases} d_0 = 2.9 \text{ \AA} \\ \alpha = -0.0025 \text{ kbar}^{-1} \end{cases}$  (calculs<sup>1</sup>)  
(graphite<sup>2</sup> ou fullerènes<sup>3</sup>)

$\rightarrow R_C \propto e^{2kd}$  avec  $k = \sqrt{(2m_e W)} / \hbar$

Linéarisation :  $\Delta R_C / R_C = -\gamma P$  avec  $\gamma = 2k\alpha d_0$

Nanotubes enterrés : <sup>4</sup>  
 $d_0 = 2.78 \text{ \AA}$   
 $\alpha = -0.00265 \text{ kbar}^{-1}$   
 $\rightarrow \Delta R_C / R_C = -0.017 P$

Valeur calculée : **0.017** kbar<sup>-1</sup>

Valeur expérimentale : **0.016** kbar<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>B. Shan and K. Cho, PRB **70**, 233405 (2004)

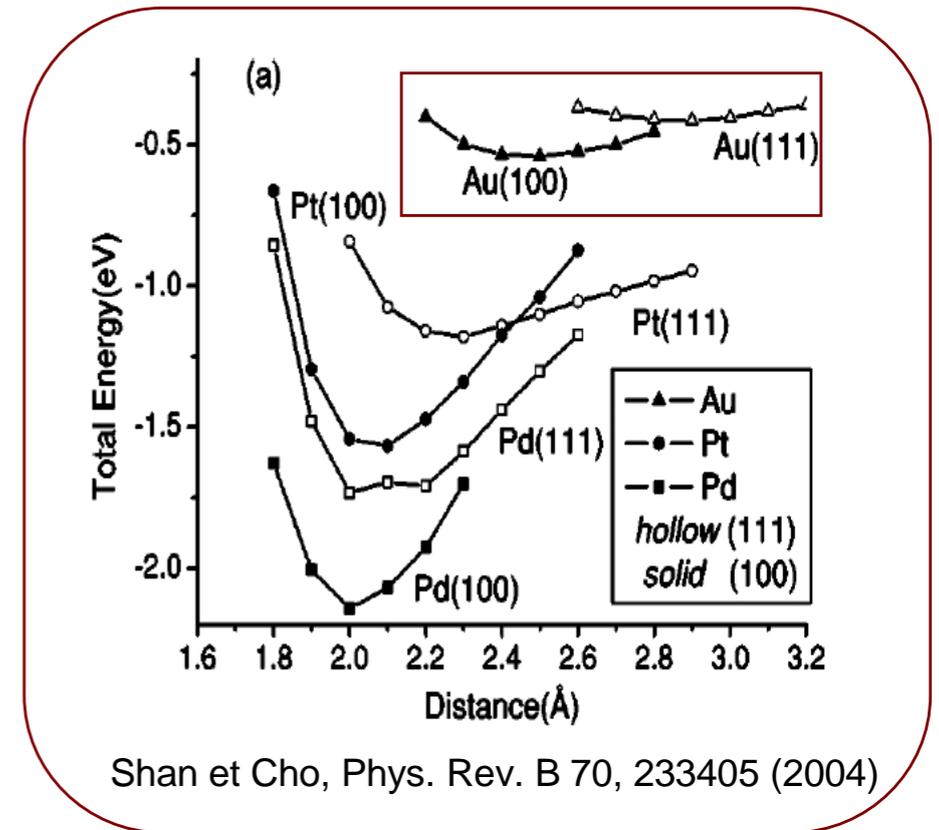
<sup>2</sup>Y.X. Zhao and I.L. Spain, PRB **40**, 993 (1989)

<sup>3</sup>J.E. Fischer et al. Science **252**, 1288 (1991)

<sup>4</sup>N. Park et al. APL **87**, 013112 (2005)

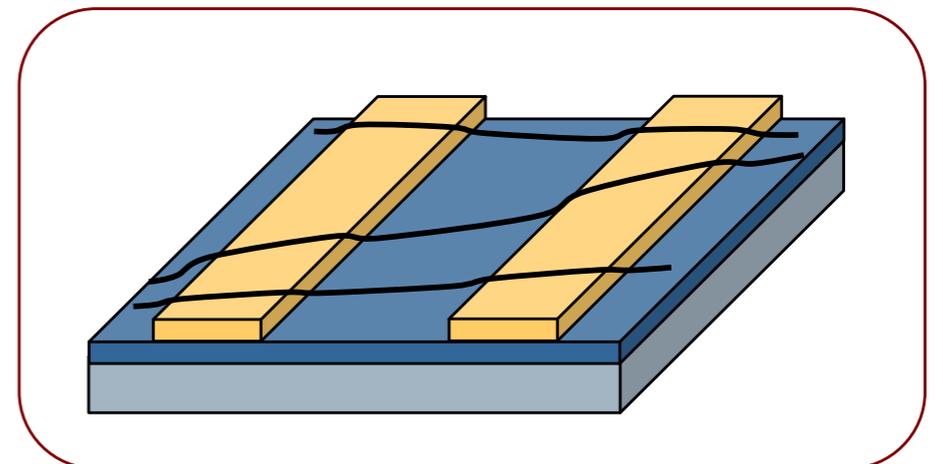
# Vers des applications en tant que capteur

- Un processus très général
  - Barrière tunnel + forces de Van der Waals
  - Les nanotubes sont bien adaptés
    - Zone d'injection faible → résistance de contact élevée
  - L'or est bien adapté



- Capteur de pression nanométrique

- Sensible (~ 10 fois plus que la manganine)
- Facile à produire (lithographie classique, dépôt aléatoire)
- Facile à utiliser (calibration connue pour tout nanotube métallique)



**Brevet n°FR0958344 (novembre 2009) :**

Transducteur de pression en résistance électrique, capteur de pression et accéléromètre incorporant ce transducteur.

A. Ayari, Ch. Caillier et A. San Miguel

## 1. Introduction

- Motivations
- Résultats préliminaires

## 2. Techniques expérimentales

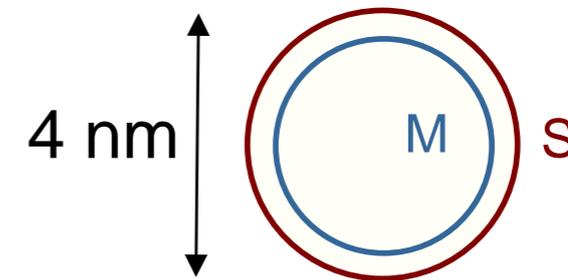
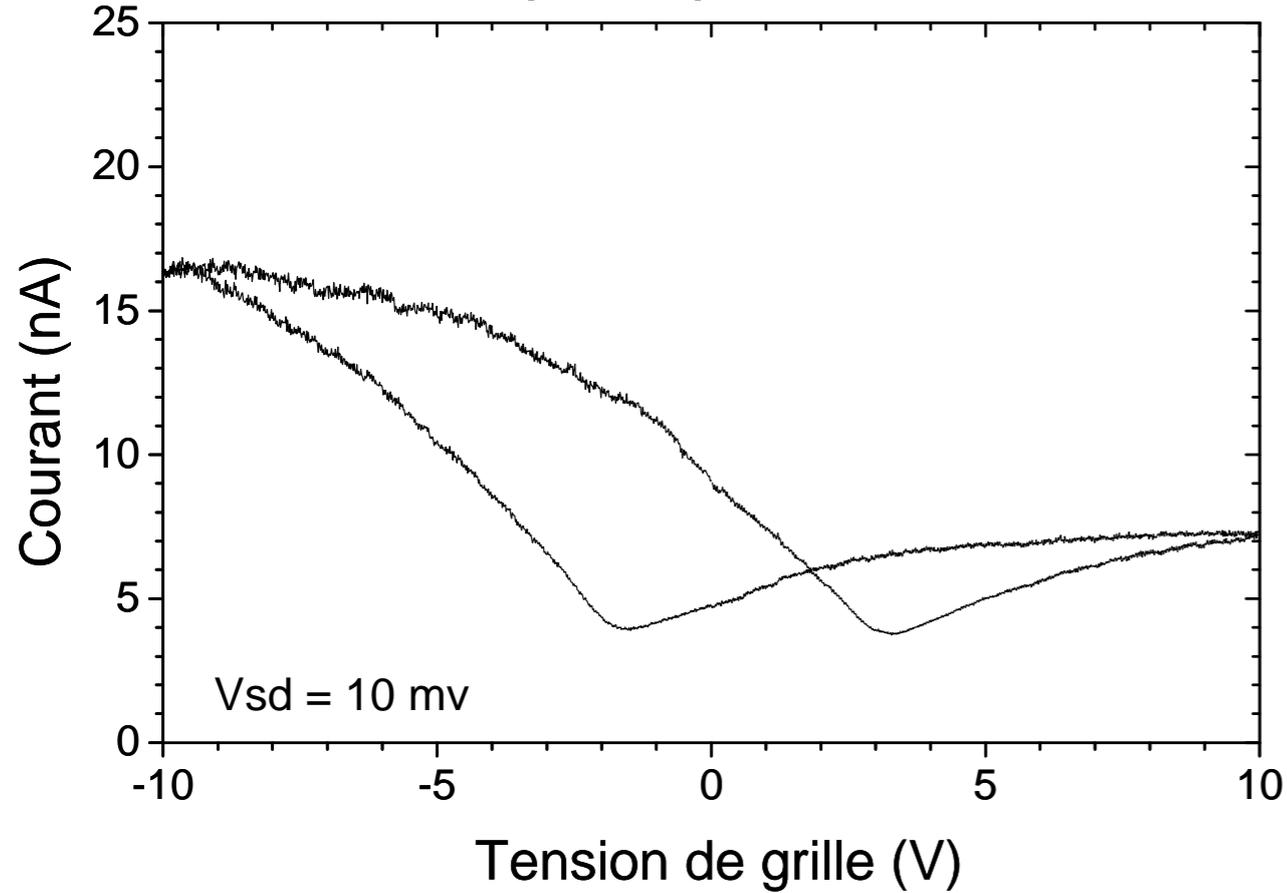
## 3. Effets de la pression sur des nanotubes individuels

- Étude du contact or / nanotube métallique sous pression
- Étude d'un transistor à base d'un nanotube individuel

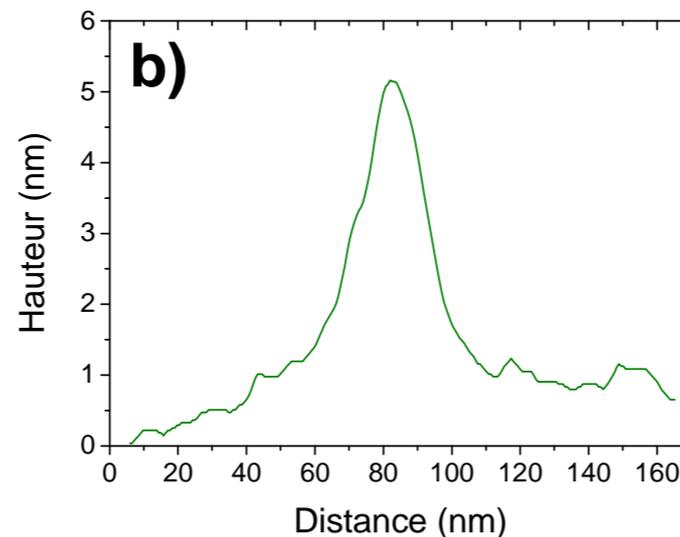
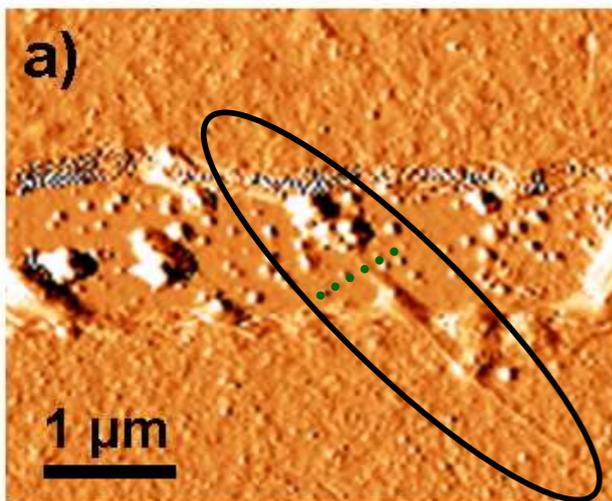
## Conclusion

# Caractéristique du nanotube étudié

## Caractéristique à pression ambiante



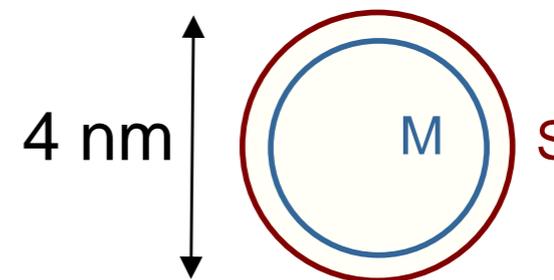
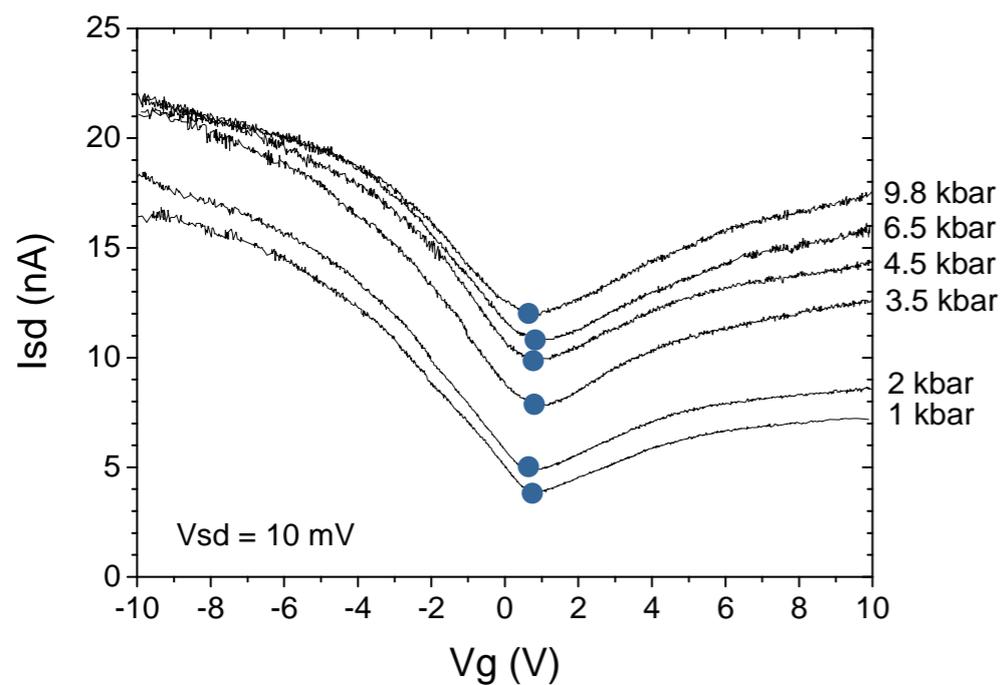
## Caractérisation AFM :



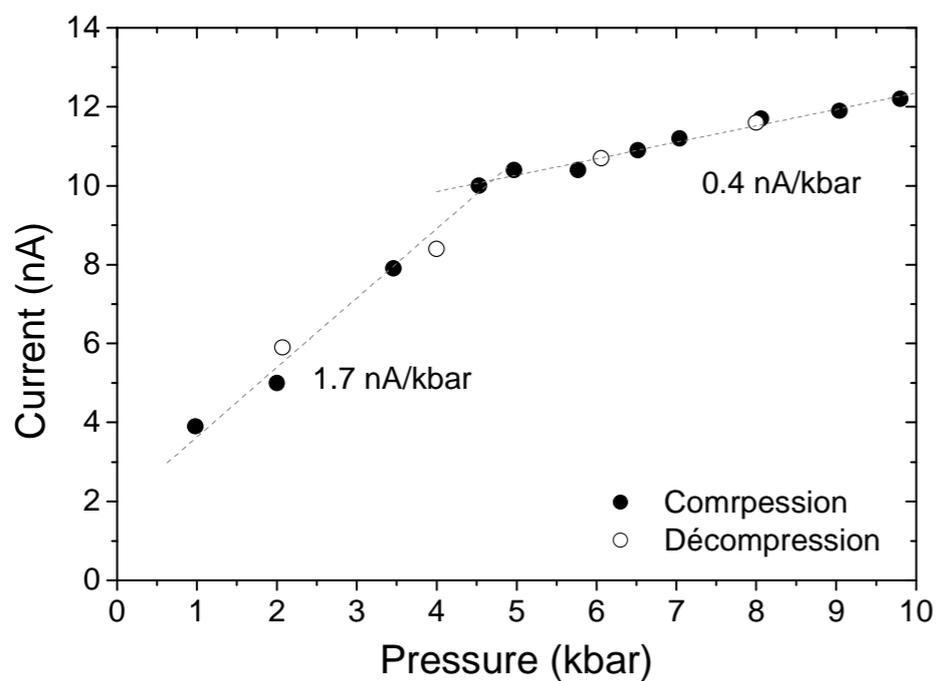
- Diamètre externe  $\sim 4 \text{ nm}$
- Bande interdite :  $E_g \sim 220 \text{ meV}$

# Évolution de la caractéristique sous pression

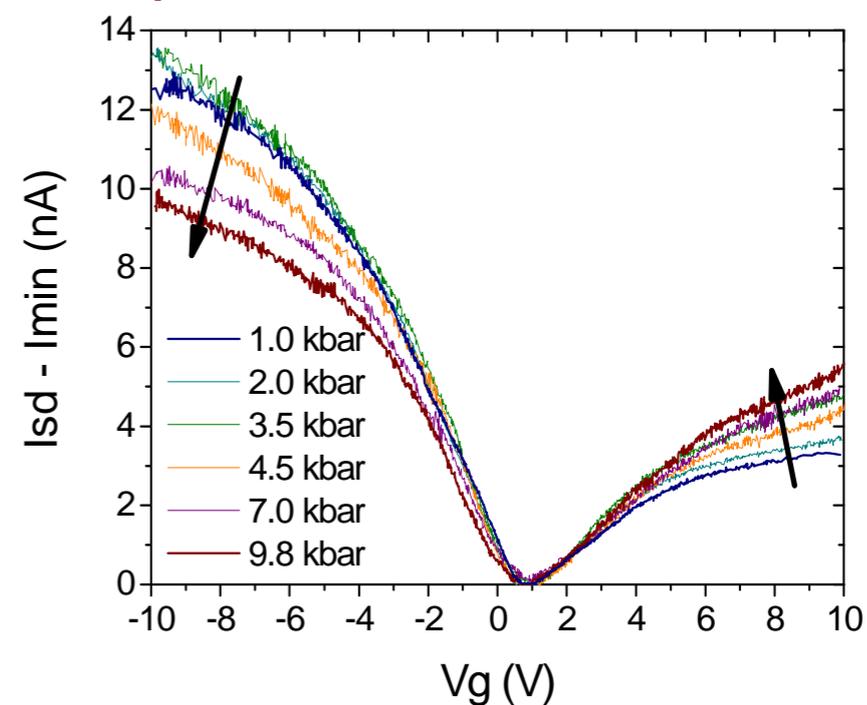
## Dépendance en pression



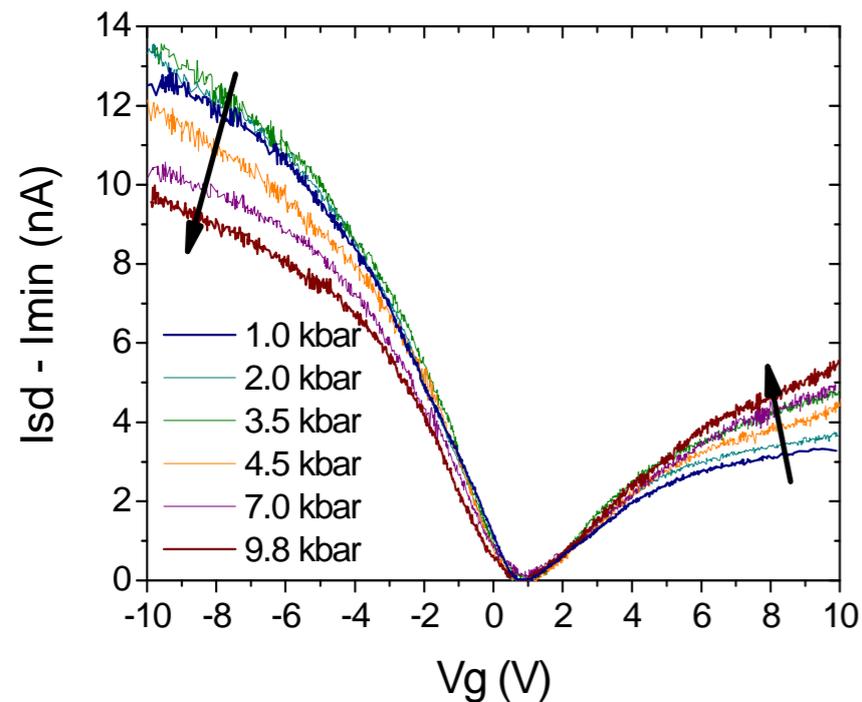
## Composante métallique



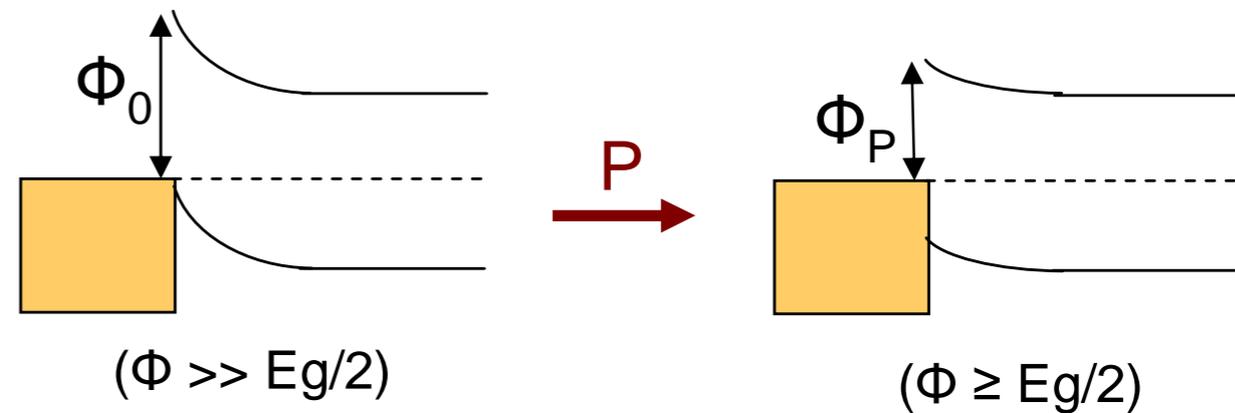
## Composante semiconductrice



## Composante semiconductrice



Symétrisation avec la pression  
 ↓  
 Diminution de la barrière de Schottky



$$\left. \begin{array}{l} \Phi_0 = W_{Au} - W_{NT} = 300 \text{ meV} \\ \text{Extrapolation } \Phi_P = E_g/2 \end{array} \right\} d\phi/dP = -12 \pm 8 \text{ meV/kbar}$$

Déjà prédit :

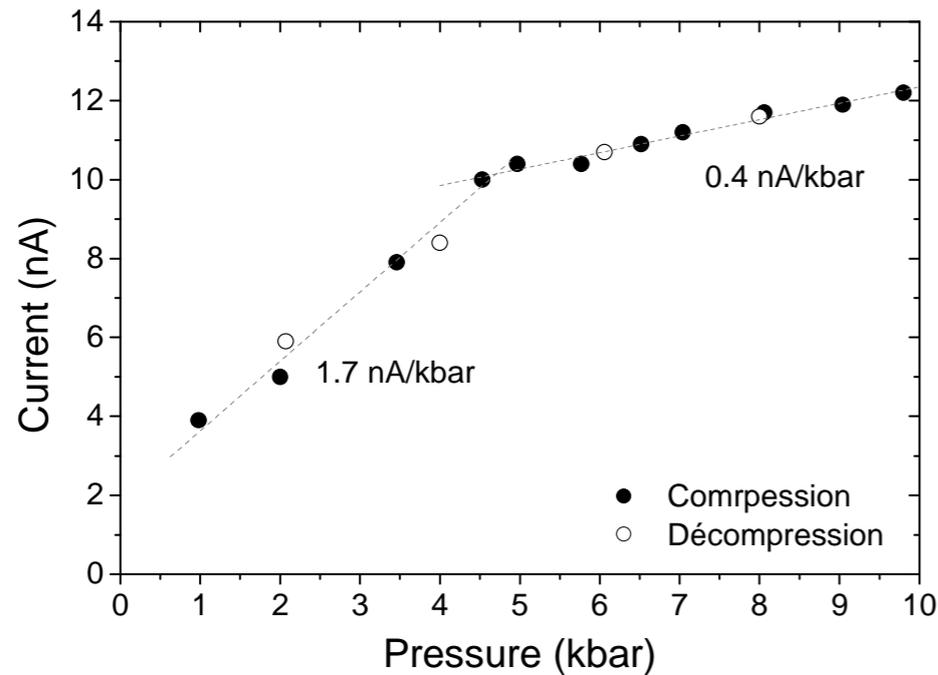
$\Phi$  décroît localement avec la pression  
 à cause d'une hybridation électronique au contact

Park et al. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 013112-3 (2005)

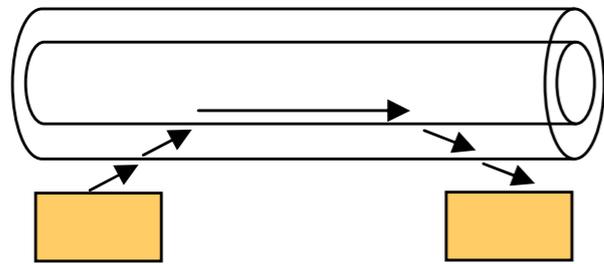
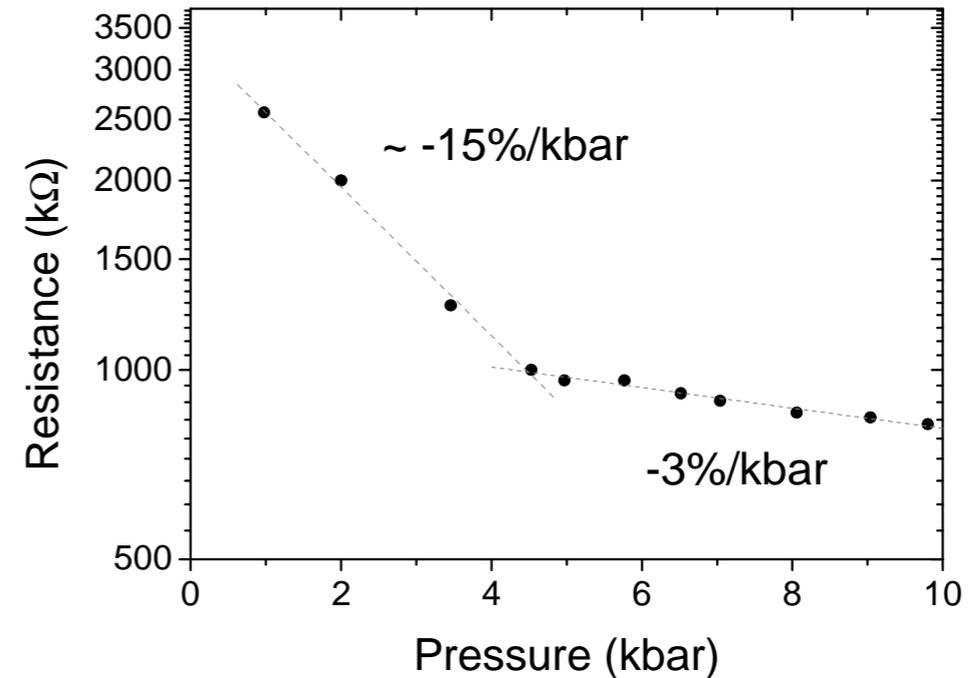
→ Confirmation de ce phénomène

# Évolution de la composante métallique

## Composante métallique



## Résistance correspondante



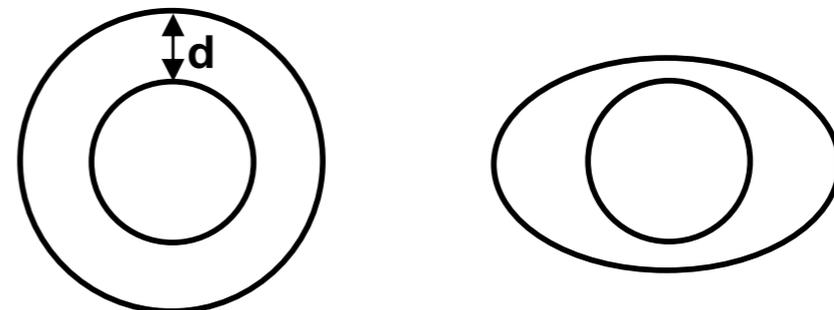
Cette évolution provient de la conductivité intertube

## Processus envisagé :

- Diamètres très différents
- Attraction, puis répulsion inter-paroi\*
- Changement de la dérivée  $\delta d/\delta P$

- ✓ Rupture de pente à 4.5 kbar
- ✓  $P_{\text{Aplatissement}} = 5.4 \text{ kbar}$  (d'après résultats préliminaires)

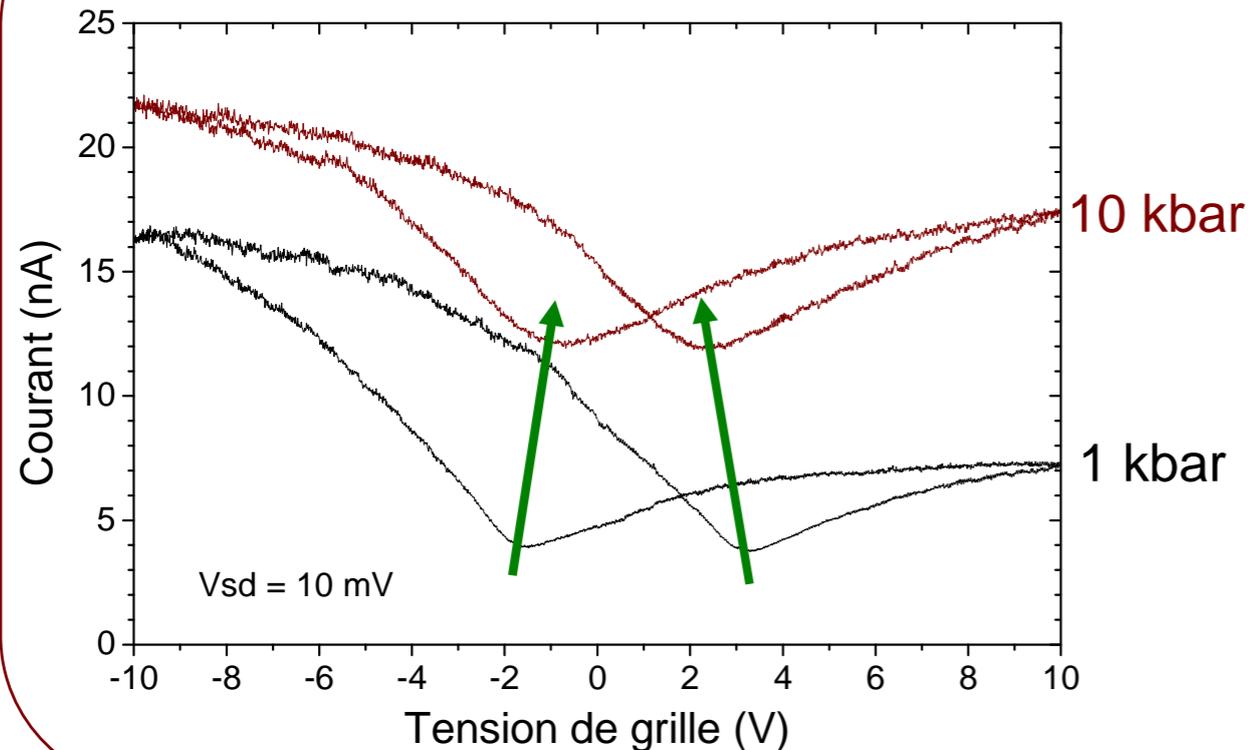
→ **Détection du changement de section**



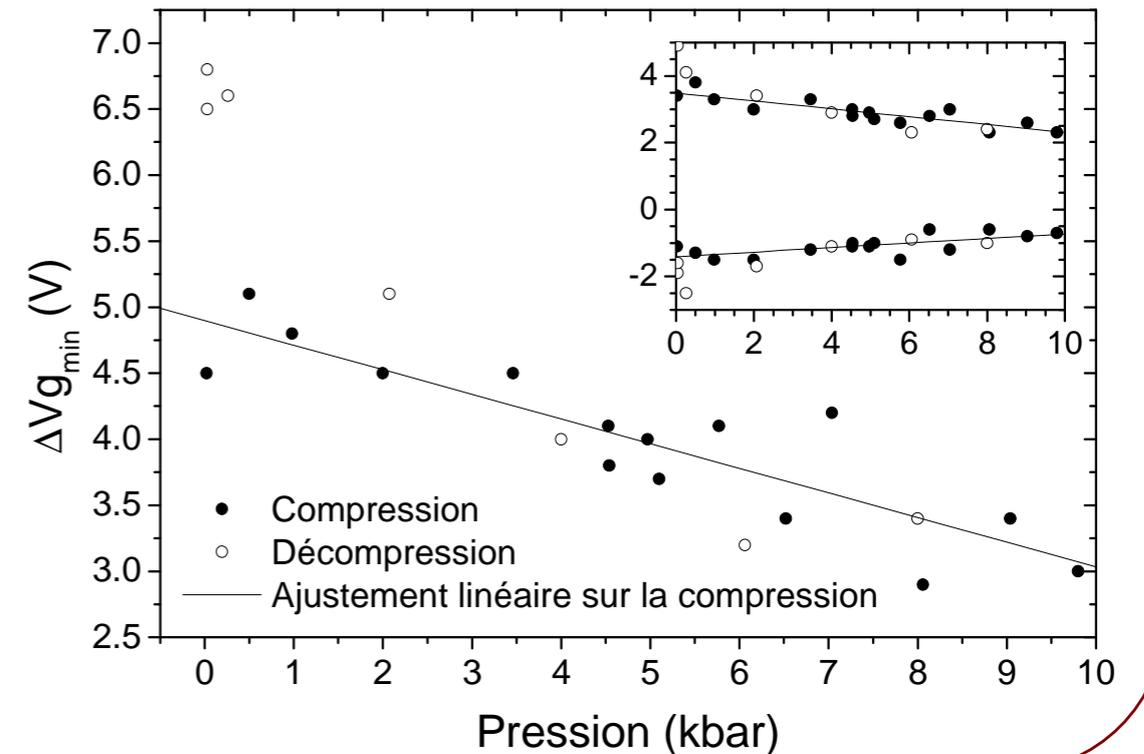
\*Prédit et « observé » en Raman par Christofilos *et al.* Phys.Rev. B 76, 113402 (2007)

# Évolution de l'hystérésis

## Dépendance en pression

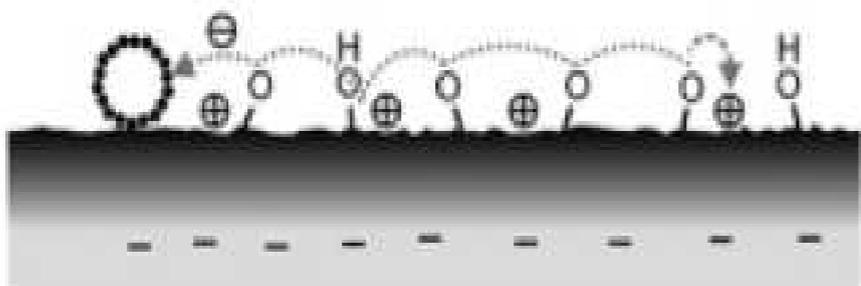


## Hystérésis



**Diminution de l'hystérésis** (observation identique pour d'autres nanotubes)

Exemple de scénario possible :



Lee *et al.* J. Phys. Chem. C Lett. **111**, 12504 (2007)

Groupes Si-O-H donateurs d'électrons  
Écrantage de la grille par H<sup>+</sup>



←  
P

→ Restauration d'une surface SiO<sub>2</sub>

→ Diminution de l'hystérésis

## 1. Introduction

- Motivations
- Résultats préliminaires

## 2. Techniques expérimentales

## 3. Effets de la pression sur des nanotubes individuels

- Étude du contact or / nanotube métallique sous pression
- Étude d'un transistor à base d'un nanotube individuel

## Conclusion

Le transport sur des nanotubes individuels sous pression fournit de nombreuses informations



- Bonne compréhension de ce qu'il se passe aux contacts (m-NT et s-NT)
  - Quantification de la diminution de la **barrière de Schottky**
  - Mise en évidence d'un **comportement général Or – Nanotube métallique**
  - **Capteur de pression** nanométrique simple et sensible (brevet déposé)
- Caractérisation des transitions impliquant la section
  - **Signature Raman de deux transitions** impliquant la section des tubes
  - **Détection d'une transition électronique** impliquant la section du tube
- Effet sur les mécanismes de surface
  - **Diminution de l'hystérésis**, en accord avec un des scénarios existants
- **Modèle simple et prédictif**
  - Pour la déformation des tubes sous pression
  - Pour l'évolution des propriétés électroniques intrinsèques

- Étude des **propriétés intrinsèques** en fonction de la chiralité et de la pression
  - Meilleurs contacts
  - Basse température
- Améliorations du **capteur de pression**
  - Réduction du bruit de mesure
- Généralisation de la méthode à d'autres matériaux
  - Tous les nano-objets contactés (**nouvelle méthode d'investigation**)

# Remerciements

- Encadrants  
A. San Miguel, A. Ayari
- Aide technique  
H. Féret, S. Le Floch, G. Guiraud, L. Konczewicz, G. Montagnac, H. Cardon
- Collaborateurs  
V. Jourdain, M. Picher, M. Paillet, J-L. Sauvajol  
V. Gouttenoire, J-M. Benoît, L. Kavan
- Membres de l'équipe Haute-Pression  
V. Pishedda, D. Machon, S. Pailhès, A. Aouizerat, R. Debord,  
J. Nicole, M. Yao, F. Balima, J. Florès, A. Aguiar, P. Toulemonde, N. Rey
- Étudiants  
F. Bornes, G. Charles, E. Léger
- Financements  
 (thèse)  (projet)

Merci de votre attention !