



HAL
open science

Transport électronique dans les nanotubes de carbone individuels sous conditions extrêmes

Christophe Caillier

► **To cite this version:**

Christophe Caillier. Transport électronique dans les nanotubes de carbone individuels sous conditions extrêmes. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT: . tel-00454234

HAL Id: tel-00454234

<https://theses.hal.science/tel-00454234>

Submitted on 8 Feb 2010

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.

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 11 décembre 2009

par

M. Christophe CAILLIER

Transport électronique dans les nanotubes de carbone
individuels sous conditions extrêmes

JURY :	M. Anthony AYARI	Co-directeur de thèse
	M. Vincent BOUCHIAT	Rapporteur
	M. Jean-Marc BROTO	Examineur
	M. David DUNSTAN	Examineur
	M. Manuel NUNEZ-REGUEIRO	Rapporteur
	M. Alfonso SAN MIGUEL	Directeur de thèse
	M. Jean-Louis SAUVAJOL	Président du jury

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1

ÉCOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET ASTROPHYSIQUE

DIPLÔME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 11 décembre 2009

par

M. Christophe CAILLIER

Transport électronique dans les nanotubes de carbone
individuels sous conditions extrêmes

JURY :	M. Anthony AYARI	Co-directeur de thèse
	M. Vincent BOUCHIAT	Rapporteur
	M. Jean-Marc BROTO	Examineur
	M. David DUNSTAN	Examineur
	M. Manuel NUNEZ-REGUEIRO	Rapporteur
	M. Alfonso SAN MIGUEL	Directeur de thèse
	M. Jean-Louis SAUVAJOL	Président du jury

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures*, unité mixte de recherche entre le *Centre National de la Recherche Scientifique* et l'*Université de Lyon*. Je remercie donc tout d'abord ces institutions, ainsi que les directeurs du laboratoire, Alain Perez puis Jean-Louis Barrat, de m'y avoir accueilli.

Je remercie sincèrement Alfonso San Miguel et Anthony Ayari, mes directeurs de thèse, pour leur soutien permanent et leur expertise. Je salue tout particulièrement leur grande complémentarité, tant du point de vue des connaissances que de la démarche scientifique.

Je remercie Vincent Bouchiat et Manuel Nunez-Regueiro pour leur lecture méticuleuse de mon manuscrit. Je remercie tout autant Jean-Marc Broto et David Dunstan d'avoir accepté d'être examinateur, ainsi que Jean-Louis Sauvajol d'avoir assumé le rôle de président du jury. Je tiens en particulier à remercier les membres de mon jury pour la pertinence de leurs questions et l'intérêt qu'ils ont porté à mon manuscrit.

Je tiens aussi à remercier toutes les autres personnes qui ont participé de près ou de loin à mon projet : Sylvie Le Floch, Hervé Féret, Gérard Guiraud pour leur support technique ; Vincent Gouttenoire pour la lithographie des substrats ; Vincent Jourdain, Matthieu Picher, Matthieu Paillet (*Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux* à Montpellier) pour leur aide sur la croissance des nanotubes et leur caractérisation. J'ai aussi reçu beaucoup d'aide de la part des étudiants stagiaires que j'ai eu la chance d'encadrer. Merci donc à Fabien Bornes, Gabriel Charles et Emmanuel Léger, à la fois pour leur convivialité et leur motivation face à des sujet parfois déroutants et demandant beaucoup de patience. Merci également à Denis Machon d'avoir été mon tuteur à mon arrivée au laboratoire, et pour son aide sur la partie cellule à enclumes de diamant et spectroscopie Raman, ainsi qu'à Gilles Montagnac et Hervé Cardon (*Laboratoire des Sciences de la Terre, École Normale Supérieure de Lyon*), pour leur accueil et leur aide sur la plate-forme de spectroscopie Raman du LST.

Je n'oublierai pas l'ambiance chaleureuse et dynamique du groupe Hautes Pressions du laboratoire, avec notamment son rituel du jorky-ball qui a permis de révéler toute la finesse, voire la délicatesse, des membres de l'équipe... mes tibias s'en souviennent encore ! Merci donc à ceux que je n'ai pas encore cités : Régis Debord, Stéphane Pailhès, Mingguang Yao, Jimmy Nicolle, Félix Balima, José Flores, Acrisio Lins de Aguiar, sans oublier Nicolas Rey et Pierre Toulemonde ; et un merci tout spécial à Vittoria Pischedda, collègue de bureau à la fois bienveillante et discrète (et pourtant italienne).

Enfin, je remercie ma chère femme, Maïa, qui a su me soutenir dans les moments difficiles, et supporter mes élucubrations scientifiques dans mes phases d'enthousiasme débordant.

Table des matières

Introduction générale	8
1 Introduction et motivations	10
1.1 Le nanotube : une structure carbonée originale	10
1.1.1 Les formes classiques du carbone	10
1.1.2 Les formes de basse dimensionnalité du carbone	12
1.1.3 Les nanotubes de carbone	13
1.2 Des propriétés électroniques remarquables	17
1.2.1 Structure électronique	17
1.2.2 Propriétés de transport intrinsèques	21
1.2.3 Intégration dans des dispositifs électroniques et électromécaniques	26
1.3 Les apports de la pression	32
1.3.1 Aspect structural	32
1.3.2 Aspect électronique	36
1.3.3 Le projet T-NICE	36
Conclusion	39
Bibliographie	46
2 Techniques expérimentales	47
2.1 Préparation des échantillons	47
2.1.1 Fabrication	47
2.1.2 Caractérisation	51
2.2 Mesures de transport électronique	55
2.2.1 Schéma du circuit type	55
2.2.2 Instruments	55
2.2.3 Grandeurs mesurées	57
2.3 Dispositif haute pression et basse température	60
2.3.1 Résumé	60
2.3.2 Article	60

Bibliographie	68
3 Effets de la haute-pression sur un transistor constitué d'un nanotube individuel	70
3.1 Résumé	70
3.2 Article	70
4 Contact Or–nanotubes : un nouveau capteur de pression à grande sensibilité	84
4.1 Résumé	84
4.2 Article	84
5 Modélisations et calculs	91
5.1 Pression d'ovalisation	91
5.1.1 Modèle	91
5.1.2 Résultats et comparaison aux résultats expérimentaux	95
5.2 Évolution des propriétés électroniques avant ovalisation	97
5.2.1 Modèle	97
5.2.2 Résultats	98
5.2.3 Comparaison aux résultats expérimentaux	103
Conclusion	106
Bibliographie	107
Conclusion générale	108
A Étude des propriétés haute-pression des nanotubes de carbone monoparois par intercalation de fullerènes	110
A.1 Résumé	110
A.2 Article	110
B Programmes utilisés pour les calculs	120
B.1 Calcul de la pression d'ovalisation	120
B.1.1 Différence d'enthalpie entre deux excentricités proches de zéro	120
B.1.2 Recherche de la pression d'ovalisation	121
B.2 Calcul de la structure de bandes par la méthode des liaisons fortes	122
B.2.1 Déformations du tube	122
B.2.2 Calcul de la bande interdite	122

Introduction générale

Cela fait maintenant près de vingt ans que les nanotubes de carbone ont été caractérisés pour la première fois, mais le nombre d'études qui leur sont consacrées n'a jamais cessé de croître depuis. On dénombre près de 5 800 publications scientifiques sur les nanotubes pour la seule année 2008. À titre de comparaison, on en dénombre durant la même période 1 650 sur le diamant, ou 18 400 faisant intervenir l'eau dans leur titre.

Il y a plusieurs explications à cet intérêt. Tout d'abord, les nanotubes de carbone possèdent de nombreuses propriétés remarquables, que ce soit du point de vue mécanique ou électronique, voire optique et chimique. Certaines propriétés (résistance mécanique, conductivité électrique et thermique) dépassent souvent celles des meilleurs matériaux que nous connaissions. D'autre part, leur dimension laisse envisager des applications dans les systèmes nano-électromécaniques (NEMS) tout en constituant un modèle pour l'étude des phénomènes physiques à une dimension. Enfin, des techniques ont été mises au point pour les produire simplement et à bas coût, ce qui fait que presque tout scientifique peut envisager un jour d'appliquer ses techniques expérimentales aux nanotubes « pour voir ».

Cependant, de nombreuses questions restent ouvertes à leur sujet. En effet, les nanotubes existent sous de multiples formes (diamètres, longueurs, nombre de feuillets concentriques, nombre de nanotubes adjacents, concentration de défauts) et ils demeurent difficiles à séparer, bien que des progrès aient été fait pour orienter la synthèse ou purifier et trier les nanotubes *a posteriori*. Dès lors, il est difficile d'extraire des propriétés physiques propres à un certain type de tubes ou simplement de comparer les résultats théoriques et expérimentaux. De plus, ayant de nombreux ou tous leurs atomes en surface, les nanotubes sont très sensibles à leur environnement, bien que stables chimiquement. Il ne suffit donc pas d'isoler des nanotubes individuels pour mieux comprendre leurs propriétés, car il faut encore comprendre le rôle de leur environnement sur ceux-ci.

Dans cette thèse, nous étudions les propriétés de transport électronique des nanotubes sous conditions extrêmes de pression. La pression est un paramètre qui induit des contraintes à la fois mécaniques et environnementales. Cela agit donc tout d'abord sur la structure du nanotube, ce qui a des répercussions sur toutes les autres propriétés, notamment électroniques. D'autre part cela permet de contrôler l'environnement pour en atténuer (ou augmenter) les effets. L'originalité de ce travail consiste à effectuer ces expériences sur des nanotubes individuels. Nous espérons ainsi simplifier le problème et obtenir des propriétés propres à chaque type de nanotubes.

En nous concentrant sur les propriétés de transport électroniques, nous choisissons un point

de vue proche des applications éventuelles (nano-électronique ou nano-électromécanique) ; mais qui nous permet aussi de détecter d'autres phénomènes tels que l'évolution de la géométrie des nanotubes. Nous pouvons donc étudier à la fois les propriétés mécaniques et électroniques de nanotubes uniques en fonction de la pression.

Néanmoins, une telle approche nécessite une nouvelle méthodologie. Nous avons donc, au cours de cette thèse, installé un dispositif haute-pression adapté à ce type d'échantillons, mis en place un système de croissance de nanotubes individuels, et développé une technique de mesure appropriée. Ces développements, ainsi que les expérimentations, s'inscrivaient dans le cadre d'un projet ANR PNANO intitulé « Transport dans les Nanotubes Individuels sous Conditions Extrêmes ».

Nous allons tout d'abord présenter les nanotubes de carbone et leur propriétés pour expliquer l'intérêt de notre étude. Nous décrirons ensuite les méthodes expérimentales employées, avant d'en détailler les résultats. Nous verrons ainsi le comportement d'un transistor ambipolaire à base d'un nanotube unique soumis à des pressions extrêmes ; puis nous expliquerons le comportement général observé pour les nanotubes métalliques déposés sur des électrodes en or. Enfin, nous présenterons des modèles simples permettant de calculer certaines propriétés des nanotubes sous pression, que notre nouvelle méthodologie devrait permettre un jour de mettre en évidence.

Certains chapitres de cette thèse sont l'objet de publications récentes ou en cours. Ils sont alors présentés sous cette forme, précédés d'une brève introduction.

Chapitre 1

Introduction et motivations

Dans ce chapitre, nous allons replacer les nanotubes dans le contexte des matériaux carbonés, afin d'en mieux souligner les particularités. Nous aborderons ensuite leurs propriétés remarquables, qui suscitent un intérêt particulier au sein de la communauté scientifique et industrielle, puis nous verrons enfin quels peuvent être les apports de la pression pour explorer ces propriétés.

1.1 Le nanotube : une structure carbonée originale

Les nanotubes de carbone sont entièrement constitués d'atomes de carbone, ce qui les rapproche des autres matériaux carbonés tels que le graphite ou le diamant. Cependant, ils ont une structure très particulière, qu'on ne peut obtenir que dans des conditions de synthèses bien précises. Nous distinguons ici les formes classiques (volumiques) du carbone et les formes de basse dimensionnalité qui n'ont été identifiées que récemment.

1.1.1 Les formes classiques du carbone

- Graphite

À pression et température ambiante, la forme la plus stable du carbone pur est le graphite. C'est donc la forme la plus courante, bien qu'elle soit en général trouvée sous une forme moins pure : le charbon. Dans la vie de tous les jours, on rencontre souvent le graphite dans les mines de crayons à papier, application qui lui a d'ailleurs valu son nom d'étymologie grecque, que l'on peut traduire par « minéral à écrire ».

Le graphite possède une structure lamellaire, dont chacun des plans, espacés de 3,35 Å, est constitué d'un réseau hexagonal (en nid d'abeille) d'atomes de carbone (c.f. Fig. 1.1). Les liaisons au sein des plans sont covalentes, tandis que les liaisons inter-planaires sont de type Van der Waals, donc faibles. C'est pourquoi le graphite est facile à effeuiller, et c'est ce

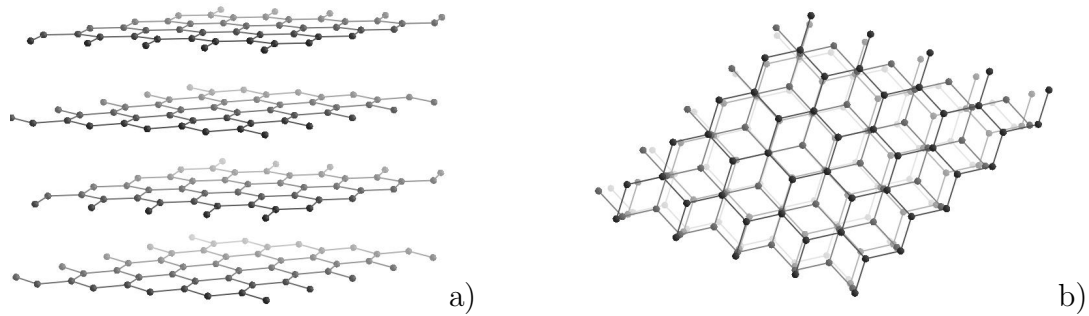


Fig. 1.1 – Structure du graphite. a) Vue dans l'axe des plans faisant apparaître la structure lamellaire. Les plans sont espacés de 3.35 Å. b) Vue suivant un axe perpendiculaire aux plans faisant apparaître la structure hexagonale intra-planaire, et l'empilement suivant un motif AB. Les atomes sont espacés de 1.42 Å au sein d'un plan.

qui permet d'écrire avec une mine de graphite : les plans du graphite sont arrachés lors du frottement avec le papier et se déposent dessus. Ce glissement entre les plans du graphite explique aussi son utilisation courante comme lubrifiant.

Le carbone est tétravalent, les quatre électrons de valence se répartissant dans les orbitales $2s$ et $2p$, dont les énergies sont assez proches. Dans sa structure hexagonale, il n'est lié de manière covalente qu'à trois voisins. Les orbitales moléculaires de ces liaisons sont de type sp^2 , c'est-à-dire que chaque électron liant se trouve dans un état combinant une orbitale atomique $2s$ et deux orbitales $2p$. Le quatrième électron de valence, initialement dans l'orbitale atomique $2p_z$ qui est orthogonale aux plans graphitiques, forme alors des liaisons π faiblement localisées avec ses voisins du même plan. Ce dernier électron peut donc participer à la conduction électrique du graphite, mais essentiellement à l'intérieur d'un plan. En effet, le recouvrement orbital des orbitales p_z est très faible d'un plan à l'autre. Le graphite est donc un conducteur anisotrope.

- Diamant

Le diamant est la forme stable du carbone à haute pression et haute température. Il se forme à l'intérieur de la Terre, généralement entre 150 et 200 km de profondeur, là où ses conditions de stabilité sont réunies (un millier de degrés Celsius et plusieurs gigapascals) [1]. Mais heureusement pour nous, il est métastable aux conditions ambiantes avec une durée de vie compatible avec les temps géologiques. Il peut donc parvenir à la surface terrestre et nous régaler de son éclat sans se détériorer en vulgaire morceau de graphite.

Le diamant est la forme la plus compacte du carbone. Il possède une structure cubique à faces centrées, avec la moitié des sites tétragonaux occupés (voir Fig. 1.2). Chaque atome est lié à quatre voisins par des liaisons hybridées sp^3 . Contrairement au cas du graphite, tous les électrons de valence sont impliqués dans des liaisons covalentes, donc le diamant est isolant électrique. En revanche, c'est le meilleur conducteur thermique connu, avec une

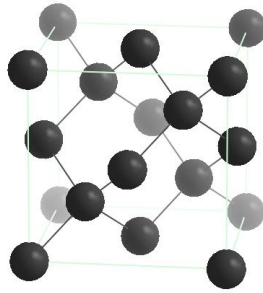


Fig. 1.2 – Structure cristalline du diamant. L’empilement est de type cubique à faces centrées, avec la moitié des sites tétragonaux occupés. Le paramètre de maille est de $3,57 \text{ \AA}$, ce qui implique une distance entre les plus proches voisins de $1,54 \text{ \AA}$.

conductivité thermique cinq fois supérieure à celle du cuivre [2]. Grâce à sa structure et à ce type de liaison chimique, le diamant est aussi le matériau le plus dur que l’on connaisse. C’est pourquoi il est utilisé dans de nombreuses applications comme le polissage ou la découpe. Le revers de cette médaille est sa (relative) fragilité, notamment dans les directions cristallographique, ce qui permet sa taille.

1.1.2 Les formes de basse dimensionnalité du carbone

- Graphène

Le graphène est le nom que l’on donne à un plan de graphite lorsqu’il est isolé. Il possède donc également une structure hexagonale avec des liaisons de type sp^2 . Comme nous le verrons par la suite, le graphène est à mi-chemin entre le graphite et le nanotube. Jusqu’à récemment, il était seulement un objet théorique, permettant notamment de modéliser les propriétés des nanotubes. Depuis quelques années cependant, des techniques expérimentales permettent de l’isoler et donc de l’étudier expérimentalement [3–6]. Il est ainsi depuis quelques années l’objet d’un intérêt croissant [7]. En effet, le graphène peut être considéré comme un matériau 2D parfait, puisqu’il n’est constitué que d’une seule couche d’atomes.

- Fullerènes

Les premiers fullerènes ont été synthétisés en 1985 [8]. Il s’agit de petites molécules symétriques composées d’une à plusieurs dizaines d’atomes de carbones. Ces derniers sont agencés suivant un mélange d’hexagones — similaires à la structure des plans de graphite — et de pentagones, ces derniers générant la courbure de l’ensemble. Le plus couramment étudié est le fullerène C_{60} , composé de 20 hexagones et 12 pentagones, tel un ballon de football. Dans ces structures, chaque atome a trois voisins comme dans le cas du graphite, mais du fait de la courbure, les liaisons ne sont pas purement de type sp^2 . Elles sont en fait un mélange sp^2 et sp^3 . Grâce à leur symétrie et à ce type de liaisons, les fullerènes C_{60} (à ne

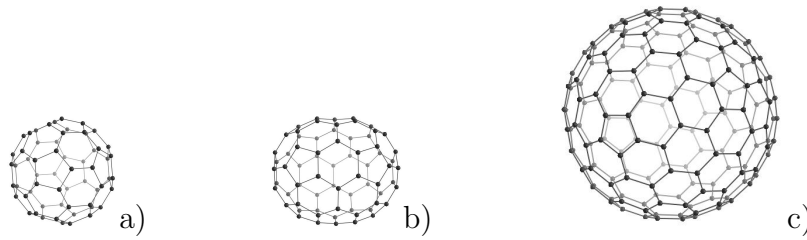


Fig. 1.3 – Exemples de fullerènes : a) Fullerène C_{60} ; b) Fullerène C_{70} , moins symétrique ; c) Fullerène C_{180} , plus gros.

pas confondre avec les cristaux de C_{60}) ont un module d'incompressibilité supérieur à celui du diamant [9, 10], et ce malgré leur structure creuse donc peu dense.

Avec les fullerènes, on entre dans le domaine des nano-matériaux, puisque leur taille est de l'ordre de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. C'est aussi la porte d'entrée du carbone dans la physique mésoscopique, puisqu'il s'agit d'un matériau de faible dimension, à la frontière entre la molécule et le matériau massif. Ainsi, comme beaucoup d'objets mésoscopiques, les propriétés des fullerènes dépendent de leur taille et de leur environnement. Ce dernier point est poussé à son paroxysme, puisque dans le cas des fullerènes, tous les atomes sont en surface. On pourra donc avoir recours à l'intercalation pour modifier les propriétés des fullerènes, d'autant plus que l'on dispose d'un vaste espace à l'intérieur de la molécule. Par exemple, en y intercalant certains alcalins, on peut rendre un cristal de C_{60} supraconducteur [11], ou bien modifier ses propriétés mécaniques [10, 12].

1.1.3 Les nanotubes de carbone

- Structure

Les nanotubes ont été caractérisés pour la première fois en 1991 [13], mais ils ont sans doute été produits non intentionnellement depuis fort longtemps. Ainsi, des nanotubes ont été retrouvés jusque dans les sabres de Damas fabriqués au 17^{ème} siècle [14].

Structurellement, on peut voir un nanotube comme un feuillet de graphène enroulé sur lui-même (Fig. 1.5), de manière à former un tube dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Les extrémités de ce tube sont alors généralement fermées par un demi-fullerène. Une autre manière de concevoir un nanotube est de considérer un fullerène que l'on allonge en y insérant toujours la même ceinture d'atomes de carbone, de manière à créer une paroi composée uniquement d'hexagones. Si l'on ne tient pas compte des extrémités qui ont la structure d'un fullerène, un nanotube est une structure essentiellement de type sp^2 , mais la courbure y intègre un soupçon de sp^3 qui croît lorsque le diamètre diminue.

Un nanotube peut être monoparoi ou multiparoi. Dans ce dernier cas, il est composé de plu-

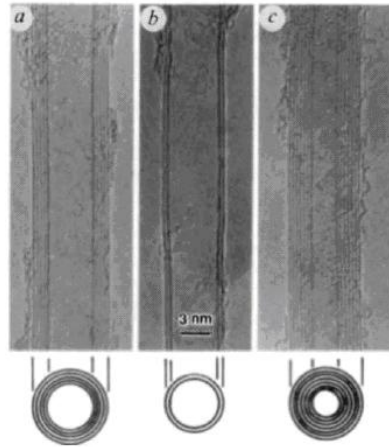


Fig. 1.4 – Images de microscopie électronique en transmission obtenues par Iijima *et al.* [13] sur des nanotubes de carbone. Il s’agit ici de nanotubes multiparois (dits aussi multifeuillets).

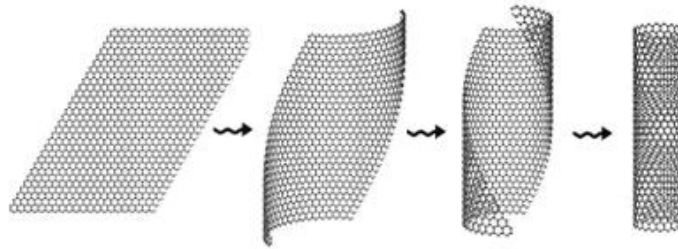


Fig. 1.5 – Exemple d’enroulement d’un feuillet de graphène pour former un tube (image : Ref. [15])

sieurs nanotubes monoparois concentriques, séparés d’une distance de l’ordre de la distance interplanare du graphite. Les nanotubes de la figure 1.4, par exemple, sont multiparois. Dans la pratique, on trouve généralement les nanotubes sous forme d’un enchevêtrement de fagots. Ces fagots contiennent un nombre de nanotubes, ainsi qu’une dispersion en diamètres et en nombre de parois qui dépendent des conditions de synthèse. C’est du fait de cette grande diversité que l’on parle des nanotubes au pluriel, et non au singulier. Certaines conditions de croissance par dépôt en phase vapeur permettent néanmoins de produire des nanotubes monoparois et individuels [16].

L’originalité de ce matériau réside tout d’abord dans son rapport d’aspect : son diamètre est nanométrique, mais sa longueur peut être micrométrique, millimétrique, voire centimétrique. Cela induit que les états électroniques sont quantifiés le long de la circonférence, mais continus le long de son axe. Il s’agit donc d’un matériau unidimensionnel, dont le caractère est d’autant plus pur qu’il ne possède pas de bord dans la direction perpendiculaire à son axe. Ainsi, sauf interaction importante avec un substrat, la position le long de la circonférence n’a aucune pertinence, et seul la position le long de l’axe est à considérer.

Le nanotube est un matériau mésoscopique par excellence : il possède en effet des propriétés propres aux matériaux étendus, avec notamment une structure de bandes des niveaux électroniques le long de son axe, mais presque toutes ses propriétés dépendent — entre autres —

de son diamètre.

Comme pour les fullerènes, on pourra aussi avoir recours à l'intercalation (Fig. 1.6) pour modifier les propriétés d'un nanotube. Si le diamètre le permet, on peut même y insérer les fullerènes eux-mêmes.

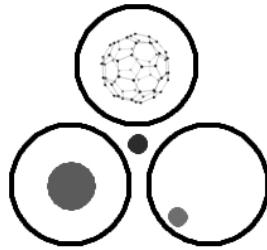


Fig. 1.6 – Présentation des différents sites d'intercalation pour les nanotubes. Au centre : intercalation dans les sites triangulaires du réseau de nanotubes, l'élément se trouve entre les tubes d'un fagot. L'élément intercalé peut aussi se trouver à l'intérieur des tubes. En fonction de leurs tailles respectives, l'élément sera centré (en bas à gauche) ou excentré (en bas à droite). En haut : exemple d'intercalation d'un fullerène C_{60} dans un tube.

- Propriétés mécaniques et perspectives d'applications

Des propriétés mécaniques remarquables ont rapidement été observées sur les nanotubes. Tout d'abord, il a été observé que leur module d'élasticité axial (ou module de Young) était de l'ordre du TPa, donc comparable à celui du diamant, et qu'ils étaient dotés d'une très grande résilience [17, 18]. Cela est dû à la structure hexagonale hybridée sp^2 , qui lui confère une solidité remarquable. Celle-ci n'apparaît pas dans le graphite du fait de la liaison très faible entre les plans. En revanche, l'enroulement des nanotubes sur eux-mêmes leur permet d'être, à la courbure près, entièrement sp^2 et de profiter au maximum de cette solidité.

De manière tout-à-fait remarquable, cette solidité n'empêche pas une extrême souplesse du nanotube. Comme montré en Fig. 1.7, il peut ainsi être fléchi à plus de 90° et retrouver sa structure initiale sans dommage, malgré les déformations extrêmes que cela induit dans sa structure [19].

Combinées à la masse très faible du carbone, ces propriétés peuvent (ou du moins pourront) être exploitées pour créer des fibres [20, 21], textiles [22] ou matériaux composites [23] ultra résistants. Outre les sabres de Damas, des cadres de vélo ou des raquettes de tennis ont déjà été fabriqués avec des alliages comportant des nanotubes.

Il ne faut cependant pas oublier que les interactions inter-nanotubes sont du type Van der Waals, comme entre les plans du graphite. Les nanotubes sont donc également lubrifiants, et il n'est pas forcément aisé de les fixer dans une matrice pour créer des matériaux composite [23].

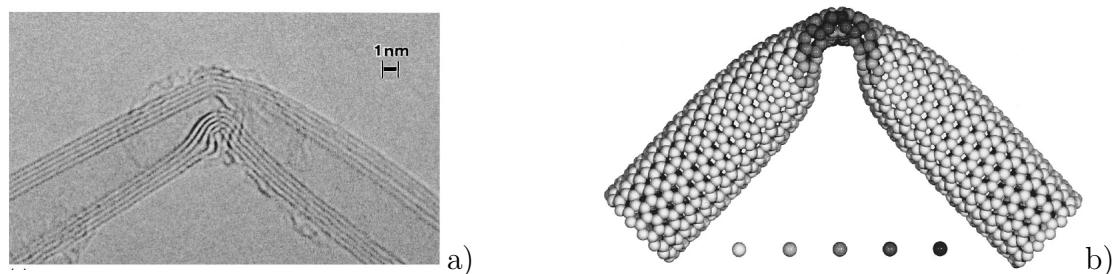


Fig. 1.7 – a) Microscopie électronique en transmission sur des nanotubes fléchis. b) Résultat de simulations pour un nanotube fléchi à 90° . La flexion induit de fortes contraintes (atomes foncés), mais aucune déformation irréversible. (d'après Ref. [19])

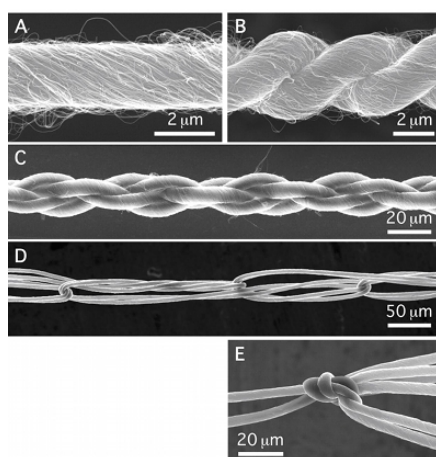


Fig. 1.8 – Différents tressages de fibres de nanotubes [20].

1.2 Des propriétés électroniques remarquables

Outre des propriétés mécaniques extrêmement intéressantes, les nanotubes possèdent également des propriétés électroniques tout à fait remarquables, qui peuvent être combinées aux premières pour des applications électro-mécaniques. De plus, c'est à travers les propriétés électroniques que s'exprime pleinement l'unidimensionnalité des nanotubes, faisant de ces derniers des objets d'études fondamentales très riches. Nous allons maintenant décrire la structure électronique des nanotubes mono-parois, pour en présenter ensuite les propriétés de transport et les utilisations possibles.

1.2.1 Structure électronique

- Chiralité

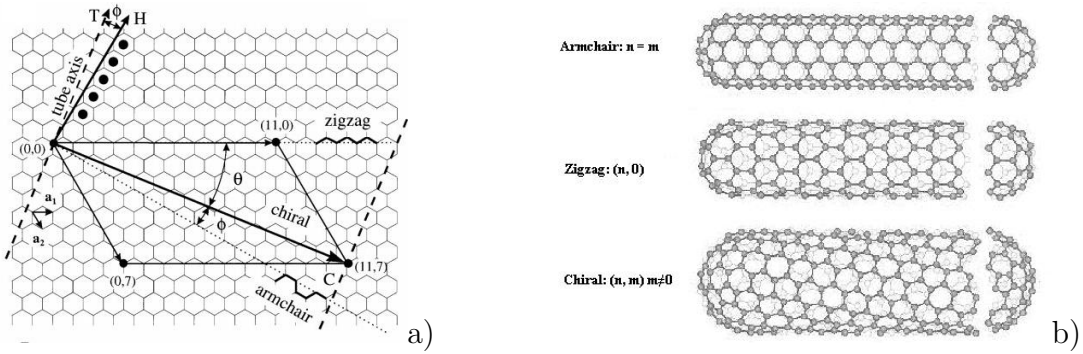


Fig. 1.9 – a) Un nanotube de carbone est entièrement défini par un vecteur \vec{C}_h (ou \vec{C}) joignant deux atomes de carbone dans la structure du graphène. En effet, il n'y a qu'une seule façon d'enrouler le feuillet de graphène de manière à superposer deux atomes séparés par le vecteur. Ce vecteur définit alors la circonférence du tube, et est appelé vecteur chiral. Décomposé sur les indices de la maille du graphène \vec{a}_1 et \vec{a}_2 , il donne naissance aux indices de chiralité n et m tels que $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$. L'axe du tube est alors orienté suivant un vecteur \vec{T} perpendiculaire à \vec{C}_h . Enfin, on définit l'angle de chiralité comme celui existant entre \vec{T} et \vec{H} , où \vec{H} est la direction de succession des hexagones adjacents. Lorsque cet angle vaut 0° ($n = m$, tube armchair) ou 30° ($m = 0$, tube zigzag), le tube est dit achiral car il n'y a pas d'hélicité particulière. (image : Ref. [24]). b) Exemples de deux tubes achiraux (armchair et zigzag) et d'un tube chiral [25].

Les propriétés électroniques des nanotubes peuvent être aisément déduites de celle du graphène. Rappelons pour cela que la structure d'un nanotube se définit par l'enroulement d'une feuille de graphène. On peut donc définir un vecteur \vec{C}_h , rejoignant deux atomes dans la structure du graphène, qui définira la circonférence du tube (c.f. Fig. 1.9.a). Le vecteur \vec{C}_h peut être décomposé sur les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 de la maille du graphène. On obtient ainsi deux indices n et m tels que

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

\vec{C}_h définit le vecteur de la maille élémentaire du tube suivant sa circonférence. On montre alors que le deuxième vecteur suivant l'axe du tube est

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2$$

où $t_1 = \frac{2n+m}{d_r}$, $t_2 = -\frac{2m+n}{d_r}$, et $d_r = \text{PGCD}(2n+m, 2m+n)$.

Les indices n et m sont appelés indices de chiralité ou indices chiraux, car ils définissent l'hélicité du tube. Il existe deux groupes d'indices pour lesquels les tubes sont dits achiraux, car la succession des hexagones voisins ne laisse pas apparaître d'hélicité particulière. Ce sont les tubes armchair tels que $n = m$ et les tubes zig-zag tels que $m = 0$ (voir Fig. 1.9.b).

- Structure de bandes électroniques

Comme évoqué précédemment, la conduction dans le graphène se fait par les électrons dans les orbitales π . On peut ainsi calculer simplement la structure électronique 2D du graphène par la méthode des liaisons fortes. Les résultats obtenus fournissent une très bonne première approximation, voire une excellente concordance avec des méthodes *ab initio* si l'on tient compte des troisièmes voisins [26]. La structure est celle d'un semi-métal, avec une bande interdite maximale au centre de la zone de Brillouin, et un croisement des bandes de conduction et de valence aux points de symétrie K (c.f. Fig. 1.10).

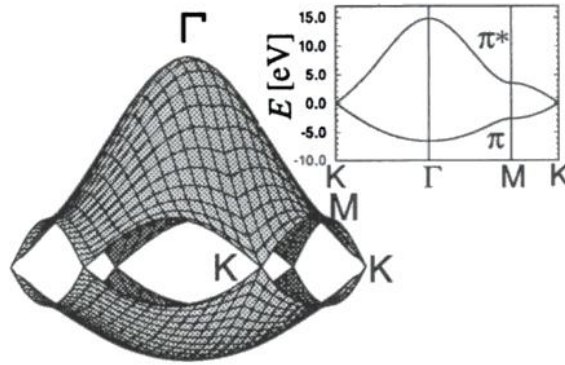


Fig. 1.10 – Structure 3D, et selon les principaux axes de symétrie, des bandes électroniques de valence et de conduction du graphène. On notera notamment l'intersection des bandes aux points de symétrie K. (image : Ref. [27])

Pour obtenir une première approximation de la structure de bandes d'un nanotube, il suffit de discrétiser le vecteur d'onde selon sa circonférence pour tenir compte des conditions périodiques. Seuls les vecteurs d'ondes multiples de $\frac{2\pi}{C_h}$ sont alors autorisés dans la direction de la circonférence, tandis que tous les vecteurs d'ondes restent autorisés dans la direction de l'axe (en considérant que le tube est infini). La structure électronique du tube est donc faite de la superposition des tranches de bandes unidimensionnelles $E_n(k_T)$ — appelées sous-bandes — taillées dans la structure 2D du graphène aux valeurs discrètes $n\frac{2\pi}{C_h}$. Si N est le

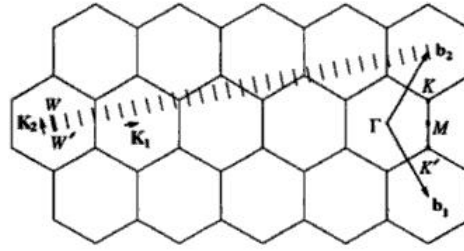


Fig. 1.11 – Maille réciproque du graphène et exemple de discrétisation des vecteurs d’onde autorisés selon la circonférence du tube pour obtenir les bandes d’un nanotube. (image : Ref. [27])

nombre d’hexagones dans la maille élémentaire du tube (définie par \vec{C}_h et \vec{T}), la structure de bandes du nanotube est alors composée de N sous-bandes non équivalentes, donc l’entier n est compris entre 0 et $N - 1$ [27] (voir Fig. 1.11). Le réel k_T , lui, varie continûment entre 0 et $\frac{2\pi}{T}$. La figure 1.11 représente la structure réciproque du graphène et un exemple de cette discrétisation des vecteurs d’onde autorisé.

Du fait de ce découpage, un nanotube ne sera métallique que si une de ces tranches passe par le point de symétrie K , où les bandes du graphène se croisent. On montre que cela se produit si et seulement si $n - m$ est un multiple de 3. Dans tous les autres cas, le nanotube est semiconducteur. Remarquons au passage que tous les tubes armchairs sont métalliques, et que les tubes zig-zag sont métalliques si n est multiple de 3.

Les nanotubes semiconducteurs ont une bande interdite de l’ordre de 700 meV pour un diamètre de 1 nm, et l’on montre que celle-ci décroît en $1/d$, si d est le diamètre du tube. Les nanotubes métalliques possèdent en réalité également une petite bande interdite du fait de la courbure, qui n’a pas été prise en compte dans le modèle qui précède ; celle-ci est plus faible, moins de 40 meV pour un diamètre de 1 nm, et décroît en $1/d^2$ [28].

- Pics de Van Hove

Outre cette discrétisation des états le long de la circonférence, l’unidimensionnalité des nanotubes agit sur la densité d’états électroniques. En effet, la densité d’états d’une bande 1D est inversement proportionnel à $|dE/dk|$, où E est l’énergie des états et k leur vecteur d’onde, ce qui donne une singularité à chaque fois que cette quantité est nulle, ce qui arrive généralement au moins une fois dans chaque sous-bande. La densité d’états électroniques présente ainsi de multiples pics, appelés singularités de Van Hove (voir Fig. 1.12).¹

Comme illustré en Fig. 1.13, cet effet ne se retrouve pas dans les matériaux 2D ou 3D, où la densité d’états électroniques est toujours finie, en étant respectivement constante (mais

1. Léon Van Hove (1924–1990) était un physicien belge qui a découvert analytiquement la présence de ces singularité dans la distribution en fréquence des phonons. Il avait alors remarqué la dépendance du type de singularité avec le nombre de dimensions du cristal, et prédit que ces résultats s’étendaient à la densité d’états électroniques [29]

discontinue, ce qui donne des marches) et continue (seule la dérivée est discontinue).

Ces pics sont très intéressants, car ils induisent des interactions résonantes avec des photons d'énergie bien précise. Ces résonances sont très utile pour la caractérisation par spectroscopie Raman ou photoluminescence. Il est ainsi relativement aisé d'avoir des informations sur la structure électronique par des méthodes optiques.

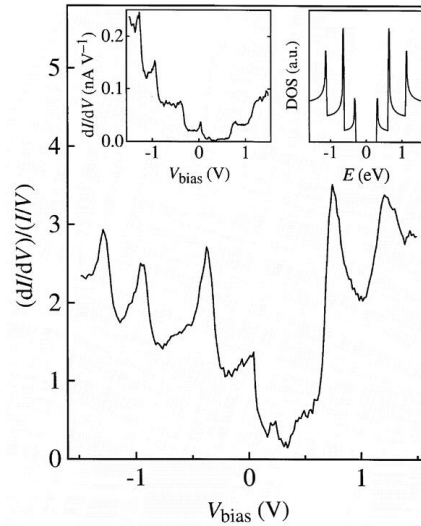


Fig. 1.12 – Mesures de conductivité électronique (en haut à gauche) et renormalisation (figure principale) faisant apparaître des pics de densités électroniques dans un nanotube, conformément à la courbe calculée (en haut à droite). Ces données ont été obtenues par spectroscopie tunnel, sur des nanotubes identifiés par microscopie tunnel [24].

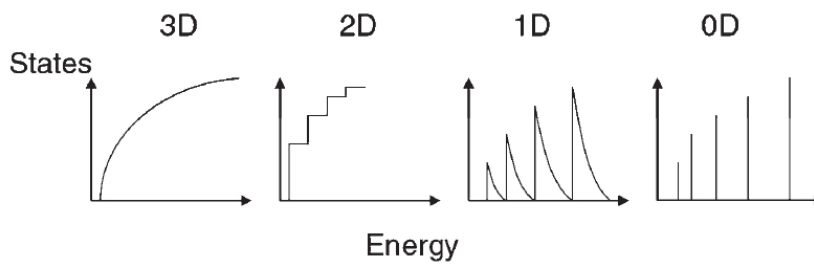


Fig. 1.13 – Schéma illustrant les différentes densités d'états électroniques attendues selon la dimension des matériaux. Les matériaux sans dimension (0D) présentent des état discrets tandis que les matériaux volumiques (3D) ont une densité d'états continue. La discrétisation des états selon une dimension (2D) produit des marches où la densité d'états est constante ; la discrétisation des états selon deux dimensions (1D) produit des pics de densité d'états décroissants en l'inverse de la racine carré de l'énergie. Image : Ref. [30])

1.2.2 Propriétés de transport intrinsèques

- Autre propriétés 1D : le liquide de Luttinger

En plus d'agir sur la structure de bandes et la densité d'états, le caractère unidimensionnel influe également sur la façon de conduire le courant, qui se fait différemment que dans les systèmes 2D ou 3D. Cela est dû aux interactions coulombiennes, qui doivent être prises en compte dans le cas 1D, alors qu'elles peuvent être négligées dans les cas 2D et 3D. Dans le cas 1D, les électrons forment en fait ce qu'on appelle un liquide de Luttinger dans lequel les particules participent à des mouvements collectifs du fait des interactions ; dans les autres cas, ils forment un liquide de Fermi, dans lequel les électrons remplissent indépendamment les états jusqu'au niveau de Fermi, formant ce qu'on appelle parfois la « mer de Fermi », sur laquelle se propagent les électrons participant au courant. Cette métaphore est particulièrement appropriée, car si l'on pense en termes de navigation, cela revient à comparer la navigation sur la mer (2D) et sur un canal (1D). A nombre de bateaux égal, dans le premier cas, les bateaux ne se verront que de loin et n'auront presque aucune interaction ; dans le second cas, ils devront interagir et s'organiser pour éviter les collisions.

Concrètement, cela se traduit par une moins bonne conduction tunnel au contact dans le

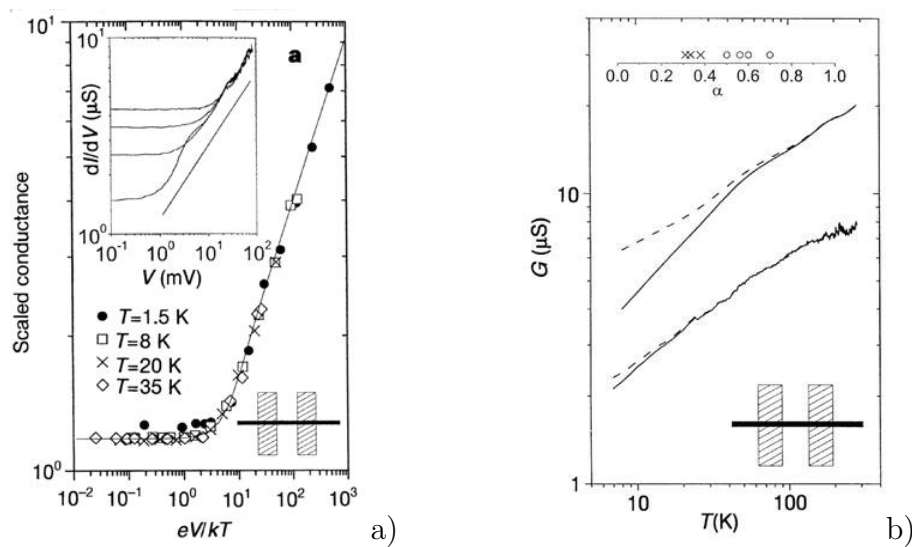


Fig. 1.14 – Les courbes de conductance évoluant en V^α (a) ou T^α (b), avec $\alpha \neq 0$, donnent des droites non horizontales en échelles logarithmiques. Cela traduit une évolution de la conductance en $(E - E_F)^\alpha$, signe que les nanotubes se comportent comme des liquides de Luttinger [31].

cas 1D, puisque l'électron arrivant ne doit pas seulement avoir suffisamment d'énergie pour tunneler, il doit également surmonter toutes les répulsions coulombiennes des électrons déjà présents et leur donner l'énergie nécessaire pour se réorganiser. Il a été montré que cela induit pour les électrons d'énergie proche du niveau de Fermi une conductance proportionnelle à $(E - E_F)^\alpha$, où E est l'énergie de l'électron, E_F le niveau de Fermi, et α un exposant qui dépend des interactions coulombiennes et du nombre de canaux de conduction. Le cas limite $\alpha = 0$ correspond au liquide de Fermi. Cette loi a pu être vérifiée en mesurant le

courant traversant les tubes à basse température ou à faible tension [31] (voir Fig. 1.14).

- Propriétés à température ambiante

- Transport balistique

Pour les nanotubes, la résistance totale mesurée peut s'écrire $R = R_Q + R_{nc} + R_i$, où R_Q est la résistance quantique de contact, R_{nc} est la résistance de contact non quantique, et R_i est la résistance intrinsèque au matériau.

- La résistance quantique de contact R_Q est constante et déterminée par le nombre N de canaux de conduction au contact par

$$R_Q = (Ng_0)^{-1}$$

avec $g_0 = e^2/h = 25,8 \text{ k}\Omega^{-1}$: quantum de conductance
où e est la charge élémentaire et h la constante de Plank.

Le nombre de canaux de conduction est le nombre d'états électroniques au niveau de Fermi, c'est-à-dire pouvant accueillir les électrons participant au courant. Dans un nanotube, on en dénombre quatre, correspondant à deux sous-bandes multipliées par la double dégénérescence de spin. La résistance quantique de contact d'un nanotube est donc $6,5 \text{ k}\Omega$.

- La résistance de contact non quantique R_{nc} est due à la qualité des contacts, qui peut varier selon qu'ils sont ohmiques ou non, et en fonction du mouillage du nanotube par le métal du contact. Dans le cas des nanotubes, cette résistance peut être fortement réduite jusqu'à la rendre inférieure à R_Q , voire négligeable, en utilisant des contacts en palladium [32] (ou parfois en titane [33]).
- Enfin, la résistance intrinsèque peut s'écrire $R_i = R_Q \frac{L}{L_m}$, où L est la longueur du tube, et L_m le libre parcours moyen des électrons. A température ambiante, L_m est limité par la diffusion des électrons par les phonons acoustiques [32, 34, 35]. Lorsque L devient suffisamment faible, les électrons ne subissent plus aucune diffusion, et $R_i = 0$. On dit alors que le régime de conduction est balistique, car les électrons traversent le matériau sans aucune interaction. Le courant traversant le tube est alors uniquement limité par la résistance de contact (voir Fig. 1.15). Dans le cas optimal d'un transport balistique et de contacts parfaits, on obtient donc une résistance minimale de $6,5 \text{ k}\Omega$ (R_Q).

Pour déterminer le libre parcours moyen des électrons dans les nanotubes, il faut comparer différentes longueurs et ajuster à la formule théorique précédente que l'on peut réécrire $R = R_Q(\frac{L}{L_m} + 1) + R_{nc}$. Ceci peut être fait à l'aide de plusieurs échantillons,

plusieurs contacts sur le même tubes [32], ou encore mieux : le déplacement d'une pointe AFM le long du tube [35]. Notons au passage que le régime balistique ($L \ll L_m$) se traduit par une résistance qui devient indépendante de la longueur du tube.

On trouve ainsi que les nanotubes ont un libre parcours moyen aux conditions ambiantes de l'ordre de 0.5 à 1 μm [32, 34, 35]. Une telle longueur est tout à fait accessible expérimentalement. En outre, cette valeur est environ vingt fois supérieure à celle du cuivre, y compris sous forme de nanofils [36].

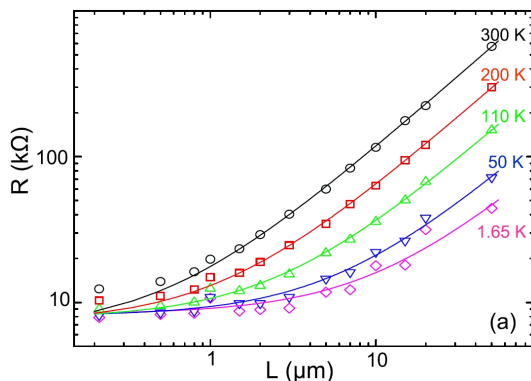


Fig. 1.15 – Mesure expérimentale d'une conductance limitée à $4G_0$ atteinte lorsque la longueur du tube est suffisamment faible pour que le transport y soit balistique (adapté de Ref. [35]).

– Saturation en courant

À faible tension, excepté à basse température et dans certains cas particuliers, le courant traversant un nanotube est proportionnel à la tension appliquée. En revanche, à plus forte tension, l'énergie des électrons devient telle qu'ils commencent à interagir avec les phonons optiques, et donc échauffer le nanotube. A partir de ce moment le courant atteint une saturation, voire parfois une légère décroissance, avant d'entraîner la destruction du nanotube [37]. Cette saturation a parfois été observée jusqu'à 25 μA [38], ce qui est étonnamment élevé pour un matériau si petit en taille. Cela conduit à une densité de courant supérieure à 10^9 A/cm². Pour comparaison, la densité de courant de fusion du cuivre est de l'ordre de 10^3 A/cm². Cependant, cette limite dépend de l'environnement, puisque l'on observe par exemple des disparités entre nanotube déposés et suspendus (voir Fig. 1.16), ces derniers exhibant une saturation à des courants bien plus faibles et dépendant de la longueur du tube : 5 à 10 μA pour des longueurs comprises entre 1 et 2 μm . Ceci s'explique par une dissipation moins efficace de la chaleur du fait de l'isolement du tube [39].

Il a été proposé que les phonons responsables de cette limitation soient les phonons optiques tangentiels, à environ 196 meV (1580 cm^{-1}) [41]. Une expérience Raman a même permis d'observer une interaction électron-phonon spécifique à l'un des deux modes optiques lors du passage d'un fort courant (voir Fig. 1.17) [40].

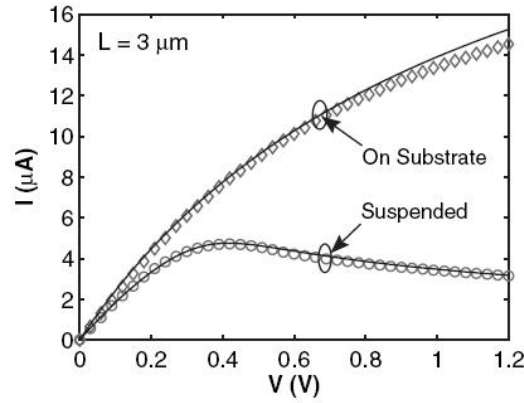


Fig. 1.16 – Figure d'article montrant la saturation de courant dans un nanotube selon qu'il soit déposé ou suspendu. On remarque que pour les nanotube suspendus, la saturation se produit à plus bas courant, et qu'il existe même une résistance différentielle négative après la saturation. Ces effets sont attribués à l'interaction électrons-phonons, ces derniers se dissipant moins bien dans le cas suspendu [39].

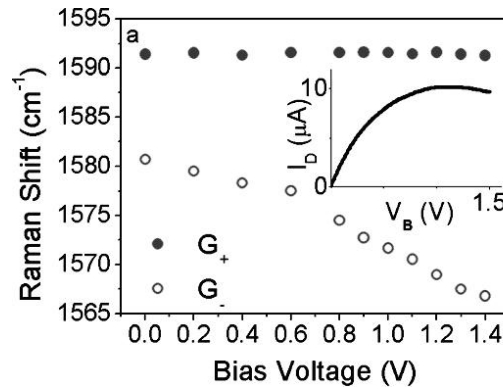


Fig. 1.17 – Évolution de la fréquence des modes optiques tangentiels G_+ et G_- en fonction de la tension appliquée au nanotube, et donc du courant le traversant. L'interaction électrons-phonon spécifique au mode G_- est caractérisée par sa baisse de fréquence [40].

- Propriétés aux basses températures
 - Structure fine de la densité d'états électroniques

Rappelons tout d'abord qu'à faible tension source-drain, il y a conduction si le niveau de Fermi — considéré comme commun aux deux électrodes — est aligné avec des états électroniques dans le tube. Par ailleurs, on peut translater ces états par rapport au niveau de Fermi des électrodes en appliquant une tension de grille, ce qui a pour effet de modifier le potentiel chimique du nano-objet vis-à-vis des électrodes (c.f. chapitre 2). La dépendance est en général linéaire, et la courbe courant-tension donne alors presque la densité d'états électroniques du tube. La courbe est cependant convoluée par la transmission des contacts (qui peut dépendre de la grille à cause des barrières Schottky, voir section 1.2.3),

ainsi que la distribution thermique des électrons.

Dès lors, diminuer la température permet de diminuer la distribution d'énergie des électrons, et donc d'observer plus finement la structure électronique du nanotube (voir Fig. 1.18). Par exemple, les transitions bloquant/passant dues à la bande interdite seront plus marquées, et on pourra voir apparaître des états dans la bande interdite (dus au dopage ou à des défauts), ou bien des creux de conductivité dans le régime passant (dus aux défauts également). Comme nous allons le voir au paragraphe suivant, cet effet est cependant limité par l'apparition de nouveaux phénomènes à très basse température.

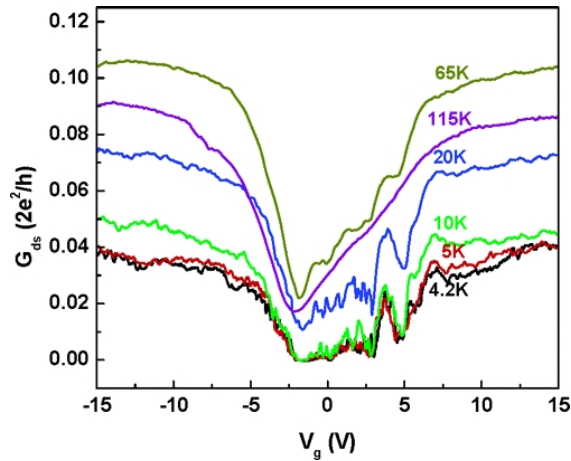


Fig. 1.18 – Comparaison de courbes courant–tension de grille à plusieurs températures pour un même nanotube. Tandis que la courbe à plus haute température présente un aspect lissé, celles obtenues en dessous de 10 K présentent plus de détails et une transition bloquant/passant plus marquée, en raison d'une distribution plus fine de l'énergie des électrons. Dans le cas présent, cela permet de caractériser plus précisément la bande interdite du nanotube, qui est à l'origine du régime bloquant (d'après Ref. [42]).

– Oscillations Fabry-Pérot et blocage de Coulomb

Pour des températures inférieures à environ 10 K, il est possible de voir apparaître de nouveaux phénomènes. Si les contacts sont relativement transparents (faible barrière tunnel), les électrons continuent de se propager, mais les réflexions sur les contacts entraînent des interférences qui, à l'image d'un dispositif Fabry-Pérot, sont destructives ou constructives en fonction de l'énergie des électrons injectés et de la longueur du tube. On observe alors une conductance qui oscille en fonction des tensions appliquées [43].

Au contraire, si les contacts sont plutôt opaques (barrière tunnel élevée), les électrons sont confinés dans le nanotube, qui agit alors comme un puits quantique (donc de dimension 0). Dans ce dernier cas, la conduction ne se fait que si un ou plusieurs des états discrets se trouve entre les niveaux de Fermi des deux contacts, ce qui donne lieu à des pics de conduction lorsque la tension de grille évolue [44, 45].

Un point intéressant est que ces pics de conduction sont espacés d'une énergie $\Delta E + U$, où ΔE est l'espacement des états discrets du puits quantique et U est l'énergie de charge

qu'il faut apporter lors de l'ajout d'un nouvel électron pour compenser la répulsion coulombienne. C'est ce dernier terme qui est suffisamment élevé pour que l'on puisse observer des pics de conduction bien séparés. Cet effet est appelé le blocage de Coulomb, car les électrons sont bloqués par la répulsion coulombienne. Comme les deux termes sont calculables uniquement à partir de la géométrie du tube, mesurer les oscillations dans le blocage de Coulomb permet de remonter à la constante de couplage entre la tension de grille et le niveau de Fermi du nanotube [46].

Ces deux phénomènes ont même déjà été observés ensemble sur un même dispositif, grâce aux barrières de Schottky (voir section 1.2.3), qui rendent la transparence des contacts dépendante de la tension de grille (voir Fig. 1.19).

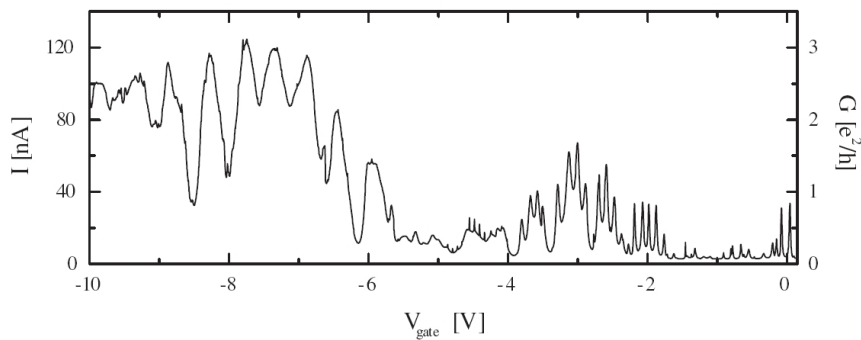


Fig. 1.19 – Courbe courant–tension de grille (avec une tension de 1 mV sur le nanotube) faisant apparaître des oscillations Fabry-Pérot à $Vg < -6$ V et le régime de blocage de coulomb à $Vg > -4$ V. Ces deux régimes sont obtenus dans des domaines de tension de grille qui induisent des contacts transparents (Fabry-Pérot) ou opaques (Blocage de Coulomb) [47].

Notons que ces phénomènes ne sont pas rigoureusement intrinsèques car ils font intervenir les contacts ; cependant nous pouvons les considérer comme tels puisque i) des contacts sont inévitables pour effectuer des mesures de transport, et ii) on peut aussi considérer qu'il s'agit d'un effet de la longueur du tube, avec deux conditions aux limites différentes (réflexion totale ou partielle).

1.2.3 Intégration dans des dispositifs électroniques et électromécaniques

- Quelques aspects généraux

Si l'on a vu la plupart des propriétés intrinsèques des nanotubes, il nous reste à détailler deux propriétés intervenant lorsque l'on souhaite intégrer des nanotubes dans des systèmes électroniques.

– Barrière de Schottky

La première est la barrière de Schottky, qui apparaît lorsque l'on souhaite contacter un nanotube semiconducteur à une électrode métallique. Il a été montré que la prise en compte d'une barrière Schottky était nécessaire à la compréhension des caractéristiques des transistors à base de nanotubes semiconducteurs [48]. L'origine de ce phénomène est la différence de travaux de sortie pour les électrons entre les deux matériaux en contact. Il se produit alors une diffusion d'électrons vers le matériau au plus grand travail de sortie (les électrons y sont plus stables), jusqu'à égalisation des niveaux de Fermi. Cependant cette diffusion d'électrons crée une accumulation de charges très localisée au niveau du contact dans le métal, et plus étendue dans le semiconducteur, en raison de la moindre densité d'états électroniques de ce dernier. Cette densité de charge modifie le potentiel électrostatique, ce qui a donc pour effet de déformer principalement les bandes électroniques du semiconducteur. Loin du contact, les bandes se retrouvent à leur position initiale par rapport au niveau de Fermi (neutralité électrique). Cette déformation donne alors naissance à une barrière de potentielle (voir Fig. 1.20), appelée barrière de Schottky.²

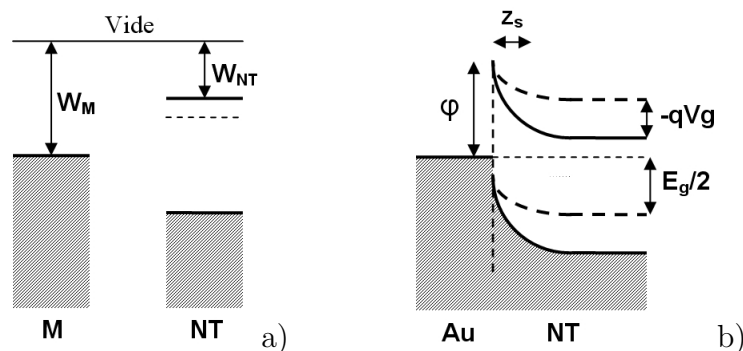


Fig. 1.20 – Barrière de Schottky entre un métal et un nanotube semiconducteur, ici dopé n. a) Avant contact, les niveaux de Fermi ne sont pas égaux entre les deux matériaux. W_M et W_{NT} désignent respectivement le travail de sortie des électrons pour le métal et le nanotube. b) Après contact, des électrons dans la bande de conduction du nanotube ont diffusé vers le métal, où ils sont plus stable. Après équilibrage des niveaux de Fermi (voir le texte pour plus de détails), il subsiste au contact une barrière de potentiel $\varphi = W_M - W_{NT}$.

Notons que si les électrons rencontrent une barrière de potentielle de hauteur φ , les trous rencontreront une barrière de hauteur $E_g - \varphi$, où E_g est la largeur de la bande interdite. Ainsi, en général, la barrière de Schottky affecte plus particulièrement un des types de porteurs de charges, ce qui asymétrise les caractéristiques des transistors à base de nanotubes (voir Fig. 1.21). Bien que non intrinsèque aux nanotubes, cette propriété est donc

2. Walter Hermann Schottky (1886–1976) était un physicien allemand qui a calculé la forme de la barrière d'énergie potentielle que doit franchir un électron pour quitter une surface plane métallique sous l'action d'une force. Par extension, la barrière rencontrée à l'interface métal–semiconducteur porte aussi son nom.

indissociable de l'étude des nanotubes semiconducteurs.

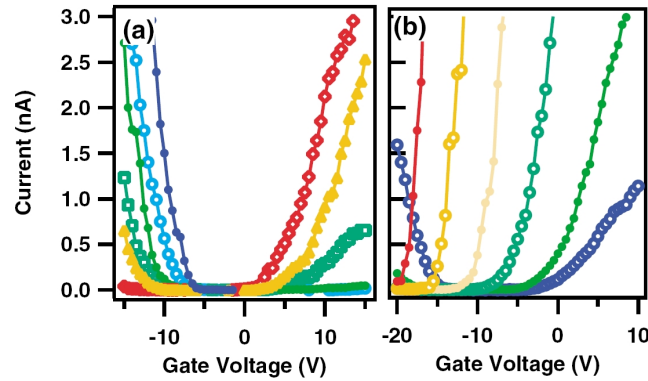


Fig. 1.21 – Effets de l'adsorption d'oxygène (a) et d'un dopage au potassium (b) sur un nanotube formant un transistor à effet de champ [48]. On observe alors une évolution de la barrière de Schottky (a) ou une évolution du niveau de Fermi (b). En effet, dans le premier cas, on obtient une conduction avec les électrons ou les trous aux mêmes tensions de grille (donc le niveau de Fermi est inchangé), mais leur conductance respective évolue en sens inverse. Dans le deuxième cas les électrons et les trous conservent leur conductance respective, mais le changement du niveau de Fermi induit un décalage en tension de grille.

– Hystérésis

L'intégration de nanotubes dans des dispositifs type transistor (deux contacts sur le tube, un contact de grille modifiant le potentiel électro-statique du tube) provoque aussi un phénomène d'hystérésis dans la courbe courant–tension de grille (voir Fig. 1.22). Cela concerne donc tous les nanotubes semiconducteurs, et plus généralement ceux qui présentent un effet de grille (c'est-à-dire non purement métallique). Ce phénomène n'est pas systématique, mais très répandu, notamment dans les systèmes construits sur substrats de silicium oxydé en surface.

L'origine physique de l'hystérésis n'est pas encore très bien établie, même si l'on sait que l'environnement chimique a une influence importante. L'explication dominante est un piégeage de charges dans l'environnement immédiat du nanotube, ce qui a pour effet d'écranter le champ produit par la grille. L'hystérésis est alors du à la dynamique de ce piégeage. En revanche, il existe des interprétations contradictoires quant à la localisation des charges piégées, parfois évoquées le long du tube [49], à l'interface silicium/silice [50], ou bien à la surface de la silice [51]. Récemment, un mécanisme invoquant les groupes silanol formés par hydroxylation en surface de la silice ($\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-O-H} + \text{Si-O-H}$) a été proposé [51]. Cette réaction se produisant en présence d'eau, cela expliquerait l'influence de cette dernière sur l'hystérésis. Comme nous le verrons plus tard, les effets observés dans nos expériences à haute pression peuvent aussi être expliqués suivant ce modèle.

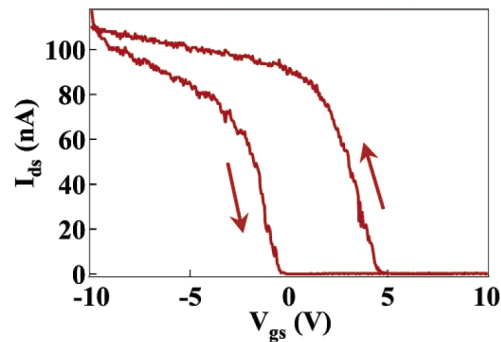


Fig. 1.22 – Exemple de courbe courant–tension de grille mesurée sur un transistor à effet de champ formé par un nanotube semiconducteur et présentant une hystérésis [49]. Cette hystérésis est attribuée à un piégeage de charges dans le substrat (voir le texte pour plus de détails).

- Applications purement électroniques

De part leurs propriétés électroniques remarquables, leur faible dimension et leur robustesse mécaniques, il a rapidement été question d'employer les nanotubes pour la fabrication de composants électroniques miniatures. Par exemple, un nanotube métallique peut jouer le rôle d'un fil quantique [44], tandis qu'un nanotube semiconducteur peut former un transistor si l'on y adjoint une électrode de grille [46, 52], pouvant elle-même être un nanotube métallique [53]. Par association, toutes les fonctions logiques peuvent alors être obtenues uniquement à base de nanotubes. Nombre d'entre elles, y compris des mémoires et des oscillateurs, ont déjà été validées expérimentalement [54, 55]. Si ces fonctions logiques requièrent généralement plusieurs transistors, il est cependant possible de les fabriquer en utilisant plusieurs parties d'un unique nanotube. Un oscillateur a par exemple été conçu à partir de douze transistors fabriqués le long d'un tube unique [56].

Par ailleurs l'hystérésis, qui doit être éliminé dans les applications qui précèdent, peut être mise à profit pour élaborer des mémoires non volatiles [50, 57, 58]. Ainsi, toute l'électronique actuelle pourrait théoriquement être reproduite à partir des nanotubes.

Bien que la mise en œuvre d'un tel système électronique relève toujours du défi, et bien que le gain en miniaturisation ne soit pas évident en regard des technologies déjà existantes³, cela met en évidence l'un des intérêts d'étudier les nanotubes. En effet, outre toutes les propriétés remarquables des nanotubes, ces derniers peuvent être vus comme une classe d'objets élémentaires, à partir desquels il est possible de construire des systèmes électroniques complexes.

- Applications électro-mécaniques

3. Actuellement, l'industrie électronique s'apprête à commercialiser des processeurs dont les bits de mémoire font 32 nm de large, et ont déjà présenté des prototypes à 22 nm.

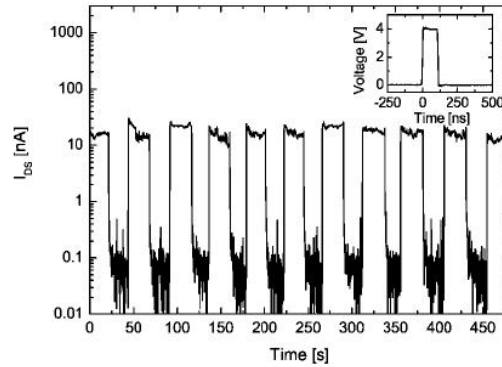


Fig. 1.23 – Réponse bistable d’une mémoire à base d’un transistor nanotube à des impulsions de 100 ns en tension de grille (insert) [58].

Puisque les nanotubes possèdent des propriétés remarquables tant du point de vue mécaniques qu’électroniques, des études se sont naturellement portées sur les propriétés électromécaniques.

Il a ainsi été montré que des contraintes avaient une influence sur la résistance électrique des tubes (effet piezo-résistif) [59, 60] ce qui rend possible la fabrication de capteurs de contraintes performants à base de nanotubes [61]. Cet effet a été attribué à la modification des contacts [59], ou bien à un effet prédit théoriquement : l’évolution de la largeur de la bande interdite des semiconducteurs [60, 62]. Ces effets sont en outre fortement dépendants, jusqu’à être contraires, de la chiralité des tubes. On apprendra ainsi que les nanotubes sont sensibles à toutes sortes de contraintes : tension [62, 63], torsion [63, 64], flexion [64], pression [65, 66], ce qui donne naissance à de nombreux types de capteurs [61, 67, 68].

Inversement, les nanotubes peuvent aussi être utilisés comme actuateurs qui seront nano ou macro selon qu’ils sont utilisés en nombre restreints ou en films plus volumineux. Ceci est notamment rendu possible du fait de leur expansion lorsque des charges y sont injectées [69].

Une propriété originale des nanotubes est également leur capacité à vibrer lorsqu’ils sont suspendus. Tels des cordes, ils possèdent alors des fréquences de résonances. Ces fréquences, de l’ordre de plusieurs mégahertz pour des nanotubes de l’ordre du micromètre, peuvent être modifiées par l’attraction du champ électrique généré par une tension de grille [70, 71], ou bien par l’adsorption de particules le long du tube [72]. Ces nanotubes suspendus peuvent ainsi servir de détecteurs de masse [72], ou bien être utilisés dans des applications en électronique à haute fréquence. Il est même parfois possible de combiner plusieurs fonctions sur un seul nanotube. Ainsi, un appareil radio a été conçu sur la base d’un unique nanotube jouant tout à la fois le rôle d’antenne, de filtre passe bande ajustable, d’amplificateur et de démodulateur (voir Fig. 1.24) [73].

Nous noterons également les applications électro-chimiques, comme la détection de molé-

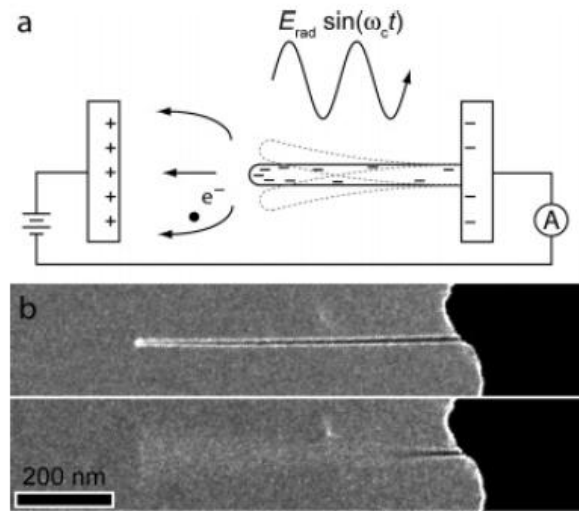


Fig. 1.24 – a) Schéma de la radio à nanotube, fonctionnant par émission de champ. La différence de potentiel appliquée entre le nanotube et une cathode voisine ajuste la fréquence de résonance du tube par tirage électrostatique. Lorsqu’une émission radio est à cette fréquence, le tube se met à vibrer, et le courant transmis par émission de champ du nanotube à la cathode est alors proportionnel au signal modulé. Il suffit alors de lire le courant traversant le système pour récupérer le signal démodulé et amplifié. b) Visualisation en microscopie électronique en transmission du nanotube au repos (haut) et lors de la résonance avec la fréquence d’émission (bas). (d’après Ref. [73])

cules chimiques [74–76] ou biologiques [77]. Ceci est possible car, ayant tous leurs atomes en surface, les nanotubes ont des propriétés électroniques qui sont sensibles à leur environnement, même s’ils sont chimiquement stables. Ces propriétés de détection peuvent être améliorées par la fonctionnalisation des nanotubes, c’est-à-dire la greffe de molécules fonctionnelles sur leur surface.

1.3 Les apports de la pression

Tout d'abord, la pression permet d'étudier certaines propriétés mécaniques des nanotubes. Nous verrons par exemple qu'un changement de section survient avec la pression du fait de la compétition entre les énergies de compression et de flexion de la paroi des nanotubes.

De plus, tout comme la température, la pression est un paramètre thermodynamique qui permet de déceler des corrélations entre les différentes propriétés et donc de mieux comprendre leur origine physique. Cependant, alors que la température permet — sauf transition de phase — de faire varier le nombre d'occupation des états vibrationnels ou électroniques, la pression agit en déplaçant ces états du fait des contraintes engendrées. Par ses effets distincts, la pression est donc complémentaire de la température. En particulier, on verra que la pression a plusieurs effets qui dépendent du diamètre ou de la chiralité des tubes. Elle est donc toute indiquée pour mieux comprendre l'influence de ces paramètres.

1.3.1 Aspect structural

- Généralités

Les nanotubes sont tout particulièrement adaptés à des études sous pression. Leur structure y est en effet très sensible, alors même qu'ils résistent à des pressions extrêmement élevées : jusqu'à 40 GPa sans changement irréversibles [78, 79], jusqu'à 75 GPa avec [80]. Leur sensibilité peut paraître contradictoire avec leur extrême rigidité (leur module d'Young est de l'ordre du TPa) ; et en effet, la circonférence d'un nanotube ne varie que de quelques 0.01 % par GPa. Mais ce serait oublier leur tout aussi extrême flexibilité. Celle-ci leur permet de modifier leur section afin de réduire son aire, ce qui est énergiquement favorable sous pression.

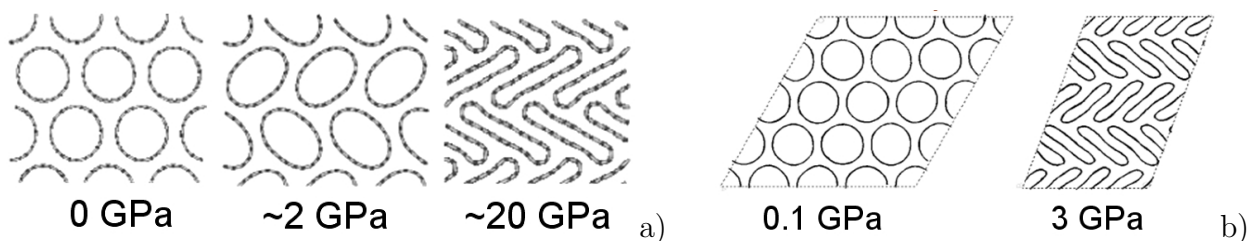


Fig. 1.25 – Contradiction rencontrée sur le processus d'ovalisation des nanotubes sous pression : a) Évolution continue comportant deux transitions [81] ; b) Évolution discontinue ne comportant qu'une seule transition structurale [82].

Au début de cette thèse, cette évolution n'était pas encore bien connue. Il était prédit qu'au moins une transition de changement de section devait avoir lieu à une pression évoluant en $1/d^3$, où d est le diamètre du tube [65, 83–85]. Cependant, plusieurs modèles théoriques se

contredisaient sur le nombre de transitions et sur l'aspect continu ou discontinu du changement de section [81–83] (voir Fig. 1.25) Dans un même temps, des transitions étaient observées expérimentalement à différentes pressions — entre 1 et 3 GPa pour certains [86–90], autour de 10 GPa pour d'autres [91, 92] — sans qu'elles puissent être précisément rattachées à ces prédictions.

Nous avons donc mené une étude comparative de spectroscopie Raman sous pression entre des nanotubes vides et des nanotubes remplis de fullerènes C_{70} , ces derniers jouant le rôle de sonde interne permettant de déceler les changements de section des tubes. Nous avons également étudié la stabilité des nanotubes à plus haute pression et observé différentes transformations. Le paragraphe suivant est un résumé de l'étude, dont on trouvera la publication intégrale [79] en annexe A. Ces résultats ont été corroborés par une publication récente [93].

- Résumé de l'article
(voir l'annexe A pour l'article complet)

PHYSICAL REVIEW B 77, 125418 (2008)

Étude des propriétés haute-pression des nanotubes de carbone monoparois par intercalation de fullerènes

Ch. Caillier, D. Machon et A. San-Miguel

Université de Lyon, F-69000, France

and Laboratoire PMCN, CNRS, UMR 5586, Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France

R. Arenal

Laboratoire d'Étude des Microstructures, ONERA-CNRS (UMR 104), 92322 Châtillon, France

and Materials Sciences Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA

G. Montagnac et H. Cardon

Université de Lyon, F-69000, France

and Laboratoire des Sciences de la Terre, ENS-Lyon, CNRS, Université Lyon 1, F-69364 Lyon

M. Kalbac, M. Zukalova et L. Kavan

J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, v.v.i. Academy Sciences of the Czech Republic,

Dolejskova 3, Prague 18223 8, Czech Republic

(Reçu le 19 Décembre 2007 ; publié le 18 Mars 2008)

Résumé. Le comportement sous haute-pression de fagots de nanotubes de carbone monoparois (SWNT) remplis avec des fullerènes C_{70} (ce que l'on nomme usuellement des peapods), de diamètre $1,35 \pm 0,1$ nm, a été étudié par spectroscopie Raman et comparé au comportement correspondant chez les SWNT non remplis. Nous démontrons expérimentalement que deux transitions de pression, réversibles, ont lieu dans les fagots de SWNT comprimés.

La première transition, dans le domaine compris entre 2 et 2,5 GPa, est, pour les nanotubes du diamètre étudié, en bon accord avec les prédictions d'une instabilité thermodynamique de la section des nanotubes. Une interaction entre les fullerènes et les parois du tube est ensuite observée à environ 3,5 GPa, ce qui démontre une déformation progressive de la section des tubes.

La seconde transition a lieu à des pressions comprises entre 10 et 30 GPa. Elle est mise en évidence par deux effets : une forte décroissance de la fréquence Raman des modes tangentiels, et la disparition simultanée de modes Raman des fullerènes dans les peapods. La pression à laquelle la seconde transition a lieu dépend fortement de la nature du milieu transmetteur de pression.

Nous rapportons également des effets irréversibles à haute pression, comme le raccourcissement des tubes, la formation de nanostructures et, dans certains cas, la disparition des modes Raman des C_{70} . Aussi, des études par microscopie électronique en transmission soutiennent ces transformations.

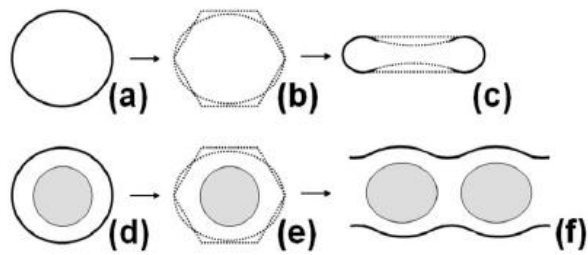


Fig. 1.26 – Évolution proposée pour la section des nanotubes sous pression pour les nanotubes [(a) à (c)] et les peapods [(d) à (f)]. Les flèches correspondent aux transitions observées dans chacun des systèmes à basse pression [(a)→(b) et (d)→(e)] et à haute pression [(b)→(c) et (e)→(f)]. (a)–(e) montrent les sections proposées : [(a) et (d)] circulaires, [(b) et (e)] elliptiques ou polygonales, et (c) en forme de circuit de course ou de cacahuète. (f) présente une coupe longitudinale des peapods après la deuxième transition. Voir le texte (Annexe A) pour la discussion.

1.3.2 Aspect électronique

La structure électronique des nanotubes étant dépendante de leur structure atomique (c.f. effets de la chiralité), elle-même sensible à la pression, on ne peut que s'attendre à des effets de la pression sur les propriétés électroniques. Ceux-ci peuvent survenir de différentes façons.

Sans qu'il s'agisse d'évolution intrinsèque, il est tout d'abord à noter que des expérimentations en pression sur des réseaux de nanotubes ont permis de confirmer la théorie de Luttinger pour les nanotubes [94]. La pression améliorant les contacts inter-tubes, et donc la bi-dimensionnalité du transport, il a été possible pour les auteurs d'observer une évolution d'un liquide de Luttinger vers un liquide de Fermi (toutefois sans que ce dernier soit atteint). Il s'agit donc d'un exemple où la pression permet de mieux comprendre certaines propriétés électroniques, grâce aux évolutions induites.

Des calculs prédisent également des évolutions intrinsèques aux nanotubes sous pression. Premièrement, il a été prédit, dans le cadre d'une section circulaire, que la largeur de la bande interdite devait évoluer linéairement avec la pression [65]. Le coefficient de cette évolution dépend alors de la chiralité, et l'on peut distinguer deux groupes d'indices chiraux : ceux pour qui $n - m \equiv 1 \pmod{3}$ et ceux pour qui $n - m \equiv -1 \pmod{3}$ dont le coefficient est respectivement positif et négatif. Notons au passage que pour les nanotubes métalliques (tels que $n - m \equiv 0 \pmod{3}$, non traités dans l'article évoqué) des calculs de liaisons fortes (voir chapitre 5.2.2) montrent que seuls les armchairs restent métalliques, tandis que tous les autres deviennent semiconducteurs avec une bande interdite croissante.

Ces prédictions ont été partiellement vérifiées par des expériences de photoluminescence sur un ensemble de nanotubes individualisés dans du surfactant, mais ce dernier semble perturber les résultats [95].

Si cette évolution est prédite dans le cadre d'une section circulaire, donc pour des pressions inférieures à la pression d'ovalisation, d'autres évolutions plus brutales sont attendues au passage de cette transition (voir Fig. 1.27). Des transitions métal vers semiconducteur [96–98] et inversement [96, 99] ont par exemple été proposées. Expérimentalement, une transition métal vers semiconducteur a déjà été observée sur des réseaux de nanotubes sous pression [94].

1.3.3 Le projet T-NICE

- Description du projet

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR « Transport dans les nanotubes individuels sous conditions extrêmes (T-NICE) » qui réunit les équipes *Physique des nanostructures et émission de champ* et *Nanomatériaux sous conditions extrêmes* du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (UMR 5586, Lyon) et le Laboratoire des Col-

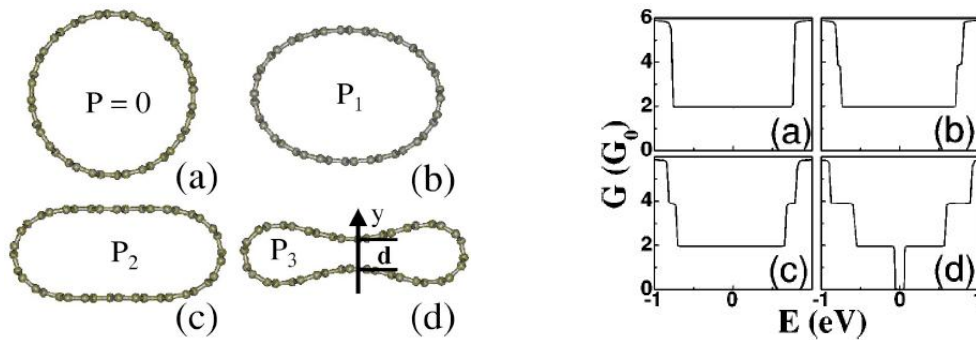


Fig. 1.27 – Différentes sections de tubes prédites sous pression (gauche), et les densités d'états électroniques correspondantes (droite). La transition $c \rightarrow d$ ouvre une bande interdite dans le nanotube initialement métallique, à partir du moment où la distance interparoi d (figure d de gauche) est suffisamment faible pour permettre la formation de liaisons entre les parois opposées du tube [98].

loïdes, Verres et Nanomatériaux (UMR 5587, Montpellier).

Comme son nom l'indique, le projet vise à effectuer des mesures de transport électronique sur des nanotubes individuels sous conditions extrêmes de pression. Au travers de ces expérimentations, il comporte trois objectifs majeurs :

1. Apporter une nouvelle méthodologie qui puisse permettre d'obtenir une compréhension approfondie des principes physiques régissant les processus quantiques liées au caractère 1D de ces nano-objets.
2. Déterminer l'évolution sous pression des propriétés physiques (structure électronique et symétrie) des nanotubes de carbone en fonction de leurs paramètres géométriques (chiralité).
3. Coupler ces propriétés avec l'élasticité extrême des nanotubes afin d'explorer le potentiel des dispositifs à base de nanotubes de carbone individuels en tant que sondes de pression dans le domaine des pressions extrêmes (plusieurs gigapascals).

- Le choix d'une stratégie

Le projet T-NICE découle de la constatation suivante : les évolutions sous pression mettant en jeu la chiralité sont difficiles à établir expérimentalement, car il faut être capable de mesurer séparément les nanotubes de différentes chiralités, alors qu'ils sont généralement produits en masse avec des chiralités aléatoires.

Deux stratégies s'opposent alors pour parvenir à cette fin : 1. mesurer un ensemble de nanotube et séparer les composantes provenant de chaque chiralité (cela est par exemple possible en photoluminescence) ; 2. Étudier des nanotubes uniques (individuels) de différentes chira-

lités.

Étant donné la grande complexité qui règne sur le monde des nanotubes (d'une part : dépendance des résultats à l'environnement, à l'organisation des tubes, et à la méthode de production des tubes ; d'autre part : grande distribution de diamètres et chiralité), nous avons choisi d'explorer la deuxième méthode. Bien que techniquement plus difficile à mettre en œuvre, travailler sur un nanotube unique permet en effet de mieux le caractériser et de simplifier son environnement.

- Apports envisagés pour les questions en suspens

D'après l'état de l'art décrit précédemment, on peut évoquer quelques questions en suspens auxquelles ces expérimentations pourraient apporter des réponses.

- Tout d'abord, nous avons évoqué le fait que les effets de la chiralité sur l'évolution en pression (tels que l'évolution de la bande interdite) n'avaient pas encore pu tout à fait être vérifiés expérimentalement. Dans cette optique, la géométrie adoptée dans ces expérimentations a deux principaux avantages : 1. elle permet de mesurer l'évolution d'un nanotube unique, alors que seuls des effets moyens peuvent être mesurés sur un ensemble type réseau ; 2. elle permet de réduire l'effet de l'environnement à sa plus simple expression par l'emploi d'un gaz neutre comme milieu transmetteur de pression. Par exemple, on évite ainsi la suspicion d'un effet supplémentaire induit par le surfactant dans les tubes individualisés.
- De plus nous avons noté que l'effet de l'environnement n'était pas encore bien établi, notamment en ce qui concerne l'hystérésis. Cette simplification de l'environnement peut ainsi également représenter une opportunité pour mieux comprendre son effet.
- Par ailleurs, si nous avons déjà apporté des réponses concernant les transitions de changement de section des nanotubes sous pression [79], les effets de ces transitions sur les propriétés électroniques n'ont pas encore été explorés expérimentalement sur des nanotubes individuels. L'observation de tels effets pourrait permettre d'apporter une nouvelle manière de détecter ces transitions et de mieux comprendre leur mécanisme.
- Enfin, une telle géométrie donne beaucoup d'importance au contact nanotube/électrode par rapport à l'étude de réseaux de nanotubes. Or le rôle de ce contact, indispensable aux applications en électronique, mérite également d'être approfondi. Par exemple, on ne se sait pas encore précisément si l'on doit attribuer l'effet piézo-résistif observé sous contraintes axiales à une évolution intrinsèque aux nanotubes ou à un effet des contacts.

Conclusion

Les nanotubes de carbone présentent une structure originale accompagnée de propriétés remarquables tant du point de vue mécanique qu'électronique. Ils sont donc intéressants du point de vue fondamental, notamment dans la perspective d'étudier les effets de l'unidimensionnalité sur les matériaux.

De plus, ils constituent une classe de matériaux aux propriétés diverses, dont le principal paramètre est la chiralité. Ils peuvent donc être vus comme un ensemble de briques élémentaires pour la fabrication de systèmes complexes. Cependant, les effets de la chiralité et de l'environnement proche des tubes ne sont pas encore bien déterminés expérimentalement.

Pour apporter un peu plus de compréhension, et peut-être une nouvelle méthodologie, nous nous proposons dans cette thèse, et plus largement dans le projet ANR T-NICE, d'étudier des nanotubes individuels sous pression, en effectuant des mesures de transport électronique. En plus de compter sur la simplification qu'apporte cette géométrie, nous estimons que la pression est le paramètre adapté dans le sens où il induit des effets dépendant de la chiralité et une interaction accentuée avec l'environnement. Enfin, effectuer des mesures de transport constitue une des approches les plus directs pour étudier les propriétés électroniques.

Une telle approche est cependant expérimentalement complexe. Nous détaillons dans le chapitre suivant les différentes techniques expérimentales mises en œuvre.

Bibliographie

- [1] G. Bulanova, *The formation of diamond*, Journal of Geochemical Exploration 53 (1995), pp. 1–23.
- [2] K. Yoshida et H. Morigami, *Thermal properties of diamond/copper composite material*, Microelectronics Reliability 44 (2004), pp. 303–308.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, et A.A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene*, Nature 438 (2005), pp. 197–200.
- [4] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, et A.K. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 102 (2005), pp. 10451–10453.
- [5] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, et S. Roth, *The structure of suspended graphene sheets*, Nature 446 (2007), pp. 60–63.
- [6] S. Biswas et L.T. Drzal, *A Novel Approach to Create a Highly Ordered Monolayer Film of Graphene Nanosheets at the Liquid-Liquid Interface*, Nano Letters 9 (2009), pp. 167–172.
- [7] A.K. Geim et K.S. Novoselov, *The rise of graphene*, Nat Mater 6 (2007), pp. 183–191.
- [8] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, et R.E. Smalley, *C₆₀ : Buckminsterfullerene*, Nature 318 (1985), pp. 162–163.
- [9] U. Lundin, L. Fast, L. Nordström, B. Johansson, J.M. Wills, et O. Eriksson, *Transition-metal dioxides with a bulk modulus comparable to diamond*, Physical Review B 57 (1998), p. 4979.
- [10] R. Poloni, M. Fernandez-Serra, S. Le Floch, S. De Panfilis, P. Toulemonde, D. Machon, W. Crichton, S. Pascarelli, et A. San-Miguel, *Pressure-induced deformation of the C₆₀ fullerene in Rb₆C₆₀ and Cs₆C₆₀*, Physical Review B 77 (2008), p. 35429.
- [11] S. Margadonna et K. Prassides, *Recent Advances in Fullerene Superconductivity*, Journal of Solid State Chemistry 168 (2002), pp. 639–652.
- [12] T. Horikawa, T. Kinoshita, K. Suito, et A. Onodera, *Compressibility measurement of C₆₀ using synchrotron radiation*, Solid State Communications 114 (2000), pp. 121–125.
- [13] S. Iijima, *Helical Microtubules of Graphitic Carbon*, Nature 354 (1991), p. 6348.
- [14] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke, et D.C. Meyer, *Materials : Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre*, Nature 444 (2006), p. 286.
- [15] Les nanos c'est quoi? - Site; <http://www.nanotoxico.be/les-nanos-pour-tous> (accédé le 25/08/2009).

- [16] J. Kong, A.M. Cassell, et H. Dai, *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes*, Chemical Physics Letters 292 (1998), pp. 567–574.
- [17] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, et J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*, Nature 381 (1996), pp. 678–680.
- [18] E.W. Wong, P.E. Sheehan, et C.M. Lieber, *Nanobeam Mechanics : Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes*, Science 277 (1997), pp. 1971–1975.
- [19] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, et J. Bernholc, *Structural flexibility of carbon nanotubes*, The Journal of Chemical Physics 104 (1996), pp. 2089–2092.
- [20] M. Zhang, K.R. Atkinson, et R.H. Baughman, *Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology*, Science 306 (2004), pp. 1358–1361.
- [21] K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, M. Sennett, et A. Windle, *High-Performance Carbon Nanotube Fiber*, Science 318 (2007), pp. 1892–1895.
- [22] D. Lashmore, M. Schauer, B. White, et R. Braden, *Synthesis and Propertie of CNT Yarns and Sheets*, Nanotech 2008 3 (2008), pp. 118–121.
- [23] P.M. Ajayan et J.M. Tour, *Materials Science : Nanotube composites*, Nature 447 (2007), pp. 1066–1068.
- [24] J. Wildoer, L. Venema, A. Rinzler, R. Smalley, et C. Dekker, *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*, Nature 391 (1998), pp. 59–62.
- [25] GTRI Nanotechnology Lab ; <http://nano.gtri.gatech.edu/> (accédé le 25/08/2009).
- [26] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, et P. Ordejón, *Tight-binding description of graphene*, Physical Review B 66 (2002), p. 035412.
- [27] R. Saito, G. Dresselhaus, et M.S. Dresselhaus *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, 1998.
- [28] C.L. Kane et E.J. Mele, *Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters 78 (1997), p. 1932.
- [29] L. Van Hove, *The Occurrence of Singularities in the Elastic Frequency Distribution of a Crystal*, Physical Review 89 (1953), pp. 1189–1193.
- [30] A. San-Miguel, *Nanomaterials under high pressure*, Chem. Society Reviews 35 (2006), p. 876.
- [31] M. Bockrath, D.H. Cobden, J. Lu, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, L. Balents, et P.L. McEuen, *Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes*, Nature 397 (1999), pp. 598–601.
- [32] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, et H. Dai, *Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts*, Nano Letters 3 (2003), pp. 1541–1544.

- [33] J. Kong, E. Yenilmez, T.W. Tomblor, W. Kim, H. Dai, R.B. Laughlin, L. Liu, C.S. Jayanthi, et S.Y. Wu, *Quantum Interference and Ballistic Transmission in Nanotube Electron Waveguides*, Physical Review Letters 87 (2001), p. 106801.
- [34] J. Park, S. Rosenblatt, Y. Yaish, V. Sazonova, H. Ustunel, S. Braig, T.A. Arias, P.W. Brouwer, et P.L. McEuen, *Electron-Phonon Scattering in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes*, Nano Letters 4 (2004), pp. 517–520.
- [35] M.S. Purewal, B.H. Hong, A. Ravi, B. Chandra, J. Hone, et P. Kim, *Scaling of Resistance and Electron Mean Free Path of Single-Walled Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters 98 (2007), pp. 186808–4.
- [36] Y. Zhou, S. Sreekala, P.M. Ajayan, et S.K. Nayak, *Resistance of copper nanowires and comparison with carbon nanotube bundles for interconnect applications using first principles calculations*, Journal of Physics : Condensed Matter 20 (2008), p. 095209.
- [37] P.G. Collins, M.S. Arnold, et P. Avouris, *Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown*, Science 292 (2001), pp. 706–709.
- [38] Z. Yao, C.L. Kane, et C. Dekker, *High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters 84 (2000), p. 2941.
- [39] E. Pop, D. Mann, J. Cao, Q. Wang, K. Goodson, et H. Dai, *Negative Differential Conductance and Hot Phonons in Suspended Nanotube Molecular Wires*, Physical Review Letters 95 (2005), p. 155505.
- [40] A.W. Bushmaker, V.V. Deshpande, M.W. Bockrath, et S.B. Cronin, *Direct Observation of Mode Selective Electron-Phonon Coupling in Suspended Carbon Nanotubes*, Nano Letters 7 (2007), pp. 3618–3622.
- [41] M. Xia, L. Zhang, et S. Zhang, *Effect of optical phonons scattering on electronic current in metallic carbon nanotubes*, Physics Letters A 373 (2009), pp. 385–390.
- [42] F. Liu, M. Bao, et K. Wang, *Determination of the small band gap of carbon nanotubes using the ambipolar random telegraph signal*, Nano Letters 5 (2005), pp. 1333–1336.
- [43] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M. Tinkham, et H. Park, *Fabry - Perot interference in a nanotube electron waveguide*, Nature 411 (2001), pp. 665–669.
- [44] S.J. Tans, M.H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R.E. Smalley, L.J. Geerligs, et C. Dekker, *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires*, Nature 386 (1997), pp. 474–477.
- [45] M. Bockrath, D.H. Cobden, P.L. McEuen, N.G. Chopra, A. Zettl, A. Thess, et R.E. Smalley, *Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes*, Science 275 (1997), pp. 1922–1925.
- [46] S.J. Tans, A.R.M. Verschueren, et C. Dekker, *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*, Nature 393 (1998), pp. 49–52.

- [47] H.I. Jorgensen, K. Grove-Rasmussen, T. Novotny, K. Flensberg, et P.E. Lindelof, *Electron Transport in Single-Wall Carbon Nanotube Weak Links in the Fabry-Perot Regime*, Physical Review Letters 96 (2006), pp. 207003–4.
- [48] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, et P. Avouris, *Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors*, Physical Review Letters 89 (2002), p. 106801.
- [49] W. Kim, A. Javey, O. Vermesh, Q. Wang, Y. Li, et H. Dai, *Hysteresis caused by water molecules in carbon nanotube field-effect transistors*, Nano Letters 3 (2003), pp. 193–198.
- [50] M. Radosavljevic, M. Freitag, K.V. Thadani, et A.T. Johnson, *Nonvolatile Molecular Memory Elements Based on Ambipolar Nanotube Field Effect Transistors*, Nano Letters 2 (2002), pp. 761–764.
- [51] J.S. Lee, S. Ryu, K. Yoo, I.S. Choi, W.S. Yun, et J. Kim, *Origin of Gate Hysteresis in Carbon Nanotube Field-Effect Transistors*, The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007), pp. 12504–12507.
- [52] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, et P. Avouris, *Single- and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors*, Applied Physics Letters 73 (1998), pp. 2447–2449.
- [53] D.S. Lee, J. Svensson, S.W. Lee, Y.W. Park, et E.E. Campbell, *Fabrication of Crossed Junctions of Semiconducting and Metallic Carbon Nanotubes : A CNT-Gated CNT-FET*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 6 (2006), pp. 1325–1330.
- [54] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, et C. Dekker, *Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors*, Science 294 (2001), pp. 1317–1320.
- [55] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, et P. Avouris, *Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates*, Nano Letters 1 (2001), pp. 453–456.
- [56] Z. Chen, J. Appenzeller, Y. Lin, J. Sippel-Oakley, A.G. Rinzler, J. Tang, S.J. Wind, P.M. Solomon, et P. Avouris, *An Integrated Logic Circuit Assembled on a Single Carbon Nanotube*, Science 311 (2006), p. 1735.
- [57] M.S. Fuhrer, B.M. Kim, T. Durkop, et T. Brintlinger, *High-Mobility Nanotube Transistor Memory*, Nano Letters 2 (2002), pp. 755–759.
- [58] M. Rinkiö, A. Johansson, G.S. Paraoanu, et P. Tišler, *High-Speed Memory from Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with High- κ Gate Dielectric*, Nano Letters 9 (2009), pp. 643–647.
- [59] T.W. Tomblor, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C.S. Jayanthi, M. Tang, et S. Wu, *Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation*, Nature 405 (2000), pp. 769–772.

- [60] R.J. Grow, Q. Wang, J. Cao, D. Wang, et H. Dai, *Piezoresistance of carbon nanotubes on deformable thin-film membranes*, Applied Physics Letters 86 (2005), pp. 093104–3.
- [61] N. Chang, C. Su, et S. Chang, *Fabrication of single-walled carbon nanotube flexible strain sensors with high sensitivity*, Applied Physics Letters 92 (2008), pp. 063501–3.
- [62] R. Heyd, A. Charlier, et E. McRae, *Uniaxial-stress effects on the electronic properties of carbon nanotubes*, Physical Review B 55 (1997), p. 6820.
- [63] L. Yang et J. Han, *Electronic Structure of Deformed Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters 85 (2000), p. 154.
- [64] A. Rochefort, P. Avouris, F. Lesage, et D.R. Salahub, *Electrical and mechanical properties of distorted carbon nanotubes*, Physical Review B 60 (1999), p. 13824.
- [65] R.B. Capaz, C.D. Spataru, P. Tangney, M.L. Cohen, et S.G. Louie, *Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes*, phys. stat. sol. (b) 241 (2004), p. 3352.
- [66] J. Wu et al., *Structure-Dependent Hydrostatic Deformation Potentials of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters 93 (2004), p. 017404.
- [67] C. Stampfer, T. Helbling, D. Obergfell, B. Schoberle, M. Tripp, A. Jungen, S. Roth, V. Bright, et C. Hierold, *Fabrication of single-walled carbon-nanotube-based pressure sensors*, Nano Letters 6 (2006), pp. 233–237.
- [68] P. Dharap, Z. Li, S. Nagarajaiah, et E.V. Barrera, *Nanotube film based on single-wall carbon nanotubes for strain sensing*, Nanotechnology 15 (2004), pp. 379–382.
- [69] A. Minett, J. Fraysse, G. Gang, G. Kim, et S. Roth, *Nanotube actuators for nanomechanics*, Current Applied Physics 2 (2002), pp. 61–64.
- [70] S.T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, et V.T. Binh, *Tuning of Nanotube Mechanical Resonances by Electric Field Pulling*, Physical Review Letters 89 (2002), p. 276103.
- [71] V. Sazonova, Y. Yaish, H. Ustunel, D. Roundy, T.A. Arias, et P.L. McEuen, *A tunable carbon nanotube electromechanical oscillator*, Nature 431 (2004), pp. 284–287.
- [72] C. Li et T. Chou, *Mass detection using carbon nanotube-based nanomechanical resonators*, Applied Physics Letters 84 (2004), pp. 5246–5248.
- [73] K. Jensen, J. Weldon, H. Garcia, et A. Zettl, *Nanotube Radio*, Nano Letters 7 (2007), pp. 3508–3511.
- [74] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, et M. Meyyappan, *Carbon Nanotube Sensors for Gas and Organic Vapor Detection*, Nano Letters 3 (2003), pp. 929–933.

- [75] E.Z. Horváth, A.A. Koós, K. Kertész, Z. Vértesy, G. Molnár, M. Ádám, C. Diéjcsö, J. Gyulai, et P.L. Biró, *Mats of Functionalized Carbon Nanotubes for Gas/Vapor Sensing*, Nanopages 1 (2006), pp. 209–217.
- [76] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, et H. Dai, *Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors*, Science 287 (2000), pp. 622–625.
- [77] J. Li, H.T. Ng, et H. Chen, *Carbon Nanotubes and Nanowires for Biological Sensing*, , in *Protein Nanotechnology* , 2005, pp. 191–223.
- [78] A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel, J. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, et P. Petit, *Resonant Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes under pressure*, Physical Review B 72 (2005), p. 35409.
- [79] C. Caillier, D. Machon, A. San-Miguel, R. Arenal, G. Montagnac, H. Cardon, M. Kalbac, M. Zukalova, et L. Kavan, *Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation*, Physical Review B 77 (2008), pp. 125418–9.
- [80] Z. Wang, Y. Zhao, K. Tait, X. Liao, D. Schiferl, C. Zha, R.T. Downs, J. Qian, Y. Zhu, et T. Shen, *A quenchable superhard carbon phase synthesized by cold compression of carbon nanotubes*, Proceedings of the National Academy of Sciences 101 (2004), p. 13699.
- [81] S. Chan, W. Yim, X.G. Gong, et Z. Liu, *Carbon nanotube bundles under high pressure : Transformation to low-symmetry structures*, Physical Review B 68 (2003), p. 075404.
- [82] J.A. Elliott, J.K.W. Sandler, A.H. Windle, R.J. Young, et M.S.P. Shaffer, *Collapse of Single-Wall Carbon Nanotubes is Diameter Dependent*, Physical Review Letters 92 (2004), p. 095501.
- [83] J. Zang, A. Treibergs, Y. Han, et F. Liu, *Geometric Constant Defining Shape Transitions of Carbon Nanotubes under Pressure*, Physical Review Letter 92 (2004), p. 105501.
- [84] M. Hasegawa et K. Nishidate, *Radial deformation and stability of single-wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure*, Physical Review B 74 (2006), p. 115401.
- [85] W. Yang, R.Z. Wang, X.M. Song, B. Wang, et H. Yan, *Pressure-induced Raman-active radial breathing mode transition in single-wall carbon nanotubes*, Physical Review B 75 (2007), p. 045425.
- [86] U.D. Venkateswaran, A.M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R.E. Smalley, et P.C. Eklund, *Probing the single-wall carbon nanotube bundle : Raman scattering under high pressure*, Physical Review B 59 (1999), pp. 10928–10934.
- [87] M.J. Peters, L.E. McNeil, J.P. Lu, et D. Kahn, *Structural phase transition in carbon nanotube bundles under pressure*, Physical Review B 61 (2000), p. 5939.

- [88] J. Sandler, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, M.P. Halsall, M.A. Montes-Morán, C.A. Cooper, et R.J. Young, *Variations in the Raman peak shift as a function of hydrostatic pressure for various carbon nanostructures : A simple geometric effect*, Physical Review B 67 (2003), p. 035417.
- [89] S. Lebedkin, K. Arnold, O. Kiowski, F. Hennrich, et M.M. Kappes, *Raman study of individually dispersed single-walled carbon nanotubes under pressure*, Physical Review B 73 (2006), p. 94109.
- [90] P.T.C. Freire, V. Lemos, J.A.L. Jr., G.D. Saraiva, P.S. Pizani, R.O. Nascimento, N.M.P.S. Ricardo, J.M. Filho, et A.G.S. Filho, *Pressure effects on surfactant solubilized single-wall carbon nanotubes*, phys. stat. sol. (b) 244 (2007), p. 105.
- [91] P.V. Teredesai, A.K. Sood, D.V.S. Muthu, R. Sen, A. Govindaraj, et C.N.R. Rao, *Pressure-induced reversible transformation in single-wall carbon nanotube bundles studied by Raman spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. 319 (2000), p. 296.
- [92] S.M. Sharma, S. Karmakar, S.K. Sikka, P.V. Teredesai, A.K. Sood, A. Govindaraj, et C.N.R. Rao, *Pressure-induced phase transformation and structural resilience of single-wall carbon nanotube bundles*, Physical Review B 63 (2001), p. 205417.
- [93] M. Yao et al., *Raman signature to identify the structural transition of single-wall carbon nanotubes under high pressure*, Physical Review B 78 (2008), pp. 205411–9.
- [94] M. Monteverde et M. Núñez-Regueiro, *Pressure Control of Conducting Channels in Single-Wall Carbon Nanotube Networks*, Physical Review Letters 94 (2005), p. 235501.
- [95] R.S. Deacon, K. Chuang, J. Doig, I.B. Mortimer, et R.J. Nicholas, *Photoluminescence study of aqueous-surfactant-wrapped single-walled carbon nanotubes under hydrostatic pressure*, Physical Review B 74 (2006), pp. 201402–4.
- [96] P.E. Lammert, P. Zhang, et V.H. Crespi, *Gapping by Squashing : Metal-Insulator and Insulator-Metal Transitions in Collapsed Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters 84 (2000), p. 2453.
- [97] J. Lu, J. Wu, W. Duan, F. Liu, B. Zhu, et B. Gu, *Metal-to-Semiconductor Transition in Squashed Armchair Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters 90 (2003), p. 156601.
- [98] J. Wu, J. Zang, B. Larade, H. Guo, X.G. Gong, et F. Liu, *Computational design of carbon nanotube electromechanical pressure sensors*, Physical Review B 69 (2004), p. 153406.
- [99] O. Gülseren, T. Yildirim, S. Ciraci, et . Kiliç, *Reversible band-gap engineering in carbon nanotubes by radial deformation*, Physical Review B 65 (2002), p. 155410.

Chapitre 2

Techniques expérimentales

Effectuer des mesures de transport sous pression sur un nanotube individuel nécessite de fabriquer un dispositif à base d'un nanotube contacté, puis d'utiliser un système de pression spécifique qui soit adapté aux dimensions de ce dispositif. Dans ce chapitre, nous allons décrire toutes les techniques expérimentales utilisées pour préparer les échantillons, effectuer les mesures de transport électronique, et appliquer les conditions extrêmes aux échantillons.

2.1 Préparation des échantillons

2.1.1 Fabrication

Pour effectuer du transport électronique sur un nanotube, la principale difficulté est de franchir les ordres de grandeurs qui séparent nos appareils électroniques des nanotubes. Cette difficulté est surmontée en utilisant les différentes méthodes de lithographie (photolithographie ou lithographie électronique), mises au point pour la fabrication des composants micro-électroniques. L'idée consiste à déposer sur un substrat des électrodes suffisamment espacées pour permettre une soudure avec des fils, mais qui se rejoignent dans une zone de dimensions suffisamment petites (de l'ordre du micromètre) pour permettre à un nanotube de les joindre.

Nous détaillons ici les trois étapes nécessaires à la fabrication d'un nanotube contacté : le dépôt d'électrodes sur un substrat par photo-lithographie, la synthèse des nanotubes par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), et le contact de fils aux électrodes déposées. Si l'on effectue les opérations dans cet ordre, on obtient des nanotubes déposés sur les électrodes, mais on peut également effectuer le dépôt des électrodes après la synthèse des nanotubes, ce qui enterre le nanotube sous les électrodes et produit de meilleurs contacts.

- Dépôt d'électrodes par photo-lithographie

Le substrat initial est une tranche de silicium (Si) dopé p++ de manière à le rendre conduc-

teur. Ce substrat est recouvert d'une couche d'oxyde (SiO_2) de 300 nm, fabriquée par oxydation thermique. Cette épaisseur d'oxyde favorisera plus tard le dépôt des particules catalytiques pour la synthèse des nanotubes, et permettra d'isoler les nanotubes du silicium conducteur.

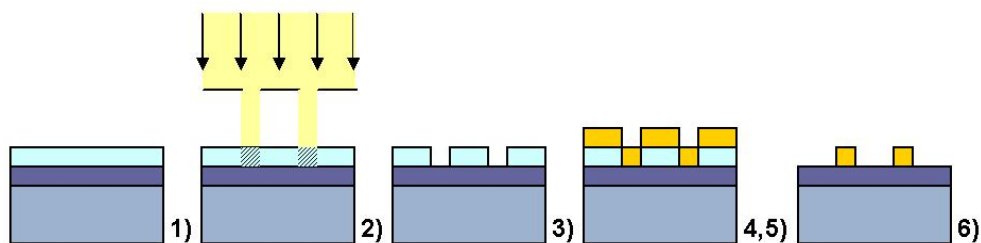


Fig. 2.1 – Processus de dépôt d'électrodes par photo-lithographie. Les numéros correspondent aux étapes décrites dans le texte.

Sur ce substrat, des électrodes en or sont déposées suivant un processus de photo-lithographie classique (Fig. 2.1) :

1. Le substrat est recouvert d'une fine couche de résine photo-sensible.
2. Il est alors insolé aux ultra-violets à travers un masque comportant les motifs souhaités (voir Fig. 2.2).
3. Une attaque chimique permet de retirer la partie insolée de la résine, rendant le substrat accessible uniquement à l'emplacement des motifs.
4. Une sous-couche de chrome de 10 nm est alors déposée par évaporation d'une cible.
5. L'or est à son tour déposé par-dessus suivant la même technique. Son épaisseur est de l'ordre de 300 nm. Cette épaisseur relativement conséquente lui permettra de moins se dégrader lors de la synthèse des nanotubes à 900 °C, température qui est proche de celle de fusion de l'or (1060 °C environ).
6. La résine restante est à son tour retirée par attaque chimique.

Notons que la sous-couche de chrome permet une meilleure adhésion de l'or, car son paramètre de maille, intermédiaire entre celui de l'oxyde de silicium et celui de l'or, permet de diminuer les contraintes aux interfaces.

Les motifs utilisés (Fig. 2.2) comportent dix électrodes séparées d'une distance comprise entre 1 et 4 micromètres. Dans le présent travail, la photo-lithographie a été réalisée par V. Gouttenoire et A. Ayari, accueillis pour l'occasion à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon.

- Synthèse des nanotubes par CVD

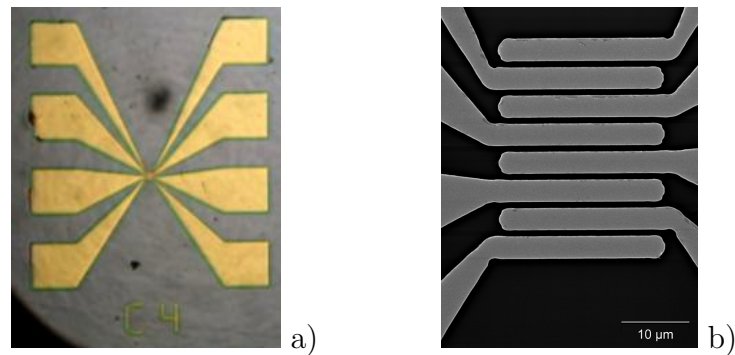


Fig. 2.2 – Motif des électrodes en or déposées par photo-lithographie. a) image de microscopie optique montrant l'ensemble d'un motif. b) image de microscopie électronique à balayage montrant le centre du motif où se trouvent les électrodes contactant les nanotubes.

La synthèse des nanotubes se fait par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) sur les substrats de silicium oxydés, avant ou après le dépôt des électrodes, selon que l'on souhaite des contacts par-dessus ou par-dessous.

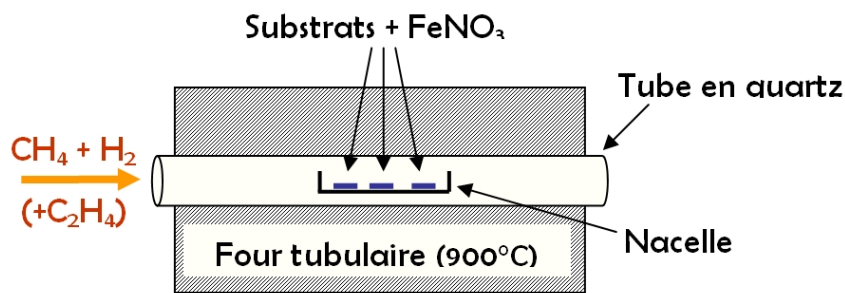


Fig. 2.3 – Schéma du dispositif de croissance par dépôt chimique en phase vapeur. Voir le texte pour la description du procédé.

Le catalyseur est une suspension de nitrate de fer (FeNO_3) dans de l'isopropanol. Les substrats sont plongés dans cette suspension, puis dans de l'hexane pour faire précipiter les particules catalytiques sur le substrat. Ils sont ensuite placés dans une nacelle au sein d'un four tubulaire (Fig. 2.3). Ce dernier est purgé à l'argon durant sa chauffe à 900°C . Une fois cette température atteinte, un mélange de méthane, d'hydrogène et d'acétylène circule pendant une dizaine de minute. C'est durant cette phase que le méthane et l'acétylène se décomposent en carbone et hydrogène au niveau des particules catalytiques. Le carbone forme alors les nanotubes, tandis que l'hydrogène repart avec le flux qui circule dans le four. Le four est ensuite à nouveau purgé à l'argon tandis que la température retourne à l'ambiante.

Ce protocole permet en principe de former majoritairement des nanotubes monoparois et individuels. Nous estimons en fait par microscopie à force atomique que les nanotubes sont constitués d'une ou de quelques parois. De plus, cette méthode produit peu de matière indé-

sirable (carbone amorphe ou fullerènes, par exemple), ce qui évite de passer par une étape de purification chimique, ce qui crée généralement des défauts le long des tubes.

La densité de nanotubes obtenue dépend peu de la durée de croissance, mais elle est en revanche directement liée à la concentration de la solution catalytique employée. Pour obtenir des densités raisonnables, c'est-à-dire permettant de trouver des nanotubes uniques contactés sur les motifs, nous avons utilisé des concentrations en nitrate de fer allant de 10 à 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$.

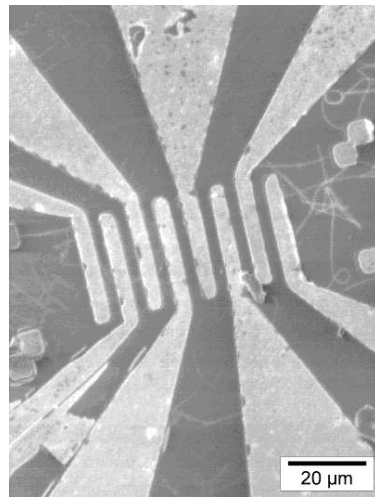


Fig. 2.4 – Observation au microscope électronique à balayage d'un substrat lithographié après la synthèse de nanotubes. On remarque ici la présence de nombreux nanotubes, visibles sous la forme de filaments blancs.

Certains nanotubes ont également été produits au Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN), à Montpellier, dans le cadre de notre collaboration pour le projet T-NICE. Il s'agit également de nanotubes CVD, mais avec comme particules catalytiques du cobalt ou du nickel.

- Contact de l'échantillon au porte-échantillon

Lorsque l'échantillon est fabriqué et que l'on a repéré un nanotube joignant des électrodes (voir la section *caractérisation* suivante), il faut le contacter au porte-échantillon, ce qui permettra d'effectuer les mesures électriques sous pression.

La méthode employée ici consiste à établir les contacts avec des fils d'or de 25 μm de diamètre, dont les deux extrémités sont collées respectivement sur l'échantillon et le contact du porte-échantillon. Du côté du porte-échantillon, nous utilisons de la laque d'argent, facile à mettre en œuvre, et qui peut être retirée mécaniquement ou à l'acétone, pour réutiliser le porte-échantillon. Du côté de l'échantillon, des contacts en laque d'argent se sont montrés

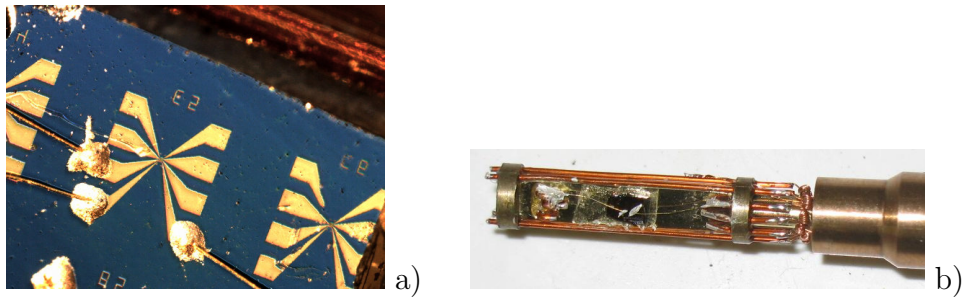


Fig. 2.5 – Contact de l'échantillon au porte-échantillon. a) Photo des contacts à l'époxy conductrice sur les électrodes lithographiées. b) Photo d'un échantillon connecté au porte-échantillon.

inappropriés, en raison de leur mauvaise tenue mécanique. En effet, ils se détachent facilement du substrat lors des cycles de pression.

A la place, nous avons donc utilisé de la colle époxy conductrice. Pour ce faire, une goutte d'époxy conductrice est déposée à l'endroit où un contact doit être fait. Ceci se fait sous une loupe, à l'aide d'une fine pointe de $25\ \mu\text{m}$ de diamètre à son extrémité. Avec un peu de pratique, il est possible de déposer une goutte de moins de $150\ \mu\text{m}$ de côté, ce qui est l'espacement entre les électrodes lithographiées. Le fil d'or est alors positionné de manière à tremper son extrémité dans l'époxy conductrice, puis l'ensemble est déposé dans un four à $120\ \text{°C}$ durant 15 minutes pour entraîner la polymérisation de l'époxy. L'opération est alors répétée pour les contacts suivants : deuxième contact sur le même tube, éventuels autres nanotubes à contacter sur le même substrat, puis le bord du silicium pour le contact de grille (voir la section 2.2). Cette méthode permet un positionnement précis des électrodes, ainsi qu'une bonne tenue mécanique lors des cycles de pression.

2.1.2 Caractérisation

Les méthodes de synthèse des nanotubes comportant toujours une part d'aléa, il est important de caractériser les échantillons fabriqués. Cela permet de vérifier certains paramètres tels que la densité de tubes, et de mieux connaître la nature des tubes fabriqués. Ces caractérisations participent en outre à l'amélioration des méthodes de synthèse. Nous en présentons ci-dessous différentes méthodes.

- Microscopie électronique en transmission (MET)

Nous mentionnons ici la microscopie électronique en transmission haute résolution (HR-TEM) car elle demeure de loin la meilleure méthode pour caractériser un nanotube. Elle permet de compter le nombre de tubes adjacents, le nombre de feuillets d'un tube unique, et de mesurer le diamètre des tubes. Il est même possible de déterminer la chiralité d'un nanotube monoparoï. Des techniques permettent d'obtenir des dispositifs de nanotubes contactés sur des membranes pour pouvoir combiner mesures électroniques et microscopie électronique

en transmission [1]. Cependant, nous ne possédons pas de tels dispositifs, et nous ne pouvons donc pas effectuer de microscopie électronique en transmission sur nos échantillons du fait de l'opacité du substrat.

- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode efficace pour détecter la présence de nanotubes et évaluer leur densité. Bien que l'observation de nanotubes soit rendue difficile par leur taille à la limite de la résolution des MEB, il est possible d'imager les nanotubes grâce au contraste important que l'on peut obtenir entre ceux-ci et le substrat environnant. Ce contraste semble en fait dépendre de nombreux paramètres concernant l'environnement du tube et l'énergie des électrons incidents [2]. Pour nos nanotubes déposés sur du silicium oxydé de 300 nm, l'énergie incidente la plus faible (1 kV) était celle produisant le meilleur contraste.

Cette technique permet uniquement de visualiser la position de certains nanotubes (c.f. Fig. 2.4). Elle peut donc être efficace pour déterminer la densité de nanotubes, et donc la qualité de la synthèse. En revanche, elle ne permet pas de caractériser les nanotubes (par le diamètre ou la chiralité), et ne se montre pas très fiable lorsqu'il s'agit de repérer les nanotubes contactés. En effet, certains nanotubes peuvent rester très difficiles à observer. De plus, nous avons souvent été confrontés à des nanotubes apparaissant comme contactés, mais indétectable du point de vue du transport électronique.

- Microscopie à force atomique (AFM)

De la microscopie à force atomique a été réalisée au Laboratoire CVN à Montpellier. Plus lente que le MEB, cette technique permet l'observation de zone plus petites, mais avec quelques indications supplémentaires. Grâce à sa résolution, l'AFM permet de distinguer si un ou plusieurs faisceaux joignent les électrodes (voir Fig. 2.6) et s'ils sont suspendus ou déposés. La très bonne résolution verticale permet de plus de mesurer le diamètre d'un faisceau observé. Lorsque le diamètre est grand, on peut estimer le nombre de tubes dans le faisceau si on connaît la distribution de diamètre de la méthode de croissance employée. Si le diamètre est suffisamment petit (un ou quelques nanomètres), on peut supposer que le tube est unique et estimer son nombre de feuillets probables. L'AFM permet donc d'avoir quelques indications supplémentaires, sans être pour autant aussi fiable que le MET. Il ne donne ainsi aucune information sur les éventuels tubes internes, et en général, ne permet pas de connaître la chiralité.

- Spectroscopie Raman

La Spectroscopie Raman est très utile pour l'étude des nanotubes. D'une part, les nanotubes

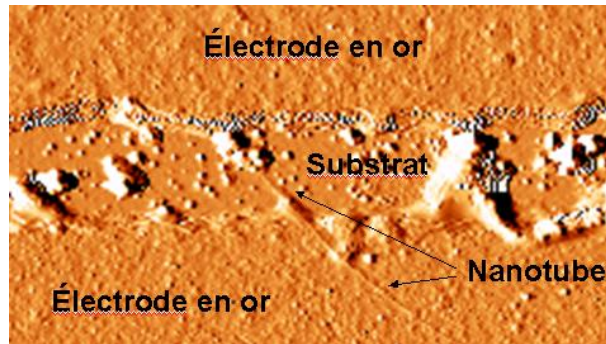


Fig. 2.6 – Exemple de caractérisation AFM d'un nanotube joignant deux électrodes. Le profil en hauteur (non montré) permet ensuite d'estimer la diamètre.

sont résonants grâce à leurs pics de densité d'états électroniques (c.f. chapitre 1.2.1) ; d'autre part, la présence et la position des modes Raman apportent de nombreuses informations. Ainsi, la fréquence des modes radiaux de respiration (RBM) renseigne sur le diamètre, tandis que la forme des modes tangentiels permet de reconnaître les nanotubes métalliques. Depuis peu, grâce à une analyse fine sur des nanotubes individuels, il est même devenu possible de reconnaître un nanotube monoparoie individuel, puis de donner sa chiralité à quelques indices près [3].

Malheureusement, cette méthode ne fonctionne pas aussi bien sur des nanotubes déposés. En effet, l'interaction avec le substrat modifie les conditions de résonance [4], ainsi que la fréquence des modes Raman. De ce fait, il est courant de ne pas pouvoir observer certains modes, notamment les RBM dont l'intensité est plus faible ; et quand bien même les RBM sont visibles, leur fréquence ne permet pas de remonter à la chiralité de manière précise.

- Testeur sous pointes

Le testeur sous pointes (Fig. 2.7) est un dispositif composé de pointes de tungstène pouvant être positionnées à l'aide de micromanipulateurs et reliées aux appareillages de mesure électroniques. Il permet donc de se contacter directement au circuit nanotube + lithographie, sans nécessiter l'étape difficile et longue du contact à l'époxy conductrice. En revanche, les contacts sont temporaires et le système très encombrant, ce qui le rend inopérant pour les mesures sous pression qui se font dans un très faible volume.

Du fait des limitations rencontrées dans les méthodes de caractérisation présentées ci-dessus, et puisque c'est le transport qui va nous intéresser par la suite, c'est en fait le plus souvent à l'aide du testeur sous pointes que nous vérifions la présence de nanotubes contactés sur les échantillons. Toutes les électrodes adjacentes sont donc testées deux à deux de manière à repérer celles qui contactent des tubes. Lorsqu'un courant circule entre deux électrodes, une caractérisation plus poussée est alors effectuée pour savoir s'il s'agit d'un nanotube et,

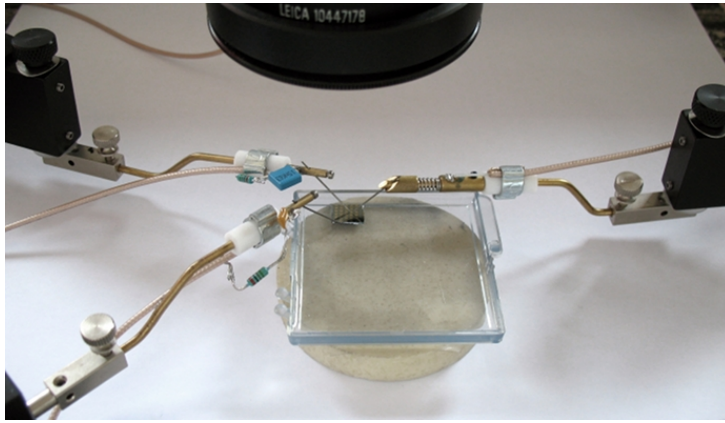


Fig. 2.7 – Le testeur sous pointe comporte trois pointes de tungstène micro-manipulées et une colonne optique pour le positionnement sur l'échantillon.

le cas échéant, quel est son type. Nous allons maintenant présenter en détails cette méthode de caractérisation par transport électronique.

2.2 Mesures de transport électronique

2.2.1 Schéma du circuit type

Pour mesurer les propriétés de transport d'un nanotube, nous mesurons le courant traversant le tube pour deux tensions appliquées. La première tension est appliquée aux bornes du tube, tandis que la deuxième est appliquée au substrat de silicium. Par effet de champ, cette dernière déplace le niveau de Fermi du nanotube. Le montage est donc analogue à celui d'un transistor, où la source et le drain sont les extrémités du tube, tandis que la grille est le substrat de silicium. C'est pourquoi nous appelons respectivement les tensions appliquées : V_{sd} (source-drain) et V_g (grille). De même, le courant traversant le tube est appelé I_{sd} (source-drain). Le schéma de mesure est présenté en Fig. 2.8.

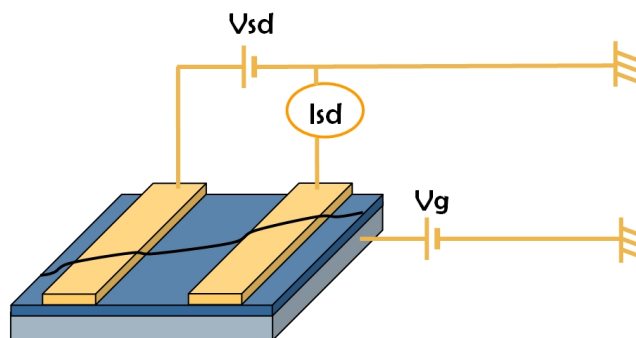


Fig. 2.8 – Schéma montrant un nanotube joignant deux électrodes et le circuit permettant d'effectuer les mesures de transport.

2.2.2 Instruments

- Appareillage

L'appareillage pour les mesures électroniques (Fig. 2.9) consiste en deux sources de tension, un amplificateur trans-impédance (qui transforme un courant en une tension) et un voltmètre pour lire la tension délivrée par l'amplificateur.

Un convertisseur analogique/numérique (National Instrument DAQmx 6211) multi-canal joue le rôle des deux sources de tension et du voltmètre. La plage de tensions est comprise entre -10 et $+10$ V, et la précision en tant que source de tension est de 0.5 mV. Ceci est parfois limitant, auquel cas nous utilisons en plus un boîtier de résistances comme diviseur de tension.

L'amplificateur trans-impédance est en général un Keithley 427, pouvant amplifier jusqu'à un facteur 10^{11} , ce qui signifie que la tension affichera 1 V pour $0,01$ nA. Il est donc parfaitement adapté pour les nanotubes, sachant que l'on mesure en général des courants de

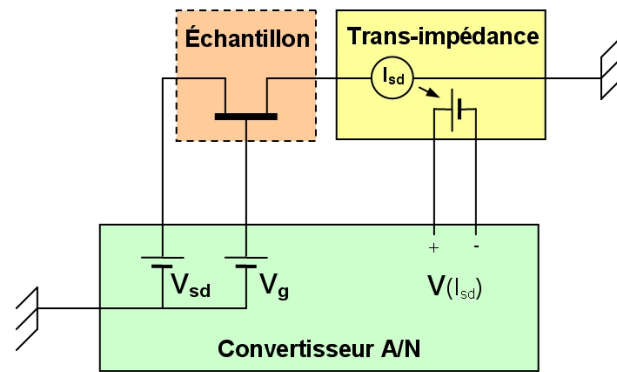


Fig. 2.9 – Schéma détaillé du montage électronique permettant d'étudier les propriétés de transport des nanotubes. Les rôles respectifs de l'amplificateur trans-impédance et du convertisseur analogique/numérique sont détaillés dans le texte.

l'ordre de 1 à 100 nA, et qu'ils peuvent supporter jusqu'à environ $20 \mu\text{A}$.

Les instruments électroniques ne sont donc pas limitants pour les mesures que l'on souhaite effectuer. En revanche, un soin particulier doit être apporté au circuit électronique de mesure. En effet, parce que les courants mesurés sont très faibles, la mesure est sensible à toutes perturbations extérieures. Parmi celles-ci, on peut noter les rayonnements électromagnétiques induits par des appareils ou personnes à proximité (lampe d'éclairage du testeur sous pointes, expérimentateur) et les courants parasites circulant dans la masse utilisée comme référence. Ces derniers peuvent être dus soit à d'autres appareils branchés sur la même masse (y compris l'ordinateur servant à relever les mesures), soit à des circuits fermés dans la masse (boucles de masse) qui induisent des courants parasites. Le circuit doit donc être blindé contre les rayonnements électromagnétiques sur la plus grande partie possible, et les appareils doivent être reliés à la masse de façon arborescente. Certaines parties de l'expérimentation doivent aussi être reliées à la masse pour éviter qu'elle fasse antenne à proximité des nanotubes. Ce fut le cas par exemple de la colonne optique du microscope du testeur sous pointes.

Le montage du circuit devient plus complexe dans le cas de l'expérimentation haute pression, car la cellule de pression (métallique) est elle-même reliée à la terre par le compresseur. Ainsi, au moins une boucle de masse (terre – compresseur – cellule – appareils de mesure – terre) est inévitable. Nous avons donc testé les différentes prises de la pièce (connectées à la terre en différent endroit du réseau) et avons choisi les moins perturbatrices. Ensuite, chaque appareil doit être connecté un à un afin de toujours rechercher les meilleures conditions.

Après optimisation du circuit, le bruit usuel à bas courant (10 nA) était de l'ordre de 0,1 nA. Dans certains cas non optimisés, le bruit pouvait être multiplié par quatre ordres de grandeur, d'où la nécessité d'en faire la chasse par les méthodes précédemment évoquées.

- Programmes LabView : acquisition $I(V_{sd}, V_g)$ et $I(V_{sd}, V_g, P, T, t)$

Une interface a été programmée en Labview pour automatiser les mesures électroniques. Un premier programme permet d'effectuer une mesure de courant en fonction des deux tensions, l'une fixe, l'autre effectuant une rampe à vitesse constante. Ce dernier point est important pour obtenir des résultats reproductibles, étant donné que l'hystérésis sur la tension de grille (voir la section 2.2.3 suivante) est en partie dynamique. Ce programme est donc celui qui permet de caractériser le plus finement les propriétés de transport des nanotubes. Il est employé à chaque palier de pression.

Un deuxième programme permet de suivre l'évolution dans le temps du courant, en fonction des deux tensions (que l'on peut régler en cours d'acquisition), de la pression et de la température qui règnent dans la cellule. Ce programme permet donc de déceler les éventuels transitions durant le changement de la pression, ainsi que des évolutions lentes en pression. En effet, ces dernières ne sont pas toujours décelables entre deux paliers de pression.

Toutes les mesures sont enregistrées dans des fichiers permettant une analyse détaillée après l'expérimentation.

2.2.3 Grandeurs mesurées

Ici nous détaillons quelles sont les mesures que nous pouvons effectuer pour caractériser un nanotube. Ce sont celles que nous avons effectuées lors des tests sous pointes ainsi que, le cas échéant, à chaque palier de pression.

- Résistance

La première mesure que nous pouvons effectuer est une mesure de résistance. Pour cela, il suffit d'avoir un nanotube joignant deux électrodes. Nous y appliquons alors une tension et mesurons le courant qui passe dans le nanotube. Dans la pratique cependant, il s'agit d'une rampe de tension, afin d'extraire la pente de la courbe courant-tension (voir Fig 2.10). Il y a deux raisons à cela.

Premièrement, du fait de la grande précision demandée, il n'est pas rare d'avoir des courants ou des tensions de décalage, provenant généralement du matériel électronique utilisé. Deuxièmement, la courbe courant-tension n'est pas toujours linéaire. Cela peut être dû à une barrière de potentiel induisant un courant thermoïonique ou à une petite bande interdite si le nanotube est semiconducteur. Lorsque la tension appliquée augmente, les électrons possèdent plus d'énergie et peuvent franchir ces barrières. Nous n'avons pas observé cet effet sur nos échantillons à température ambiante. En revanche, la non-linéarité devient très marquée à basse température, ce qui trahit soit la présence de petites barrières de potentiel, soit un comportement de liquide de Luttinger pour le tube (c.f. chapitre 1.2.2)

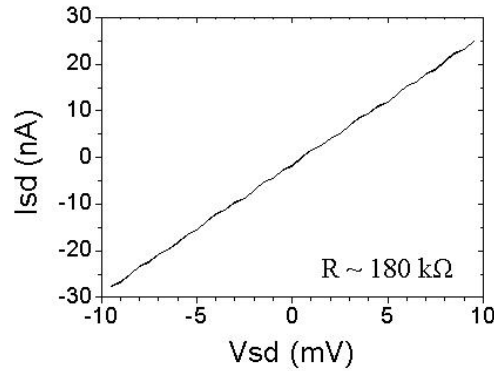


Fig. 2.10 – Courant I_{sd} d'un nanotube métallique en fonction de la tension V_{sd} appliquée. La pente de la droite obtenue permet de mesurer la résistance du nanotube avec une bonne précision, et indépendamment des décalages éventuels en tension ou en courant.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1.2.2, la résistance minimale d'un nanotube est de 6,3 k Ω . Cette résistance est obtenue lorsque les contacts sont parfaits et que le nanotube conduit de manière balistique. Ce dernier point est obtenu lorsque le tube est bien plus court que le libre parcours moyen des électrons (0,5 à 1 μm). Dans notre cas, les électrodes sont séparées de 1 à 4 μm , ce qui donnerait des résistances de l'ordre de 13 à 32 k Ω (c.f. chapitre 1.2.2. En revanche, les contacts ne sont pas parfaits et on obtient au mieux des résistances de l'ordre de 500 k Ω ou 100 k Ω selon que les contacts soient faits par-dessous ou par-dessus, respectivement.

- Courbes courant – tension de grille

Pour distinguer les nanotubes semi-conducteurs des métalliques, et les caractériser entièrement, il faut également faire varier la tension de grille. Dans nos échantillons, la tension de grille est appliquée sur le substrat de silicium (conducteur) pour modifier le niveau de Fermi des nanotubes par effet de champ. Dans ces circonstances, un nanotube métallique ne changera pas de caractéristique. En revanche, un nanotube semi-conducteur présentera en général une caractéristique de transistor, avec une transition entre un état conducteur (mode passant) et un état isolant (mode bloquant). On peut voir ce comportement sur la Fig. 2.11

Le plus souvent, on observe une caractéristique de transistor de type p, c'est-à-dire bloquant à $V_g > 0$, et passant à $V_g < 0$. Il semblerait que cela soit dû à la présence de barrières de Schottky (c.f. chapitre 1.2.3), la différence des travaux de sortie entre le métal du contact et le nanotube favorisant la conduction avec les trous. En effet, les travaux de sortie de l'or et d'un nanotube sont respectivement 5,1 eV et 4,8 eV [5–7], ce qui produit un décalage de 0,3 eV entre les bandes de conduction des deux matériaux. Ceci correspond à la moitié de la bande interdite d'un nanotube de diamètre de 1,4 nm. Ainsi, pour des nanotubes de diamètre supérieur à 1,4 nm, le niveau de Fermi de l'or est plus proche de la bande de

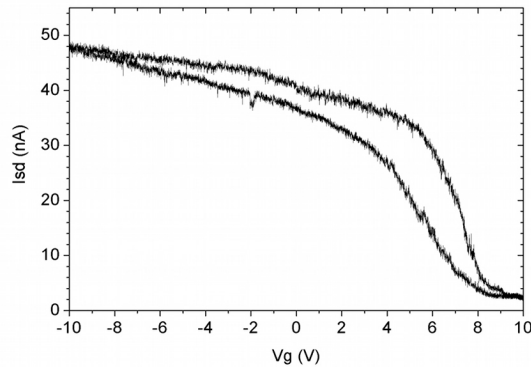


Fig. 2.11 – Courbe courant – tension de grille d’un nanotube semiconducteur. La courbe présente un régime de conduction par les trous à grille négative, et un régime bloquant à grille positive ($V_g > 8$ V). Les deux courbes correspondent à des balayages en grille vers les polarités opposées (hystérésis).

valence du nanotube que de sa bande de conduction. Il est possible d’obtenir des transistors de type n en modifiant l’environnement des nanotubes de manière à effectuer un transfert de charge (dopage du nanotube) ou bien modifier la hauteur de la barrière de Schottky [8].

Lorsque la bande interdite est petite, il est aussi possible d’obtenir un transistor ambipolaire, c’est-à-dire bloquant à $V_g = 0$, mais passant à V_g positive et négative, la conduction se faisant respectivement par les électrons et les trous.

Les mesures à tension de grille variable et tension source–drain fixe permettent donc d’obtenir des renseignements sur la bande interdite des nanotubes, les travaux de sortie des contacts et du nanotube, ainsi que parfois l’environnement.

- Hystérésis

Un dernier aspect de la caractéristique courant–tension de grille est son hystérésis (c.f. Fig. 2.11). Parfois recherchée pour la création de mémoires, elle peut devenir encombrante lorsque l’on cherche à extraire certains paramètres physiques et leur évolution avec la pression ou la température. De plus, le phénomène est partiellement dynamique. Pour pouvoir comparer différentes mesures, par exemple à différentes pressions, il faut donc les effectuer d’une façon identique. En particulier, les tensions de grille extrêmes et la vitesse de balayage en grille doivent être conservées. Sous ces conditions, il est possible d’extraire les évolutions de paramètres physiques, par exemple en fonction de la pression. L’ampleur de l’hystérésis est d’ailleurs elle-même un paramètre intéressant à étudier, son origine n’étant pas encore bien comprise (c.f. chapitre 1.2.3)

2.3 Dispositif haute pression et basse température

Le dispositif permettant de réaliser des mesures de transport sous haute pression et basse température fait l'objet d'une publication en cours. Nous la restituons ici, précédée d'un bref résumé en français.

2.3.1 Résumé

Les mesures de transport électronique constituent une des méthodes les plus simples pour caractériser les matériaux. Elles peuvent donner des informations sur les propriétés électroniques, mais aussi optiques (par exemple la constante diélectrique en effectuant des mesures de capacité). Aussi, ces mesures sont bien adaptées aux études sous pression, où l'accès à l'échantillon est restreint.

Dans notre cas, nous souhaitons effectuer ces mesures sur des nano-matériaux sous pression. Nous avons alors besoin d'utiliser un dispositif lithographié et contacté, ce qui représente un grand volume (plusieurs mm^3). Par ailleurs nous aimerions pouvoir utiliser les basses températures, car elles peuvent permettre d'obtenir des informations supplémentaires, comme par exemple la présence d'une bande interdite ou de phases supraconductrices. Nous avons ainsi développé un système permettant d'effectuer des mesures de transport électronique sous haute pression et à basse température, entre autres sur des nanotubes.

Le système est basé sur un compresseur à gaz UnipressTM GCA-10. C'est un compresseur à gaz à trois étages, fonctionnant avec de l'argon ou de l'hélium jusqu'à 1 GPa. Les expérimentations peuvent être effectuées dans le troisième étage de compression ou bien dans une cellule déportée et reliée au compresseur par un capillaire. Toutes les vannes d'origine ont été remplacées par des vannes automatiques, afin de permettre la commande du compresseur par un automate.

Un cryostat a été adapté à la cellule de pression, ce qui permet d'abaisser la température jusqu'à 12 K. Un jeu de résistances chauffante et un deuxième automate permettent alors la régulation en température de la cellule entre 12 K et 100 K. L'hélium pouvant se solidifier sous pression et basse température, le système permet de contrôler séparément la température du capillaire et de la cellule, de manière à éviter les bouchons solides dans le capillaire, tout en limitant les transferts thermiques par le capillaire.

2.3.2 Article

RESEARCH ARTICLE

Electrical measurement under high-pressure and cryogenic temperatures on nano devices

Ch. Caillier, A. Ayari, S. Le Floch, H. Féret, G. Guiraud, and A. San Miguel*

Université de Lyon, F-69000, France;

Univ. Lyon 1, Laboratoire PMCN; CNRS, UMR 5586; F-69622 Villeurbanne Cedex

(November 2, 2009)

We describe a setup to carry out electronic transport measurements under high pressure and cryogenic temperature. It is based on a home automated UnipressTM GCA-10 gas compressor working with argon or helium up to 1 GPa. A cryostat has been adapted to the pressure cell, allowing temperature regulation down to 12 K. The setup is particularly adapted to carrying measurements on complex devices, as for instance individual nanomaterials contacted on chips, which requires several electrical feedthroughs and larger volumes than for bulk materials. The setup was successfully tested on contacted individual nanotubes.

Keywords: pressure; cryostat; temperature; electric;

1. Introduction

Electrical measurement is one of the simplest technique to probe materials, and it can give some insight in the electronic properties, as well as optical properties (for example the dielectric constant through capacitive measurements). Resistivity measurements are especially well suited in high pressure experiments, where there is little access to the sample. This can indeed help in detecting pressure structural transitions without the need of more complex setup as diffraction experiment. It is usually simple to implement conductivity measurements in large volume presses through the conducting anvils, and it has been achieved in several ways in diamond anvil cells (DAC).

In addition, many interesting features, as the superconduction or quantum effects, can appear in the transport properties at cryogenic temperature. Transport measurements at high pressure and cryogenic temperature can be achieved in DACs [1], though it is still difficult to carry out. It can also be done with gas compressor featuring a separate cell that can be immerse in a Deware.

In our case, we are interested in studying contacted nano devices on silicon chips. In addition to the high pressure and low temperature requirements, we thus also need a rather large volume, and at the same time the possibility to position precisely several wires on the device electrodes. All these requirements can be

*Corresponding author. Email: Alfonso.San.Miguel@lpmcn.univ-lyon1.fr



Figure 1. Picture of the high-pressure and low-temperature setup. The black cylinder in the middle of the picture is the third pressure stage that goes up to 1.5 GPa. On top of it is the capillary tube, which brings the pressure to the cell, which itself is fixed to the cold head of the cryostat on the right. The screen on the left is for pressure command.

reached by a gas compressor.

In this paper we present a setup based on commercial gas compressor and cryostat, that allows convenient electrical measurements at high pressure and regulated cryogenic temperatures. It was employed to carry out electrical measurements on individual nanotubes under these extreme conditions. The counterpart of this convenience is the limitation of the pressure to 1 GPa, though it is high enough when thinking in terms of industrial applications.

2. Gas compressor

The setup (Fig. 1) is based on a UnipressTM CGA-10 gas compressor unit. It is a commercial three stage compressor that is designed to apply gas pressure up to 1.5 GPa. The three stages are composed of three pistons with different area ratios. A standard oil is pumped to apply a pressure up to 750 bars under the pistons. The area ratios of the pistons are 1, 5, and 80, which allows to sequentially pressurize the gas on the sample side to 0.75 kbars, 3.5 kbar, and the desired highest pressure, not exceeding 15 kbar (1.5 GPa). A unique pump is used to apply the oil pressure under the three pistons, and several valves allow to push/release each piston, isolate the previous stages, and release the gas pressure.

The gas that we use are argon and helium. Argon is better than helium to avoid leakage and it can be used up to 1 GPa at ambient temperature. However it solidifies above 1 GPa, or at cryogenic temperatures, which imposes to use helium in these conditions. The pressure experiment can take place directly in the third stage, or, thanks to a linking capillary tube, in a separate Cu-Be cell that can only go up to 1 GPa. However, it allows to put the sample under magnetic field or in a cryostat. In the following, we consider experiments in the cell, in order to use a cryostat.

The sample holder is shown in Fig. 2. It can hold a sample of approximately 40 mm³, and it is designed with twelve electrical feed-through. Six of them are devoted to electrical measurements on the sample. The other ones are used to measure the local temperature with an Cu-Constantan T-type thermocouple, and to measure the pressure with a semiconductor pressure gauge (SPG10 from

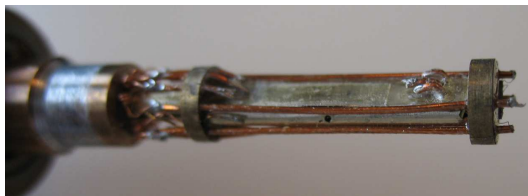


Figure 2. Picture of the sample holder, with the electrical feed-through for P-T measurements and sample probing. Two sets of three contacts can be seen on each end of the sample holder. The semiconductor pressure gauge, located at the right end of the sample holder, is contacted by four wires. The Cu-Constantan thermocouple is located on the side of the sample holder, below the three contacts on the left.

UnipressTM). The pressure can also be measured by a manganinTM pressure gauge (MPG10 from UnipressTM) located at the top of the third stage cylinder. The pressure is deduced from its linear increase of resistance with pressure. In our case, the MPG10 is much more precise and stable, and it provides a pressure measurement with a precision that is better than 5%. Furthermore, the use of this separate gauge is convenient when working at low temperature, since the third stage stays at ambient temperature. Therefore, no temperature correction is needed.

The originality of our setup is the replacement of all the valves by automatic air operated ones. Two pressure valves designed for 2000 bars[2, 3], but able to sustain up to 4000 bars, are used for the highest pressure segments that work at 3500 bars, while all the other ones are standard 1000 bars valves. Though this replacement does not allow controlling the gas flow, it has two advantages. The first one is to preserve the sealing of the valves over time, since the force that is applied to close the valve is constant. After a few tens of pressure cycles indeed, we were not able to detect any substantial leakage in the pressure range concerning the valves, even when working with helium. The second advantage is that it allows a fully automated setup. Our apparatus is thus driven by an programmable logic controller (PLC) that allows more intuitive commands. Moreover, some securities are included thanks to electronic pressure sensors and a displacement sensor for the third stage piston. For example, this helps to avoid pressure overshoot, sample or gauge destruction (third piston too high), or explosion (third piston too low). In case of explosion however, the security is also increased by the remote command, which allows the operator to be protected from the apparatus with a doubled makrolonTM shield.

This apparatus alone has proven to be very convenient to study the electronic properties of large and/or complex devices under pressure. For example, we took advantage of it in studying an individual semiconducting nanotube under pressure [4]. Nanotubes cannot be contacted directly by wires, but need a intermediate substrate with a conductive pattern deposited by lithography. This excludes small volume presses as diamond anvil cells or Paris-Edinburgh. Moreover, it requires at least three tiny contacts, which in a large press is much more difficult to achieve than two contacts (through the anvils) on bulk material. This setup also has the advantage to work with argon or helium, which remain quasi hydrostatic at these conditions. Last but not the least, it is possible to work at cryogenic temperatures, as described below.



Figure 3. Picture of the cold head with the copper parts designed to tight and cool down the cell (2nd stage, on top) and the capillary tube (1st stage, on bottom). On the left of the cold head is the thermal screen that is then fixed to the 1st stage. See text for details.

3. Cryostat

The cryostat that is used to cool down the pressure cell is a commercial SumitomoTM Cryocooler. The cold head is a RDK-408D2 designed to reach 4 Kelvin. It is based on the displacer technology and includes two cooling stages that can reach 30 K (1st stage) and 4 K (2nd stage), respectively. It is supplied with helium by a closed cycle compressor unit CSW-71D.

Two copper parts have been designed to tight the pressure cell to the cold head. They are shown on Fig. 3, mounted on the cold head. The first copper part tightens the cell on the second stage of the cold head and ensures a good thermal contact. The cell is oriented so that the capillary tube comes close to the first stage. Here, the second copper part is tight along the capillary tube to thermalize it to the first stage temperature, and thus break the thermal bridge that is created between the cell and ambient temperature by the capillary tube. The capillary tube then passes through a thermal screen, which is also bound to the first stage to reduce the radiative heat losses. All these parts are contained inside a vacuum chamber with feedthroughs for wires and the capillary tube. Because of the displacer sensitivity to freezing, a starting vacuum of at least 10^{-3} torr is needed for the cold head to work properly. This is obtained with a good primary vacuum pump. The higher vacuum — from 10^{-4} to 10^{-5} torr — which is required for a good thermal isolation is then obtained on cooling, through cryopumping.

Platinum resistance thermometers are placed near the cell and the capillary tube. We calculate the temperature from the platinum resistance thanks to a well-known calibration, which extends the linear domain that is commonly used. With this we can use the platinum thermometers down to 4 K — where the temperature derivative becomes zero — instead of about 50 K. We will see below that it is important to control the temperatures of the cell and the capillary separately in the 4 K to 100 K domain. Therefore we supplied these two components with power film resistors featuring heat dissipating mounting surfaces.

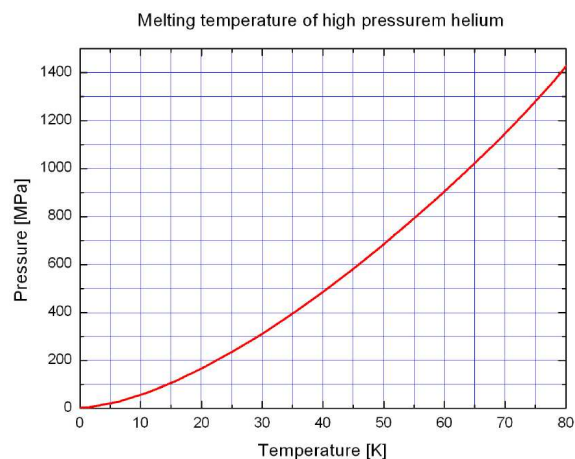


Figure 4. Phase diagram of Helium (© Unipress).

To heat the whole setup to 100 K in a reasonable time, we need approximately 100 W on the capillary tube (1st stage) and 80 W on the cell (2nd stage). These high values are due to the high cooling power of the cold head, as well as the large size of the cooled parts. For a good regulation of the temperature, we use a PLC (distinct from the one controlling the gas compressor) featuring a PID function. The different inputs and outputs are employed to measure the platinum resistances and correspondingly modulate the power supply — coming from the local supply — of the heating resistors. It can read the temperature of four thermometers, and stabilize the temperatures of the cell and the capillary tube to two distinct set-point values. The accuracy of the temperature control is of a few percents, not taking into account the accuracy of the calibration itself.

4. Combining high-pressure and low temperature

While the separate use of the gas compressor and the cryostat is quite straightforward, combining the two techniques causes some difficulties. The major one is the solidification of the gas pressure transmitting medium at high pressure and low temperature. The use of helium instead of argon is not enough to solve this problem, as shown by its phase diagram on Fig. 4. This implies that the pressure should be changed at higher temperature, where helium is liquid. For example, at 1 GPa, one should change the pressure when the temperature is above 65 K. The temperature can then be decreased to the lowest. The solidification of helium also implies that the pressure can be different from the cell to the third stage of the gas compressor. The semiconductor pressure gauge can thus become more useful, though less precise.

In order to avoid sudden pressure drops/increase, we also need to prevent the capillary tube from being obstructed by solid helium. Therefore, the capillary tube should always go first through the solid/liquid transition. Actually, the simplest method is to maintain the capillary tube temperature above this transition temperature during all the experiment. In Fig.5 we compare the time needed to cool down the cell from 100 K to the lowest temperature, when the capillary tube is maintained at 100 K or at the lowest temperature of about 30 K. This shows that the cooling time of the cell increases by less than 20% when the

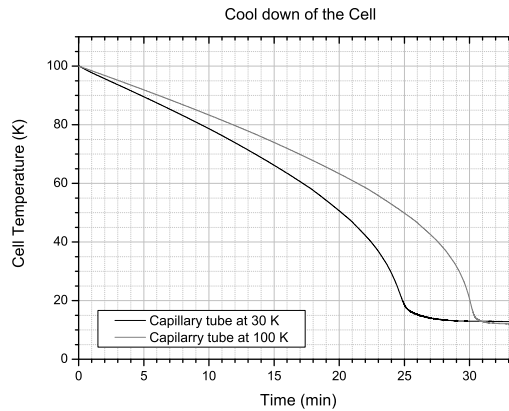


Figure 5. Comparison of the cooling time of the pressure cell when the temperature of the capillary tube is maintained at 100 K (grey) or 30 K (black).

temperature of the capillary tube remains high, which is more convenient to avoid any solidification inside the capillary tube.

Another issue is the drop of pressure on cooling. At 1 kbar, a decrease of 10% (down to 0.9 kbar) has been measured between 100 K and 12 K. This means that the pressure range that is available at low temperature is around 10% lower, depending on the temperature at which the pressure was changed. This also induces a security issue: at highest pressure, the temperature should not go back to the ambient, otherwise the pressure will exceed the limit of the cell. This issue may occur on electricity failure, because the cryostat would not be cooling anymore. This implies the need of an emergency 24 V power source that allows to read the temperature and control the compressor valves. But as most electricity failures recover within a reasonable time, rather than stopping the experiment by releasing the pressure, we would like the setup to be able to maintain a low temperature during the failure. For this purpose, the vacuum surrounding the cell should remain high without any pumping. Under pressure however, we observed that a leakage, undetectable from the pressure point of view, could completely break the vacuum to far less than 10^{-2} , which was our gauge limit. Fortunately, we found that wetting the metallic pressure seals with mineral oil was a good way to totally avoid this problem. Thanks to this, it is possible to stop and isolate the primary pump once the cryopumping has started. Therefore, the thermal isolation is optimal without the need of continuous pumping, and the temperature is stable for a longer time on electrical failure.

5. Conclusion

In summary, we have automated a UnipressTM gas compressor and adapted a cryostat to make electrical measurements under high-pressure up to 1 GPa and cryogenic temperature down to 12 K. The setup is controlled by two programmable logic controllers, devoted to drive the gas compressor and regulate the cell temperature, respectively. Besides its convenience, the main advantage of this setup is its capacity to probe large and complex samples such as on-chip nano devices. We successfully used this apparatus to measure the properties of an individual

nanotube under high pressure and low temperature.

Acknowledgement

The authors thank L. Konczewicz (Université Montpellier 2, France) and Ricardo Steinmann (ESRF, Grenoble, France) for fruitful discussions, as well as the French National Research Agency (ANR) for its financial support through the grant ANR-06-NANO-012-01.

References

- [1] D. Erskine, P.Y. Yu, and G. Martinez, *Technique for high-pressure electrical conductivity measurement in diamond anvil cells at cryogenic temperatures*, Review of Scientific Instruments 58 (1987), pp. 406–411.
- [2] R. Bruyère, A. Prat, and J.L. Hazemann, *Dispositif de régulation de pression appliqué à une enceinte de faible volume (5 cm³) fonctionnant de 0 à 2000 MPa d'Hélium*, 5^e Forum de technologie des hautes pressions, La pression dans les grands programmes de recherche nationaux et internationaux (2006), p. 7.
- [3] R. Bruyère, A. Prat, C. Goujon, and J. Hazemann, *A new pressure regulation device using high pressure isolation valves*, Journal of Physics: Conference Series 121 (2008), p. 122003.
- [4] C. Caillier, A. Ayari, V. Gouttenoire, J.M. Benoit, V. Jourdain, M. Picher, M. Paillet, S. Le Floch, J.L. Sauvajol, and A. San Miguel, *High pressure effects on an ambipolar transistor made of an individual carbon nanotube*, Submitted to Nano Letters .

Bibliographie

- [1] M. Sagnes, J.M. Broto, B. Raquet, C. Vieu, V. Conedera, P. Dubreuil, T. Ondarçuhu, C. Laurent, et E. Flahaut, *Nanodevices for correlated electrical transport and structural investigation of individual carbon nanotubes*, *Microelectronic Engineering* 73-74 (2004), pp. 689 – 694 *Micro and Nano Engineering 2003*.
- [2] R.Y. Zhang, Y. Wei, L.A. Nagahara, I. Amlani, et R.K. Tsui, *The contrast mechanism in low voltage scanning electron microscopy of single-walled carbon nanotubes*, *Nanotechnology* 17 (2006), pp. 272–276.
- [3] A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, et M.S. Dresselhaus, *Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering*, *New Journal of Physics* 5 (2003), p. 139.
- [4] Y. Zhang, J. Zhang, H. Son, J. Kong, et Z. Liu, *Substrate-Induced Raman Frequency Variation for Single-Walled Carbon Nanotubes*, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), pp. 17156–17157.
- [5] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, et O. Zhou, *Work functions and valence band states of pristine and Cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles*, *Applied Physics Letters* 76 (2000), pp. 4007–4009.
- [6] X. Cui, M. Freitag, R. Martel, L. Brus, et P. Avouris, *Controlling Energy-Level Alignments at Carbon Nanotube/Au Contacts*, *Nano Letters* 3 (2003), pp. 783–787.
- [7] P. Liu, Q. Sun, F. Zhu, K. Liu, K. Jiang, L. Liu, Q. Li, et S. Fan, *Measuring the Work Function of Carbon Nanotubes with Thermionic Method*, *Nano Letters* 8 (2008), pp. 647–651.
- [8] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, et P. Avouris, *Controlling doping and carrier injection in carbon nanotube transistors*, *Applied Physics Letters* 80 (2002), pp. 2773–2775.

Chapitre 3

Effets de la haute-pression sur un transistor constitué d'un nanotube individuel

3.1 Résumé

Un transistor constitué d'un unique nanotube de carbone a été étudié par des mesures de transport électronique sous des pressions de gaz (Argon) allant jusqu'à 1 GPa. Le nanotube était un multi-feuillets de 4 nm de diamètre avec au moins un tube externe semiconducteur et un tube interne métallique. Notre analyse nous permet de séparer les contributions au transport électronique des deux tubes.

Nous montrons que sous pression la conductance inter-feuillet est améliorée et que les barrières de Schottky aux contacts or–nanotube diminuent d'environ 12 meV/kbar. Une discontinuité dans l'évolution de la résistance électrique du tube permet d'identifier une transition mécanique induite par la pression. Enfin, nous observons aussi avec la pression une diminution de l'hystérésis en tension de grille du dispositif.

Ces résultats appuient certains mécanismes déjà prédits et permettent de mieux comprendre l'effet des contraintes sur les propriétés électroniques des nanotubes. Ceci peut donc servir pour la conception de dispositifs électroniques ou électro-mécaniques à base de nanotubes. Enfin, la transition observée, ainsi que l'ordre de grandeur des évolutions mesurées pourraient servir à concevoir de nouveaux types de capteurs de pression ou de contraintes à base de nanotubes.

3.2 Article

High pressure effects on an ambipolar transistor made of an individual carbon nanotube

Ch. Caillier¹, A. Ayari¹, V. Gouttenoire¹, J.-M. Benoit¹, V. Jourdain², M. Picher², M. Paillet², S. Le Floch¹, J.-L. Sauvajol², and A. San Miguel^{,1}*

¹Université de Lyon, F-69000, France

and Laboratoire PMCN, CNRS, UMR 5586, Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France

²Univ Montpellier 2, CNRS UMR 5587, Lab Colloides Verres & Nanomat, 34095 Montpellier, France

*Alfonso.San.Miguel@univ-lyon1.fr

Submitted to Nano Letters 15-Oct-2009

Abstract. A transistor based on an individual carbon nanotube is studied by transport measurements under gas pressure (Ar) up to 1 GPa. The nanotube is a 4 nm diameter multi-walled nanotube having at least an external semiconductor tube and an inner metallic tube. Our analysis allows separating the electronic transport contributions of the two tubes. We show that through pressure application, the intertube conductance is enhanced and that the Schottky barriers of the gold-nanotube contacts are reduced at a rate of ~ 12 meV/kbar. A discontinuity in the electrical resistance of the tube allows identifying a pressure induced mechanical transition. Finally we also find that pressure application leads to a decrease of the gate hysteresis of the device. These results can be used to support some theoretical predictions and rise prospects in the development of nanotube based devices and sensors.

During the last decade, many efforts have been devoted to integrate carbon nanotubes (CNT) in nano electronic applications. This means not only using nanotubes in networks, mats, or composite material, but also using individual nanotubes themselves. Indeed, beyond their nanoscale size and their huge capacity to transport current¹, the particularity of CNTs compared to other bulk material is that they can be seen as building blocks of more complex structures, each individual tube having a precise function in the system. For example, a metallic tube can become a quantum wire², while a semiconductor can act as

a field effect transistor^{3,4} if gated – for example by a metallic tube⁵. This gives rise to many outlooks in nanotube based logic circuits^{6,7}.

Additionally, many interesting nanotube based electromechanical devices stem from their outstanding mechanical properties⁸⁻¹⁰ – among which a high resilience, a high young modulus, and their ability to be bent – combined with the induced ability to vibrate¹¹⁻¹³ and the strain dependence of the electronic properties^{14,15}. In carbon nanotube based devices, a single nanotube can even have several functions at the same time; for example a radio based on one single nanotube serving as antenna, tunable band-pass filter, amplifier, and demodulator was reported¹⁶. Nanotubes can also be at the basis of new carbon-carbon nanocomposites combining their electrical conductance with outstanding mechanical behavior¹⁷.

The study of carbon nanotubes response to hydrostatic pressure constitutes a privileged means for exploring both their mechanical behavior and their thermodynamic stability. Despite the existence of at least two different pressure induced transitions involving the nanotube cross section^{18,19}, CNTs can resist reversibly to compressions up to pressures as high as 40 GPa^{20,18}. Theoretically, the electronic properties of carbon nanotubes under high pressure have been studied both in the linear regime^{21,22} and through the pressure induced cross section transitions²³⁻²⁷. In the linear regime, the gap is predicted to increase or decrease with pressure, depending on the chirality. Upon the pressure induced flattening of the nanotube cross section, a metal to semiconductor transition is expected. These pressure induced evolution of the electronic properties have been probed by photoluminescence on individualized nanotubes²⁸, and by transport measurements on nanotube networks²⁹. In the former work, the author measured the gap evolution with pressure of individualized nanotubes. The experimental results were similar to predictions of Ref. 21 but they were globally downshifted with respect to the predicted values, which was attributed to a surfactant and/or a pressure transmitting medium effect^{30,31,18}. In the second work, the luttinger liquid behavior was confirmed, and the associated characteristic parameter evolved with pressure because of the increase of the number of conducting channels. Despite these encouraging results, the study of bulk nanotubes – which includes a distribution of diameters and chiralities – is limiting because only mean effects can be probed. Hence it is not easy to characterize the predicted dependences as a function of the chirality, as for the electronic gap for instance. In addition the intertube contacts may have a main role in the pressure evolution of the system.

To overcome the above described restrictions, the ideal case is to study the pressure evolution of the electronic properties on one individual nanotube, without any surfactant, in an inert pressure transmitting medium. Here we describe a setup to achieve such an experiment and the obtained results on an ambipolar transistor made of one individual contacted nanotube.

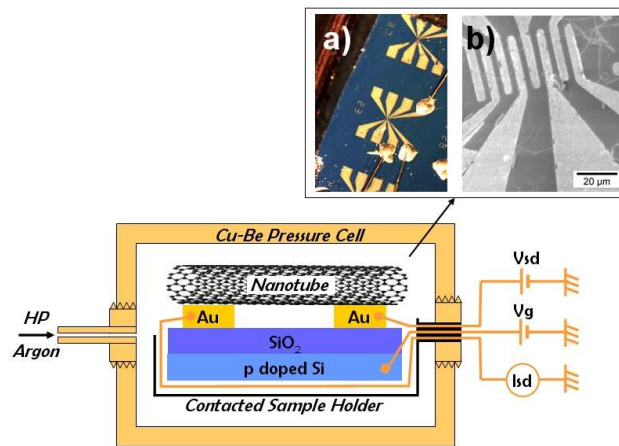


Figure 1. Bottom-left: scheme of the experimental setup to measure the transport properties of an individual carbon nanotube under high gas pressure (see text for details). Top-right: a) Optical image of the contacted gold electrodes pattern b) Scanning electron microscopy of the central part of a gold electrodes pattern with nanotubes grown on top.

A scheme of the experimental setup is shown on Fig. 1. In this setup, we can carry out transport measurements on an individual nanotube under pressure ranging from 0 to 1 GPa (10 kbar). The substrate for the device fabrication was a p⁺⁺ doped silicon wafer, with a thermally grown silicon oxide layer of 300 nm. Gold electrodes were deposited by photolithography (Fig. 1, inset a). The gold patterns were 300 nm thick and contained eight electrodes of 3 μm width separated by 1 μm . Carbon nanotubes were then grown directly on this substrate by CVD, with nickel particles as catalysts. A scanning electron microscopy (SEM) image shows the typical result (Fig. 1, inset b). However, no SEM was done on the present sample to avoid contamination. Instead, the presence of a nanotube was checked on a probe station. Once the presence of a contacted nanotube was evidenced by its transport properties, the chip was fixed to the sample holder of the pressure chamber. Electrical contacts were made by gold wires and conductive epoxy polymerized at 120 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. 1, inset a). The nanotube was thus contacted in a transistor geometry with two contacts on the electrodes where the nanotube lied for the source-drain voltage (V_{sd}), and one contact on the p⁺⁺ doped silicon substrate to apply a gate voltage (V_g).

The pressure was applied by an automatized three stage gaz compressor Unipress GCA-10, with argon as pressure transmitting medium. The sample holder was introduced inside a Cu-Be cylindrical pressure cell, connected to the gas compressor by a capillary at one of its extremities, and having electrical feedthroughs at the other extremity. The pressure was measured up to 9.8 kbar by a manganin pressure gauge with a precision of about 50 bars. The experiment was done at ambient temperature.

The transport measurements were carried out through an automated computer program, with a National Instruments DAQmx 6211 to apply voltages with a precision of 0.5 mV and to read the value

of the current (I_{sd}) flowing through the tube. This current value was given by a transimpedance amplifier Keithley 427. For the present sample, the current I_{sd} was proportional to the source-drain voltage V_{sd} for all the gate voltages V_g . Therefore the interesting results were the I_{sd} - V_g characteristics for a given V_{sd} .

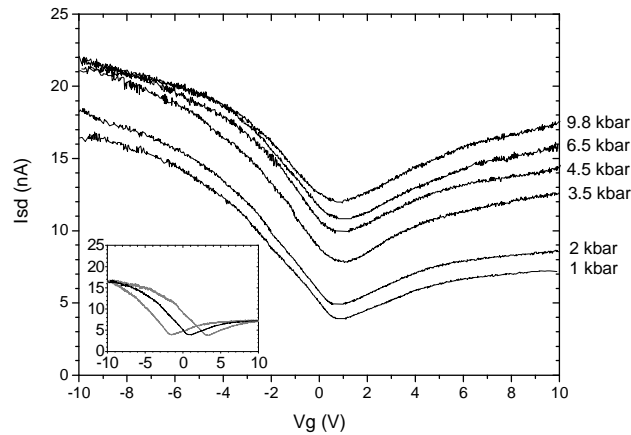


Figure 2. Current vs gate voltage characteristic of the measured nanotube at different pressures. The applied source-drain voltage is 10 mV. The curves are the means on V_g of the two hysteresis branches. As an example, the original curve at 1 kbar showing the two hysteresis branches is plotted in gray in the inset. The mean on V_g of the two curves is plotted in black in the inset.

The experimental results are shown in Fig. 2, where the curves are the averages on V_g of the two hysteresis branches (on increasing and decreasing V_g). We observe an ambipolar transistor characteristic with a current that is non zero in the middle of the gap. The curves are given for pressure from 1 kbar to the maximum pressure of 9.8 kbar.

The first remarkable effect of pressure is a sudden drop of the global conductance in the first stages of compression (not shown in Fig. 2). The total I_{sd} current signal was decreased by a factor 4 through two steps at approximately 0.6 and 0.8 kbar. This effect was partially reversible on pressure release. We checked whether this current drop could be associated to a rise of the contact resistance. This clearly was not compatible with the obtained $I_{sd}(V_g)$ curves, as it led to a non constant factor over the V_g range. Indeed, an increase of the contact resistance preferentially diminishes the high current (i.e. low tube resistance). Instead, we expect that the observed behavior at pressures below 1 kbar is due to a charge trapping along the tube because of an interaction with the environment that arises suddenly with pressure. This change of environment could be attributed to the transition from a suspended tube to a deposited tube, or the condensation of argon between the tube and the substrate due to capillary forces.

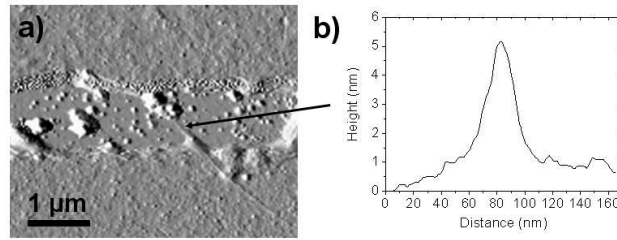


Figure 3. Atomic Force Microscopy measurements done on the studied sample after the pressure experiment. a) Image of the nanotube crossing the inter-electrode gap. No other nanotubes were observed crossing the gap elsewhere. Some dusts, probably some of the catalyst particles, are visible inside the gap. b) Profile across the nanotube in the middle of the inter-electrode gap. From this profile the diameter of the nanotube is estimated to about 4 nm.

Contrarily to these first low pressure effects, the evolution of the $I_{sd}(V_g)$ curve is monotonous from 1 to 9.8 kbar. In this regime, the $I_{sd}-V_g$ characteristics are strongly affected by pressure through a global increase of current and a symmetrization of the curves. In order to quantify and understand this evolution, we must consider the nature of the tube that is measured. By atomic force microscopy (Fig. 3), carried out after the pressure experiment, the nanotube diameter was estimated to ~ 4 nm. From this diameter we conclude that the gap of the tube is either around 220 meV if it is a semiconductor (estimated from tight-binding calculations³²), either less than 2.5 meV if it is metallic, because of curvature effects³³. Since 2.5 meV is small compared to $kT = 25$ meV, the metallic hypothesis cannot explain the strong variation of current with V_g observed in Fig. 2. On the other hand, the curves are compatible with a gap of about 220 meV if we assume the presence of an inner metallic tube to account for the non zero current for $V_g = 0$ V. The nanotube is thus at least double walled, which in fact seems to be the most expected for a 4 nm diameter nanotube³⁴. Furthermore, in this side-contacted geometry, possible inner shells would not take a major part in the electronic transport because of the intershell resistance³⁵. This also supports the fact the metallic tube should be inside the semiconductor. In fact, if this was not the case almost all the current would flow through the metallic tube – which contact resistance is smaller – and the $I_{sd}-V_g$ curves would be flatter.

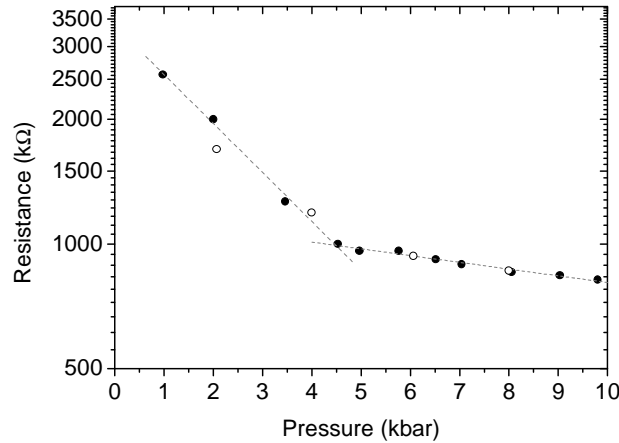


Figure 4. Pressure evolution of the resistance at the minimum current of the curves of Fig. 2. This represents the resistance of the inner metallic nanotube. The filled symbols are for increasing pressures, whereas the open symbols are for decompression.

With this assumption we can first study the current flowing through the metallic nanotube at different pressures, which corresponds to the minimum of the curves in Fig. 2. We plot in Fig. 4 the resulting resistance versus the applied pressure. We observe a strong non linear decrease of the resistance, which reach a value more than three times smaller at 9.8 kbar than at 1 kbar. The decrease is divided in two regimes: from 1 kbar to 4.5 kbar, the decrease is exponential, as shown by the straight line in the semi-log plot; from 4.5 to 10 kbar, the coefficient of the exponential decay is much lower, inducing an almost linear decrease.

From other experiments on metallic nanotubes which will be published elsewhere, we know that the resistance decrease due to the contact resistance is much smaller than the one here observed. The intrinsic resistance of the inner tube is neither involved, as we may rather expect its increase because of the increasing interaction with the incommensurate potential of the outer tube. In fact, an exponential behavior is compatible with a tunnel barrier, which width linearly decreases with pressure. The intershell resistance may have this behavior since the intershell transmission is tunnel type³⁵. For comparison, it is also the case for the resistivity along the graphite c-axis, but the decrease is only -25% at 10 kbar³⁶. In our case, a comparable slope is observed above 4.5 kbar, but the dependence is much stronger at lower pressures. This can be accounted for if the original intershell distance is more than the equilibrium one. In such case, the intershell approximation is first favored by the Van der Waals attraction, and thus the intershell distance decreases rapidly, as well as the intershell resistance; but when the intershell distance reaches the equilibrium distance, the decrease is slower and comparable to the case of graphite. Such a two steps process is also supported by the recently reported pressure

evolution of the G Raman band evolution on a double walled nanotube with a large intershell distance^{37,38}.

Let us here consider the pressure induced mechanical transitions expected for a carbon nanotube of this diameter. Calculations^{19,39,40} and experiments^{18,41} converge to a scenario in which carbon nanotubes follow two consecutive transitions under hydrostatic compression. The first one corresponds to a modification of the carbon nanotube cross-section from circular to oval (which will be called in the following “ovalization”). The second one corresponds to the approximation of the carbon walls which can lead to a peanut-like cross-section. This second transition will be called “collapse” in the following, as it implies a discontinuity in the flattening process. Both transitions take place at pressures that strongly depend on the nanotube diameter. The ovalization critical pressure is predicted to follow a $1/d^3$ law, where d is the diameter of the tube, while the literature is contradictory on whether the collapse should happen simultaneously, at higher pressure, or not at all. According to latest calculations on individual single-walled nanotubes by Hasegawa and Nishidate¹⁹, a discontinuity in the flattening process (collapse) is obtained for nanotubes with diameters above 2.5 nm at a critical pressure that also follows a $1/d^3$ law, but at higher pressures. Once the collapse critical pressure has been reached, the nanotube then remains collapsed on pressure release down to almost ambient pressure.

Both transitions were actually observed in bundled nanotubes of 1.35 nm diameter at 2.3 GPa and 14 GPa, respectively¹⁸. From these experimental results and the $1/d^3$ law, we derive the 4 nm tube ovalization and collapse pressure values of ~0.8 kbar and 5.4 kbar, respectively⁴²⁻⁴⁶. Therefore, at 4.5 kbar the outer tube, which alone would be about to collapse, is supported by the inner tube (as previously reported⁴³⁻⁴⁵). Independently of the exact pressure evolution of the nanotube cross-section, this mechanical instability can explain why we suddenly obtain a resistance pressure slope that is consistent with an intershell interaction similar to the case of graphite. Finally, we conclude that the observed transition takes place within the flattening process of the tube, close to the collapse pressure of the outer tube.

This result shows that we can detect the cross-section transition of the outer tube by measuring the current of the inner tube. However, further investigations are needed to precisely link this transition both to the collapse process and the tube diameters. It also shows that we can use pressure to tune the current flowing in the inner shell of a double walled nanotube. Considered its huge sensitivity, this effect may be interesting for pressure sensing applications, though it may depend on the nanotube diameters.

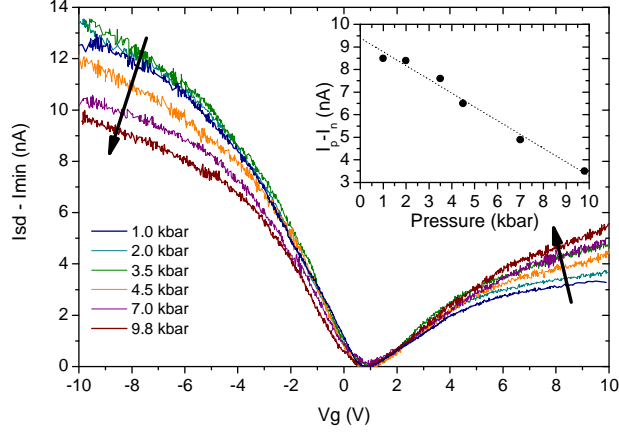


Figure 5. Pressure evolution of the current plotted in Fig. 2 minus the minimum of each curve. We then obtain the current flowing through the outer semiconducting nanotube. The arrows indicate the global evolution of the curves with increasing pressure. Inset: pressure evolution of the difference between the p type current (I_p obtained at $V_g = -8$ V) and the n type current (I_n obtained at $V_g = +10$ V). The minima of the curves being at $V_g = +1$ V, this quantifies if the transistor is rather p type ($I_p - I_n > 0$) or n type ($I_p - I_n < 0$). The dotted line is a linear fit, indicating a mean decrease of $-0.6 \text{ nA.kbar}^{-1}$.

Now, in order to study the pressure evolution of the outer semiconducting shell alone, we can plot again the $I_{sd} - V_g$ curves, having subtracted the metallic component. This is done in Fig. 5, where we clearly see that the effect of pressure is to reduce the p conduction channel and enhance the n channel. This effect is quantified in the inset of Fig. 5, where the difference between the p type current and the n type current decreases from 8.5 nA to 3.5 nA with a slope of -0.6 nA/kbar . The characteristic of the transistor thus evolves from rather p type to a more ambipolar type.

An opposite change of mobility for electrons and holes seems to be excluded since it has been predicted – for zig-zag tubes – that the strain behavior of their effective mass should be similar⁴⁷. An improvement of the physical contact with pressure – as described in Ref. 48 – is neither expected since it should enhance both n and p channels. We can instead suggest an evolution of the height of the Schottky barrier that is present between the nanotube and the gold contacts^{49,50}. An increase of the Schottky barrier will enhance the p channel (hole current), whereas a decrease will enhance the n channel (electron current). Therefore these results prove the lowering of the Schottky barrier.

At ambient pressure, the Schottky barrier at the gold-nanotube interface can be estimated to 300 ± 100 meV from the difference of work functions between gold (5.1 eV) and nanotubes (4.8 ± 0.1 eV)⁵¹⁻⁵³. Then, if we extrapolate the decrease obtained in the inset of Fig. 5, we obtain a perfect ambipolar

characteristic ($I_p = I_n$) at 15.4 kbar. At this point, the Schottky barrier is half the energy band gap of the nanotube, which itself is 220 meV, plus or minus 60 meV for its possible pressure evolution²¹. We would thus obtain a Schottky barrier of 110 ± 30 meV at 15.4 kbar. With this extrapolation, we can deduce^{54,55} the Schottky barrier pressure derivative in our pressure range: $d\phi/dP = -12 \pm 8$ meV/kbar.

Such a stress dependence of the Schottky barrier has already been reported in other materials, especially in silicon nanowires as an explanation for their piezo-resistive effect⁵⁶. In fact, it has been predicted that the Shottky barrier at the gold-nanotube contact should decrease with pressure⁵⁷. The invoked mechanism is a hybridizing of the electronic states of gold and nanotube, resulting in an equalizing of the local work functions at the contacts. Our results thus support these calculations.

More generally, this behavior shows that a pressure of 1 GPa can strongly change the characteristic of a transistor made of one individual nanotube. This can be of real interest for applications even at ambient pressure because 1 GPa is much less than the pressure that is predicted to be induced by Van der Waals interactions at an intertube cross junction⁵⁸. Therefore, this kind of effect may take place in some devices and alter the transistor type, especially when a nanotube transistor is almost ambipolar, ie made with a small gap semiconducting nanotube.

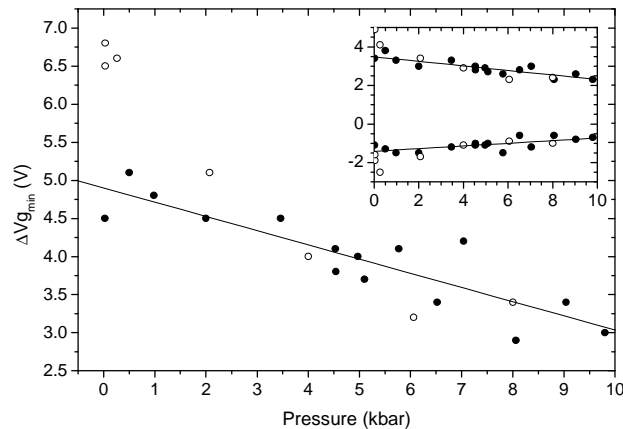


Figure 6. Pressure evolution of the hysteresis (see inset of Fig. 2), measured as the difference between the gate voltages that correspond to the minimum of each branch of the hysteresis. The positions of the minima (V) are shown in the inset. The filled symbols are for compression, the open symbols are for the decompression. The straight line is a linear fit of the compression values.

Now let us consider, as a last point, the pressure evolution of the gate hysteresis. In Fig. 6, we quantify the hysteresis evolution by plotting the Vg distance between the minima of the two hysteresis branches versus pressure (see inset of Fig. 2). The positions of the minima themselves are plotted in the

inset of Fig. 6. We observe a decrease of the hysteresis with pressure, and its growing again on pressure release. The hysteresis effect is mainly supposed to arise from charge trapping in the surroundings of the nanotube^{60,59}. For oxidized silicon substrates, as in our case, the formation of silanol groups on the surface through hydroxylation ($\text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si-O-H} + \text{Si-O-H}$) has been proposed as a source of protons and electrons screening the gate voltage⁵⁹. If the silanol hypothesis proves to be right, we might expect the pressure to reverse the equilibrium of the hydroxylation reaction, as observed on a silica surface with temperature⁶¹, and between silica particles under pressure⁶². The pressure effect will indeed tend to restore a clean silica surface (even if wet) and thus reduce the hysteresis. Remaining adsorbed water can then explain the reversibility on pressure release.

In summary, we have probed the pressure effects on an ambipolar transistor made of one individual carbon nanotube that proved to be at least double walled, with a semiconductive outer shell and a metallic inner shell. To our knowledge, this is the first time an individual contacted nanotube is probed under high hydrostatic pressure. The observed effects of pressure are 1) a strong increase of the current coming from the inner metallic tube, with a change of slope associated to the cross-section transition of the outer tube; 2) a symetrization of the I-Vg curve, attributed to a local equalizing of the work functions of gold and the nanotube at the contact; 3) a decrease of the gate hysteresis. All these effects are almost fully reversible, and we suggest that they can be used to design sensitive pressure sensors based on one individual nanotube. In particular, the possibility of using the tube cross-section transition to develop pressure sensors is now experimentally proven, even though not yet as expected²³. We also evidence that pressure can have a strong effect on the transistor type, which may be taken into account even for ambient pressure devices because of the Van der Waals induced pressure at the contacts. Finally, we propose a scenario for the pressure induced hysteresis decrease that may confirm the role of silanol groups in the hysteresis. These results confirm the interest of transport and pressure experiments on only one individual nanotube. Further experiments are now necessary to obtain the chirality dependence of their electronic properties.

Acknowledgment. The authors thank the French National Research Agency (ANR) for its financial support through the grant ANR-06-NANO-012-01. They also thank the Lyon Institute of Nanotechnology (INL) where the photo-lithography was done, and L. Konczewicz for discussions about the pressure setup.

References

- (1) Yao, Z.; Kane, C. L.; Dekker, C. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2941.
- (2) Tans, S. J.; Devoret, M. H.; Thess, A.; Smalley, R. E.; Geerligs, L. J.; Dekker, C. *Nature* **1997**, *386*, 474-477.
- (3) Tans, S. J.; Verschueren, A. R. M.; Dekker, C. *Nature* **1998**, *393*, 49-52.
- (4) Martel, R.; Schmidt, T.; Shea, H. R.; Hertel, T.; Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 2447-2449.
- (5) Lee, D. S.; Svensson, J.; Lee, S. W.; Park, Y. W.; Campbell, E. E. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2006**, *6*, 1325-1330.
- (6) Derycke, V.; Martel, R.; Appenzeller, J.; Avouris, P. *Nano Letters* **2001**, *1*, 453-456.
- (7) Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C. *Science* **2001**, *294*, 1317-1320.
- (8) Treacy, M. M. J.; Ebbesen, T. W.; Gibson, J. M. *Nature* **1996**, *381*, 678-680.
- (9) Wong, E. W.; Sheehan, P. E.; Lieber, C. M. *Science* **1997**, *277*, 1971-1975.
- (10) Iijima, S.; Brabec, C.; Maiti, A.; Bernholc, J. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 2089-2092.
- (11) Purcell, S. T.; Vincent, P.; Journet, C.; Binh, V. T. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 276103.
- (12) Sazonova, V.; Yaish, Y.; Ustunel, H.; Roundy, D.; Arias, T. A.; McEuen, P. L. *Nature* **2004**, *431*, 284-287.
- (13) Chiu, H.; Hung, P.; Postma, H. W. C.; Bockrath, M. *Nano Letters* **2008**, *8*, 4342-4346.
- (14) Stampfer, C.; Helbling, T.; Oberfell, D.; Schoberle, B.; Tripp, M.; Jungen, A.; Roth, S.; Bright, V.; Hierold, C. *Nano Letters* **2006**, *6*, 233-237.
- (15) Yang, L.; Anantram, M. P.; Han, J.; Lu, J. P. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 13874.
- (16) Jensen, K.; Weldon, J.; Garcia, H.; Zettl, A. *Nano Letters* **2007**, *7*, 3508-3511.
- (17) Merlen, A.; Toulemonde, P.; Le Floch, S.; Montagnac, G.; Hammouda, T.; Marty, O.; San Miguel, A. *Carbon* **2009**, *47*, 1643-1651.
- (18) Caillier, C.; Machon, D.; San-Miguel, A.; Arenal, R.; Montagnac, G.; Cardon, H.; Kalbac, M.; Zukalova, M.; Kavan, L. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 125418-9.
- (19) Hasegawa, M.; Nishidate, K. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 115401.
- (20) Merlen, A.; Bendiab, N.; Toulemonde, P.; Aouizerat, A.; San Miguel, A.; Sauvajol, J.; Montagnac, G.; Cardon, H.; Petit, P. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 35409.
- (21) Capaz, R. B.; Spataru, C. D.; Tangney, P.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *phys. stat. sol. (b)* **2004**, *241*, 3352.
- (22) Xie, Y.; Luo, Y.; Liu, S. *Acta Physica Sinica* **2008**, *57*, 4364-4370.
- (23) Wu, J.; Zang, J.; Larade, B.; Guo, H.; Gong, X. G.; Liu, F. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 153406.
- (24) Lu, J.; Wu, J.; Duan, W.; Liu, F.; Zhu, B.; Gu, B. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 156601.

- (25) Lammert, P. E.; Zhang, P.; Crespi, V. H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 2453.
- (26) Gülseren, O.; Yildirim, T.; Ciraci, S.; Kılıç, Ç. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 155410.
- (27) Heyd, R.; Charlier, A.; McRae, E. *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 6820.
- (28) Deacon, R. S.; Chuang, K.; Doig, J.; Mortimer, I. B.; Nicholas, R. J. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 201402-4.
- (29) Monteverde, M.; Núñez-Regueiro, M. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94*, 235501.
- (30) In fact the mechanical response of carbon nanotubes can be strongly affected by the type of pressure transmitting medium, as shown by Ref. 18 and 31.
- (31) Merlen, A.; Toulemonde, P.; Bendiab, N.; Aouizerat, A.; Sauvajol, J.; Montagnac, G.; Cardon, H.; Petit, P.; San Miguel, A. *phys. stat. sol. (b)* **2006**, *243*, 690.
- (32) Saito, R.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Physical properties of carbon nanotubes*; Imperial College Press, 1998.
- (33) Kane, C. L.; Mele, E. J. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1932.
- (34) Yamada, T.; Namai, T.; Hata, K.; Futaba, D. N.; Mizuno, K.; Fan, J.; Yudasaka, M.; Yumura, M.; Iijima, S. *Nat Nano* **2006**, *1*, 131-136.
- (35) Bourlon, B.; Miko, C.; Forró, L.; Glattli, D. C.; Bachtold, A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 176806.
- (36) Uher, C.; Hockey, R. L.; Ben-Jacob, E. *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 4483.
- (37) Christofilos, D.; Arvanitidis, J.; Kourouklis, G. A.; Ves, S.; Takenobu, T.; Iwasa, Y.; Kataura, H. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 113402-4.
- (38) Arvanitidis, J.; Christofilos, D.; Kourouklis, G. A.; Ves, S.; Takenobud, T.; Iwasad, Y.; Kataura, H. *High Pressure Research (to be published)*.
- (39) Zang, J.; Treibergs, A.; Han, Y.; Liu, F. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 105501.
- (40) Chan, S.; Yim, W.; Gong, X. G.; Liu, Z. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 075404.
- (41) Yao, M.; Wang, Z.; Liu, B.; Zou, Y.; Yu, S.; Lin, W.; Hou, Y.; Pan, S.; Jin, M.; Zou, B.; Cui, T.; Zou, G.; Sundqvist, B. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 205411-9.
- (42) For a multi-walled nanotube, other factors need to be taken into account for a correct prediction of the real values of these transition pressures as: i) the mechanical support of the inner tube, which can increase the values⁴³⁻⁴⁵, ii) the effect of the substrate, which can decrease the values⁴⁶.
- (43) Arvanitidis, J.; Christofilos, D.; Papagelis, K.; Andrikopoulos, K. S.; Takenobu, T.; Iwasa, Y.; Kataura, H.; Ves, S.; Kourouklis, G. A. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 125404.
- (44) Gadagkar, V.; Saha, S.; Muthu, D.; Maiti, P. K.; Lansac, Y.; Jagota, A.; Moravsky, A.; Loutfy, R.; Sood, A. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, *7*, 1753-1759.
- (45) Souza Filho, A. G.; Aguiar, A. L.; Barros, E. B.; Freire, P. T. C.; Mendes Filho, J.; Machon, D.; Caillier, C.; Kim, Y. A.; Endo, M.; San-Miguel, A. *To be published*.
- (46) Hertel, T.; Walkup, R. E.; Avouris, P. *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 13870.
- (47) Sreekala, S.; Peng, X.; Ajayan, P. M.; Nayak, S. K. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155434-7.

- (48) Ionica, I.; Savin, I.; Van Den Daele, W.; Nguyen, T.; Mescot, X.; Cristoloveanu, S. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 012111-3.
- (49) Heinze, S.; Tersoff, J.; Martel, R.; Derycke, V.; Appenzeller, J.; Avouris, P. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 106801.
- (50) Derycke, V.; Martel, R.; Appenzeller, J.; Avouris, P. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2773-2775.
- (51) Suzuki, S.; Bower, C.; Watanabe, Y.; Zhou, O. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 4007-4009.
- (52) Cui, X.; Freitag, M.; Martel, R.; Brus, L.; Avouris, P. *Nano Letters* **2003**, *3*, 783-787.
- (53) Liu, P.; Sun, Q.; Zhu, F.; Liu, K.; Jiang, K.; Liu, L.; Li, Q.; Fan, S. *Nano Letters* **2008**, *8*, 647-651.
- (54) In fact, to be able to extrapolate, we need a linear relationship between the Schottky barrier and Ip-In. Calculations based on the following reference, as well as the linear dependence in the inset of Fig. 5, provide strong evidence of this linear relationship.
- (55) Jimenez, D.; Cartoixa, X.; Miranda, E.; Sune, J.; Chaves, F. A.; Roche, S. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 25201-25201.
- (56) Rowe, A. C. H. *Nature Nanotech* **2008**, *3*, 311-312.
- (57) Park, N.; Kang, D.; Hong, S.; Han, S. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 013112-3.
- (58) Vitali, L.; Burghard, M.; Wahl, P.; Schneider, M. A.; Kern, K. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 086804-4.
- (59) Lee, J. S.; Ryu, S.; Yoo, K.; Choi, I. S.; Yun, W. S.; Kim, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111*, 12504-12507.
- (60) Rinkiö, M.; Johansson, A.; Paraoanu, G. S.; Törmä, P. *Nano Letters* **2009**, *9*, 643-647.
- (61) Sneh, O.; George, S. M. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 4639-4647.
- (62) Costa, T. *Journal of Non Crystalline Solids* **1997**, *220*, 195-201.

Chapitre 4

Contact Or–nanotubes : un nouveau capteur de pression à grande sensibilité

4.1 Résumé

Nous présentons les résultats de mesures de transport électronique sur des nanotubes métalliques individuels contactés par des électrodes en or et soumis à des hautes pressions. Nous montrons que pour tous les tubes étudiés, la résistance décroît linéairement d'environ 1.6 %/k-bar, ce qui est un ordre de grandeur au-dessus des jauges de hautes-pressions standardes à base de manganine.

Cet effet est attribué à la décroissance de la résistance de contact, conséquence du rapprochement du tube et de l'électrode en or avec la pression. Nous modélisons la résistance de contact par une barrière de potentiel rectangulaire, dont la largeur est la distance entre l'or et le nanotube, et dont la hauteur est le travail de sortie de l'or. Ce modèle simple, combiné à l'évolution de la distance nanotube–or sous pression permet de reproduire fidèlement le comportement observé.

Cette évolution est identique pour tous les nanotubes métalliques étudiés, et les deux milieux transmetteurs de pression utilisés (argon et hélium). En particulier, dans la précision de nos mesures, il n'y a pas de dépendance avec la chiralité ou le diamètre des tubes. Ceci est très intéressant en vue de la réalisation de capteurs de pression. En effet, outre la grande sensibilité de l'effet observé, un tel capteur pourrait être utilisé sans qu'il y ait besoin caractériser le tube employé, ni de calibrer son évolution sous pression. Ainsi, les nanotubes métalliques peuvent servir de capteurs de pression nanoscopiques très simples et très sensibles.

4.2 Article

Gold contact to individual metallic nanotube as a new sensitive pressure sensor

Ch. Caillier,¹ A. Ayari,¹ V. Gouttenoire,¹ A. San Miguel,¹ V. Jourdain,² M. Picher,² and J.-L. Sauvajol²

¹*Université de Lyon, F-69000, France*

and LPMCN, CNRS, UMR 5586, Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne

²*Univ Montpellier 2, CNRS UMR 5587, Lab Colloïdes Verres & Nanomat, 34095 Montpellier, France*

(Dated: 2 November 2009)

Electronic transport measurements under high-pressure were carried out on gold contacted individual metallic carbon nanotubes. We show a linear decrease of the resistance of 1.6 %/kbar, which is an order of magnitude higher than standard manganin pressure gauges for high-pressure. The observed behavior is attributed to the decrease of the contact resistance as the tube approaches the gold electrode. This evolution is identical for the five studied metallic nanotubes and does not depend on the pressure transmitting medium. In particular, there is no chirality nor diameter dependence, which can give rise to very simple and sensitive pressure gauges.

Carbon nanotubes have raised a lot of interest for their mechanical¹⁻³ and electronic⁴⁻⁷ properties, which can be combined in electromechanical sensors⁸⁻¹⁰ or actuators.¹¹ In particular, they show very sensitive piezoresistive effects, which origin can be attributed either to contacts¹² or to an intrinsic evolution.^{13,14} In this latter case, a dependence on the chirality is predicted¹⁴ and observed.¹³ In the high pressure domain, different sensors have been designed experimentally⁹ or theoretically.¹⁵ For example, a pressure sensor was built by depositing a nanotube on a flexible membrane.⁹ The differential pressure across the membrane was then measured through the change of the nanotube conductivity. Another pressure sensor was also theoretically designed on the base of the diameter dependant pressure collapse of the nanotube cross-section.¹⁵

When based on the intrinsic evolution of the tube, e.g. change of the gap, the pres-

sure dependence will depend on the tube chirality or at least on its diameter.^{15,16} This is interesting for tuning the device properties, but it relies on the possibility to choose among the nanotube chiralities or diameters. Unfortunately, this is not yet possible, despite the important progress that have been made in separating different types of carbon nanotubes.^{17,18} Here we show that using metallic nanotubes deposited on gold contacts, for which the contact resistance is well above the intrinsic resistance, we can obtain a sensitive and general evolution that does not depend on the nanotube initial resistance.

The experimental setup is sketched on Fig. 1. The substrates for the devices are p++ doped silicon wafers, with a thermally grown oxide layer of 300 nm, and 300 nm thick gold electrodes deposited by photolithography. Carbon nanotubes are then grown directly on this substrate by CVD, with nickel or cobalt particles as catalyts.

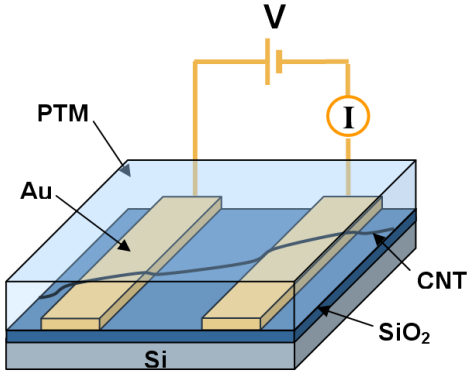


FIG. 1. Scheme of the experimental setup. Carbon nanotubes (CNT) are grown directly on top of gold electrodes which are deposited by photolithography on a oxidized silicon wafer. When a nanotube is crossing two electrodes, its resistance can be measured under pressure by I–V measurements.

Nanotubes were detected and characterized by transport measurements on a probe station. For this work, only metallic nanotubes, i.e. with no gate voltage dependence, have been selected.

Pressure is applied by a three stage gas compressor Unipress GCA–10, with argon or helium as pressure transmitting medium (PTM). The sample holder lies in a Cu–Be cylindrical cell, connected to the gas compressor by a capillary tube, and supplied with several electrical feedthroughs. The pressure is measured by a manganin pressure gauge with a precision of about 50 bars. All the experiments are done at ambient temperature.

The transport measurements are carried out through an automated computer program, with a National Instruments DAQmx 6211 to apply the voltage V on the nanotube with a precision of 0.5 mV and to read the value of the current I flowing

through the tube. This current value is given by a transimpedance amplifier Keithley 427. Further details on the experimental procedure can be found in Ref. 19.

Nine pressure experiments were carried out

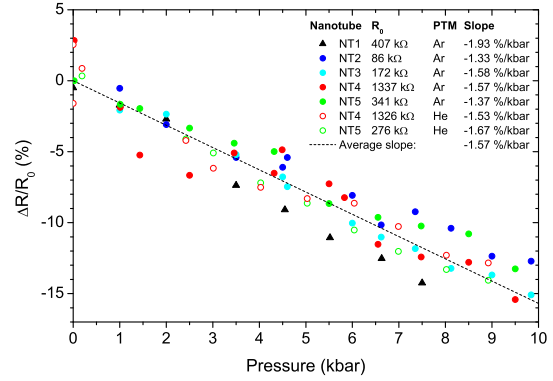


FIG. 2. Relative change of the nanotube resistances with pressure. The parameters of the pressure experiments are detailed in inset : nanotube label, resistance at ambient pressure, pressure transmitting medium, and calculated pressure slope for the relative change of resistance. The dotted line is the average slope of -1.6 %/kbar.

on five different nanotubes having different initial total resistances (tube and contact). One nanotube has been measured three times in the same conditions, while two others were measured both in argon and helium as pressure transmitting medium. At each pressure step, the resistance is measured by the linear dependence of the current on the bias voltage, avoiding errors due to offset voltages or currents.

The initial measured resistance at atmospheric pressure depended on the considered nanotube with values ranging from 86 k Ω to 1.3 M Ω . For a same tube, this value was observed to change after a pressure cycle.

For all experiments, the resistance is found to decrease linearly with pressure. The relative change of the resistance with pressure is obtained for each nanotube through a linear fit of the data and a normalization by the resistance at zero pressure. These relative changes are plotted versus the pressure in Fig. 2. Remarkably, all the experimental data fall on the same linear decrease, within experimental error (individual coefficients are listed in inset). The mean value of the decrease is -1.6% /kbar.

In order to characterise the physical origin of the observed evolution, we write the total resistance of a nanotube as $R_{tot} = R_Q(1 + l/l_m) + R_C$, where R_Q is the quantum contact resistance, l is the length of the tube, l_m is the mean free path of electrons, and R_C the non quantum contact resistance. $R_{int} = R_Q(1 + l/l_m)$ can be seen as the intrinsic resistance of the tube, including the quantum contact resistance which arises from the limited conducting channel number. In nanotubes, $R_Q = 6.5\text{ k}\Omega$, while l_m has been estimated to be between 0.5 and $1\ \mu\text{m}$ at ambient conditions.^{7,20,21} The lengths of our nanotubes are typically between 1 and $10\ \mu\text{m}$, so that the intrinsic resistances can range from 13 to $140\text{ k}\Omega$.

As shown in inset of Fig. 2 and already mentioned, the initial resistances range from $86\text{ k}\Omega$ to $1.3\text{ M}\Omega$, which is well above the intrinsic resistance. The non quantum contact resistance is thus predominant in the total resistance. Moreover, the change of resistance with pressure ranges from 13 to $200\text{ k}\Omega$, which in average is also above the intrinsic resistance of the nanotube. This means that the observed evolution

should dominantly find its origin in the non quantum contact resistance.

In a first approximation, it is possible to model the non quantum contact resistance by a rectangular tunnel barrier, which width is the distance d between the tube and the gold contact, and having as height the mean work function W at the gold-nanotube contact. Actually, a trapezoidal shape barrier taking into account the different work functions of gold and nanotubes would lead to the same results in the following because of their small difference.

The work function of gold is

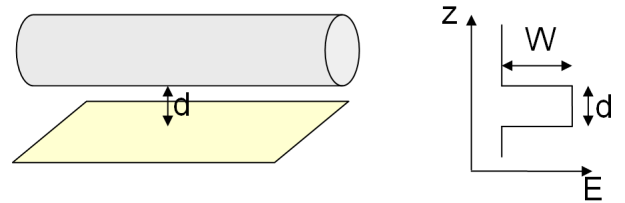


FIG. 3. Scheme of the rectangular tunnel barrier accounting for the non quantum contact resistance. The width of the barrier is the distance between the gold contact and the nanotube; the height is equal to the mean work function of gold and nanotubes (see text for details)

$W_{Au} = 5.1\text{ eV}$ while the one of nanotubes is estimated to $W_{NT} = 4.8\text{ eV}$.²²⁻²⁴ Therefore, the barrier height can be estimated to mean value of $W = 4.95\text{ eV}$. The distance d and its evolution with pressure has been estimated for nanotubes buried in gold. For the deposited case, only the ambient pressure distance d_0 could be found in the literature, but we suggest that the evolution rate should resemble to the one of c -axis in graphite. We can thus write $d = d_0(1 + \alpha P)$, where $d_0 = 2.9\ \text{\AA}$ is the predicted equilibrium distance at ambient

pressure²⁵ and $\alpha = 0.0025 \text{ kbar}^{-1}$ is its pressure coefficient.²⁶

With these assumptions we obtain the scaling of the tunnel resistance: $R_T \propto e^{2kd}$, where $k = \frac{\sqrt{2m_e W}}{\hbar}$, m_e being the mass of an electron and \hbar Planck's constant. Given the values of k , d_0 , and the studied pressure range, this exponential behaviour can be linearized to $\frac{\Delta R_T}{R_T} = 2kd_0\alpha P$. We obtain a pressure coefficient for the tunnel resistance that is $2kd_0\alpha = -0.017 \text{ kbar}^{-1}$. For the buried case,²⁷ $d_0 = 2.78 \text{ \AA}$ and $\alpha = -0.00265 \text{ kbar}^{-1}$, which also gives a pressure coefficient of -0.017 kbar^{-1} . Both these values are in excellent agreement with our experimental results of -0.016 kbar^{-1} .

Therefore, the observed evolution is well explained by a tunnel barrier ($R_C = R_T$). Moreover, this behaviour may be extended to all gold to metallic nanotube contacts, especially the buried case. However, one can expect this evolution to be less pronounced when the total resistance is closer to the intrinsic resistance; and this is the case when the nanotube is buried.

This general evolution is very interesting if we think in terms of pressure sensing devices. It means that whatever the chirality of the tube and the quality of the contact, the behaviour will be as expected provided the nanotube is metallic and the contact resistance is high enough. The separation of metallic from semiconducting tubes is readily possible,¹⁸ and high resistance contacts are easier to produce, especially when the nanotubes are deposited on top of the contacts. Therefore, such a device would be easy to produce. The use of other metals for the contact is possible, but the pressure

coefficient will be different, depending on the rate at which the nanotubes get closer to the contact with pressure. Among gold, platinum, and palladium, gold should be the most sensitive material, as its confinement potential is predicted to be the shallowest.²⁵ Another interesting feature is the pressure coefficient of -0.016 kbar^{-1} , which is almost one order of magnitude higher than the coefficient of the manganin pressure gauge ($+0.00234 \text{ kbar}^{-1}$) used for experiments in the high-pressure domain.

However, there are two main issues that need to be addressed. The first one is the precision of the device. If used as previously, the precision would be $\pm 1.2 \text{ kbar}$, which is much too high, compared to the measured pressures. The second issue is the fact that the evolution should change when the contact resistance become of the order of magnitude of the intrinsic resistance. Therefore, a compromise should be found between a high resistance (favouring the pressure range) and a low resistance (favouring the precision). The precision may also be improved by an optimized geometry that prevents from environmental noise (charge transfer, electromagnetic fields).

To summarize, we measured a general behaviour for the contact resistance between metallic nanotubes and gold contacts. It is well explained by a rectangular tunnel barrier, which height is the work function of gold and width is the distance between the nanotube and the contact. This effect can be used to design pressure gauges that are easy to build and sensitive, although the precision should be increased. It is worth noting that the pressure coefficient depends neither on

the chirality or the diameter of the nanotube nor on the pressure transmitting medium (at least for the two inert gases that we probed). This can greatly simplify the fabrication process of such a sensor, as well as its calibration. Other contacting metals could be used to obtain different pressure coefficients, but gold should be the most sensitive among gold, platinum, and palladium.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the French National Research Agency (ANR) for its financial support through the grant ANR-06-NANO-012-01.

REFERENCES

- ¹M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, "Exceptionally high young's modulus observed for individual carbon nanotubes," *Nature* **381**, 678–680 (1996).
- ²Eric W. Wong, Paul E. Sheehan, and Charles M. Lieber, "Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes," *Science* **277**, 1971–1975 (Sep. 1997).
- ³Sumio Iijima, Charles Brabec, Amitesh Maiti, and Jerzy Bernholc, "Structural flexibility of carbon nanotubes," *The Journal of Chemical Physics* **104**, 2089–2092 (Feb. 1996).
- ⁴Zhen Yao, Charles L Kane, and Cees Dekker, "High-Field electrical transport in Single-Wall carbon nanotubes," *Physical Review Letters* **84**, 2941 (2000).
- ⁵Wenjie Liang, Marc Bockrath, Dolores Bozovic, Jason H. Hafner, M. Tinkham, and Hongkun Park, "Fabry - perot interference in a nanotube electron waveguide," *Nature* **411**, 665–669 (2001), ISSN 0028-0836.
- ⁶Sander J. Tans, Michel H. Devoret, Hongjie Dai, Andreas Thess, Richard E. Smalley, L. J. Geerligs, and Cees Dekker, "Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires," *Nature* **386**, 474–477 (1997), ISSN 0028-0836.
- ⁷Ji-Yong Park, Sami Rosenblatt, Yuval Yaish, Vera Sazonova, Hande Ustunel, Stephan Braig, T. A. Arias, Piet W. Brouwer, and Paul L. McEuen, "Electron-phonon scattering in metallic Single-Walled carbon nanotubes," *Nano Letters* **4**, 517–520 (Mar. 2004).
- ⁸Neng-Kai Chang, Chi-Chung Su, and Shuo-Hung Chang, "Fabrication of single-walled carbon nanotube flexible strain sensors with high sensitivity," *Applied Physics Letters* **92**, 063501–3 (Feb. 2008).
- ⁹C Stampfer, T Helbling, D Obergfell, B Schoberle, MK Tripp, A Jungen, S Roth, VM Bright, and C Hierold, "Fabrication of single-walled carbon-nanotube-based pressure sensors," *Nano Letters* **6**, 233–237 (Feb. 2006), ISSN 1530-6984.
- ¹⁰Prasad Dharap, Zhiling Li, Satish Nagara-jaiiah, and E. V. Barrera, "Nanotube film based on single-wall carbon nanotubes for strain sensing," *Nanotechnology* **15**, 379–382 (2004), ISSN 0957-4484.
- ¹¹Andrew Minett, Jerome Fraysse, Gu Gang, Gyu-Tae Kim, and Siegmur Roth, "Nanotube actuators for nanomechanics," *Current Applied Physics* **2**, 61–64 (Feb. 2002), ISSN 1567-1739.
- ¹²Thomas W. Tombler, Chongwu Zhou, Leo Alexseyev, Jing Kong, Hongjie Dai, Lei Liu, C. S. Jayanthi, Meijie Tang, and Shi-Yu Wu, "Reversible electromechanical charac-

- teristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation,” *Nature* **405**, 769–772 (2000), ISSN 0028-0836.
- ¹³Randal J. Grow, Qian Wang, Jien Cao, Dunwei Wang, and Hongjie Dai, “Piezoresistance of carbon nanotubes on deformable thin-film membranes,” *Applied Physics Letters* **86**, 093104–3 (Feb. 2005).
- ¹⁴R. Heyd, A. Charlier, and E. McRae, “Uniaxial-stress effects on the electronic properties of carbon nanotubes,” *Physical Review B* **55**, 6820 (Mar. 1997).
- ¹⁵Jian Wu, Ji Zang, Brian Larade, Hong Guo, X. G. Gong, and Feng Liu, “Computational design of carbon nanotube electromechanical pressure sensors,” *Physical Review B* **69**, 153406 (Apr. 2004).
- ¹⁶R. B Capaz, C. D Spataru, P. Tangney, M. L Cohen, and S. G Louie, “Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes,” *phys. stat. sol. (b)* **241**, 3352 (2004).
- ¹⁷“Colors of carbon nanotubes,” *Diamond and Related Materials* **18**, 935 – 939 (2009), ISSN 0925-9635, proceedings of Diamond 2008, the 19th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide.
- ¹⁸Ralph Krupke, Frank Hennrich, Hilbert v. Lohneysen, and Manfred M. Kappes, “Separation of metallic from semiconducting Single-Walled carbon nanotubes,” *Science* **301**, 344–347 (2003).
- ¹⁹C. Caillier, A. Ayari, V. Gouttenoire, J.-M. Benoit, V. Jourdain, M. Picher, M. Paillet, S. Le Floch, J.-L. Sauvajol, and A. San Miguel, “High pressure effects on an ambipolar transistor made of an individual carbon nanotube,” Submitted to *Nano Letters*.
- ²⁰David Mann, Ali Javey, Jing Kong, Qian Wang, and Hongjie Dai, “Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable pd ohmic contacts,” *Nano Letters* **3**, 1541–1544 (Nov. 2003).
- ²¹Meninder S. Purewal, Byung Hee Hong, Anirudhh Ravi, Bhupesh Chandra, James Hone, and Philip Kim, “Scaling of resistance and electron mean free path of Single-Walled carbon nanotubes,” *Physical Review Letters* **98**, 186808–4 (May 2007).
- ²²Satoru Suzuki, Chris Bower, Yoshio Watanabe, and Otto Zhou, “Work functions and valence band states of pristine and cs-intercalated single-walled carbon nanotube bundles,” *Applied Physics Letters* **76**, 4007–4009 (2000).
- ²³Xiaodong Cui, Marcus Freitag, Richard Martel, Louis Brus, and Phaeton Avouris, “Controlling Energy-Level alignments at carbon Nanotube/Au contacts,” *Nano Letters* **3**, 783–787 (2003).
- ²⁴Peng Liu, Qin Sun, Feng Zhu, Kai Liu, Kaili Jiang, Liang Liu, Qunqing Li, and Shoushan Fan, “Measuring the work function of carbon nanotubes with thermionic method,” *Nano Letters* **8**, 647–651 (Feb. 2008).
- ²⁵Bin Shan and Kyeongjae Cho, “Ab initio study of schottky barriers at metal-nanotube contacts,” *Physical Review B* **70**, 233405 (Dec. 2004).
- ²⁶You Xiang Zhao and Ian L. Spain, “X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa,” *Physical Review B* **40**, 993 (1989).
- ²⁷Noejung Park, Donghoon Kang, Suklyun Hong, and Seungwu Han, “Pressure-dependent schottky barrier at the metal-nanotube contact,” *Applied Physics Letters* **87**, 013112–3 (2005).

Chapitre 5

Modélisations et calculs

Comme nous avons pu le constater en introduction, les propriétés physiques des nanotubes sont souvent bien rendues par des modèles simples, tels que les liaisons fortes pour les propriétés électroniques (voir chapitre 1.2.1). De même, des modèles basés sur une approximation de milieu continu expliquent très bien la plupart des propriétés mécaniques. Dans ce chapitre, nous mettons ces deux approximations à profit pour établir des prédictions simples quant à la structure et les propriétés électroniques des nanotubes en fonction de leur chiralité et de la pression. On trouvera les programmes utilisés pour les calculs en annexe B.

5.1 Pression d'ovalisation

Le premier paramètre auquel nous nous intéressons est la pression d'ovalisation des tubes. Elle constitue la limite entre la déformation circulaire des tubes, et le début d'un changement de section. Cela permet donc d'obtenir un domaine de validité pour les calculs qui suivront, s'appuyant sur une section qui reste circulaire. De plus, connaissant la valeur de la pression d'ovalisation, nous pourrions ainsi étudier si les effets de cette ovalisation se font ressentir sur les propriétés de transport.

5.1.1 Modèle

Dans le cadre d'un modèle continu proposé par Capaz *et al.* [1], nous pouvons modéliser une section unitaire de tube par une poutre circulaire refermée sur elle-même. On considère alors que l'épaisseur du tube correspond à la distance inter feuillet du graphite, sa largeur une largeur unitaire, et la longueur la circonférence du tube (voir Fig. 5.1).

L'enthalpie linéaire H_L du tube s'écrit alors

$$H_L = \frac{\alpha}{2} l_0 \left(1 - \frac{C}{l_0}\right)^2 + \beta \oint_C \frac{ds}{R_c^2} + PA \quad (5.1)$$

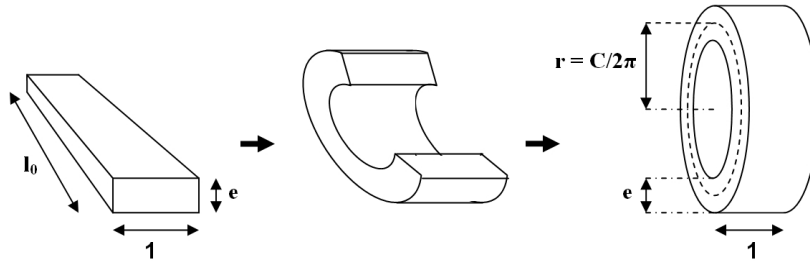


Fig. 5.1 – Modèle de poutre fléchie pour obtenir une section de tube. Gauche : section du tube au repos avant enroulement. Droite : section de tube obtenue par enroulement de l'élément de gauche. Sa circonférence C est différente de l_0 du fait des forces de traction et de flexion induites par l'enroulement ; l'épaisseur e et la largeur unitaire de la poutre sont supposées inchangées.

où C est la circonférence du tube, l_0 la longueur initiale de la circonférence au repos avant enroulement, R_c le rayon de courbure, ds un élément de circonférence, P la pression, et A l'aire de la section du tube. Les trois termes additionnés représentent respectivement les énergies de traction/compression, de flexion et élastique. Pour un milieu linéaire, homogène et isotrope, les coefficients α et β sont donnés par

$$\begin{aligned}\alpha &= eE \text{ (module de traction/compression)} \\ \beta &= e^3E \text{ (module de flexion)}\end{aligned}$$

où E est le module d'Young et e l'épaisseur de la paroi du tube.

Cependant, parler d'épaisseur — et *a fortiori* de propriétés mécaniques la faisant intervenir — n'a aucun sens pour un nanotube. Il faut donc chercher à obtenir directement les coefficients α et β . Nous pouvons obtenir α à partir des propriétés élastiques du graphène, en utilisant son module d'Young E selon une direction planaire, et sa demi-distance interplanaire e . On obtient $\alpha = 1109 \text{ GPa} \times 3.35 \text{ \AA} = 3715 \text{ GPa} \cdot \text{\AA}$ [2]. Des valeurs similaires se retrouvent dans des modélisations d'un feuillet de graphène [3]. Le coefficient β peut être obtenu par des simulations donnant la relation entre l'énergie de déformation et le diamètre des nanotubes [1, 4]. La valeur obtenue est $\beta = 133 \text{ GPa} \cdot \text{\AA}^3$.¹

D'après l'équation (5.1), il y a compétition entre l'énergie de compression et de flexion de la paroi du tube. C'est ce qui provoque le changement de section sous pression. Pour connaître la pression à laquelle cette transition a lieu, il faudrait minimiser l'enthalpie sur toutes les sections possibles à différentes pressions, et déterminer quand la section circulaire ne correspond plus au minimum. Cependant, des simulations prédisent que la transition correspond à une ovalisation des tubes. Ainsi nous pouvons simplifier le problème en considérant que la section est elliptique (ce qui inclut la circularité initiale).

1. Une étude plus récente s'est proposée de calculer le module de flexion d'un feuillet de graphène en comparant plusieurs modèles [5]. Selon le modèle choisi, la valeur de β est de $133 \text{ GPa} \cdot \text{\AA}^3$ ou $225 \text{ GPa} \cdot \text{\AA}^3$. Bien que la seconde valeur soit censée être plus précise, nous verrons ici que la première permet d'obtenir des résultats en très bonne adéquation avec d'autres modèles ainsi que l'expérience.

Les formules de l'ellipse nous donnent alors tout d'abord la circonférence C en fonction du demi-grand axe a et de l'excentricité e :

$$C = 4a \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - e^2 \sin^2 t} dt \quad (5.2)$$

Nous pouvons aussi exprimer le rayon de courbure R_c et l'élément de circonférence ds en fonction du demi-grand axe a , de l'excentricité e , et de l'angle paramétrique t :

$$R_c = \frac{a}{1 - e^2} (1 - e^2 \cos^2 t)^{\frac{3}{2}} \quad (5.3)$$

$$ds = a \sqrt{1 - e^2 \cos^2 t} dt \quad (5.4)$$

ce qui permet d'écrire

$$\oint_C \frac{ds}{R_c^2} = 4 \frac{1 - e^2}{a} \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - e^2 \cos^2 t)^{-\frac{5}{2}} dt \quad (5.5)$$

Enfin, pour calculer l'aire de la section du nanotube, nous pourrions utiliser la formule $A = \pi ab$, avec $b = a\sqrt{1 - e^2}$ le demi-petit axe de l'ellipse ; mais il faut tenir compte de l'aire supplémentaire due à la distance entre le nanotube et les plus proches molécules du milieu transmetteur de pression. Dans une première approximation, nous considérons ici que les demi-axes de l'ellipse sont augmentés d'une distance $\delta = 3.35 \text{ \AA}$, distance interplanaire du graphite². L'aire A de la section effective du nanotube est alors donnée par

$$A = \pi (a + \delta) (a\sqrt{1 - e^2} + \delta) \quad (5.6)$$

Pour connaître la forme de la section d'un tube à l_0 et P donnés, nous devons alors minimiser $H_L(a, e)$. Un programme SciLab a été écrit pour résoudre cette équation numériquement au travers des étapes suivantes. Tout d'abord, l'équation $\frac{\partial H_L}{\partial a} = 0$ est résolue pour obtenir de demi-grand axe $a(e)$ minimisant H_L pour tout e . Comme on peut le voir sur la Fig. 5.2, il existe bien pour tout e une et une seule solution à cette équation. Pour tout e , l'enthalpie minimale est alors donnée par $H_{L,a}(e) = H_L(a(e), e)$. Nous pouvons alors minimiser $H_{L,a}(e)$ en résolvant $\frac{dH_{L,a}}{de} = 0$ pour connaître les paramètres a et e pour l_0 et P donnés.

Si seule la pression de transition nous intéresse, il suffit de rechercher la pression à partir de laquelle $H_{L,a}(e)$ décroît avec e à proximité de $e = 0$. Dans la pratique, notre programme compare $H_{L,a}(0.001)$ et $H_{L,a}(0.002)$ car la valeur de $H_{L,a}(e)$ en $e = 0$ ne peut pas être utilisée en raison de difficultés dans la résolution numérique de $\frac{\partial H_L}{\partial a} = 0$. Nous obtenons ainsi une pression critique d'ovalisation P_c en fonction de l_0 , donc du rayon initial r_i du nanotube à pression ambiante.

2. Le choix de δ a forcément quelque chose d'arbitraire, puisque qu'on ne saurait dire exactement quelle distance, entre 0 et la distance inter-atomique, doit être prise en compte pour le calcul de l'enthalpie. Pourtant, cette précision est nécessaire étant donné l'ordre de grandeur du diamètre du tube. L'intuition nous conduirait peut-être à choisir la demi-distance interplanaire du graphite, mais il se trouve que la distance complète donne de meilleurs résultats. C'est pourquoi nous conservons cette valeur ici.

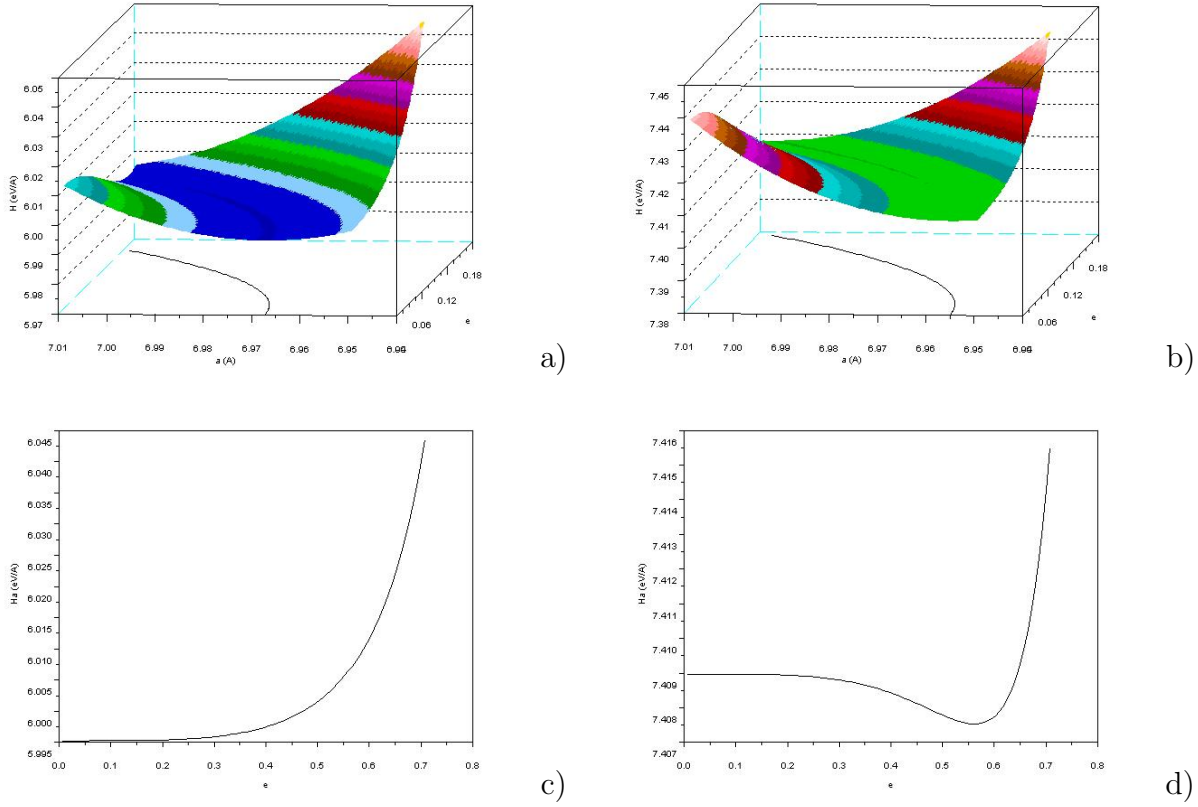


Fig. 5.2 – Exemple de résultats des calculs d’enthalpie linéaire pour un nanotube de 1,4 nm de diamètre. En haut : enthalpie linéaire $H_L(a, e)$ en fonction de de l’excentricité e et du demi-grand axe a pour une pression de 2 GPa (a) et 2,6 GPa (b). La ligne projeté en bas de chaque graphe correspond à la fonction $a(e)$, lieu des minima en fonction de e . En bas : enthalpie linéaire $H_{L,a}(e) = H_L(a(e), e)$ suivant le lieu des minima, en fonction de l’excentricité e pour une pression 2 GPa (c) et 2,6 GPa (d). Le minimum d’enthalpie se trouve à $e = 0$ avant la pression d’ovalisation [(a) et (c)], alors qu’il se trouve à $e > 0$ après [(b) et (d)]. Pour ce tube, la pression d’ovalisation est calculée à 2,03 GPa suivant la méthode décrite dans le texte.

Bien que l’on puisse confondre l_0 et $2\pi r_i$ en première approximation (la différence ne dépasse pas 1% pour des tubes de diamètre supérieur à 0,5 nm), nous allons ici utiliser le fait que r_i minimise $H_L(r)$ dans le cadre d’une section circulaire à $P = 0$. Nous obtenons ainsi l_0 en fonction de r_i , et donc la pression critique d’ovalisation en fonction du diamètre initial.

5.1.2 Résultats et comparaison aux résultats expérimentaux

Tout d'abord, nous pouvons tracer l'évolution de la pression critique d'ovalisation (P_c) en fonction du diamètre (Fig. 5.3.a). En traçant ces mêmes points en fonction de $1/d^3$ (Fig. 5.3.b), nous retrouvons approximativement la fonction linéaire attendu dans le cadre de modèles plus précis, comme celui de Hasegawa et Nishidate [6], traduisant la loi $P_c = \gamma/d^3$. Si l'on considère des diamètres compris entre 1 et 4 nm, ce qui est représentatif des nanotubes que nous étudions, les données sont ajustées et reproduites à moins de 10 % près avec $\gamma = 5,5 \text{ GPa}\cdot\text{nm}^3$. Cette valeur est identique à celle obtenue dans le cadre des calculs *ab initio* effectués par Hasegawa et Nishidate.³

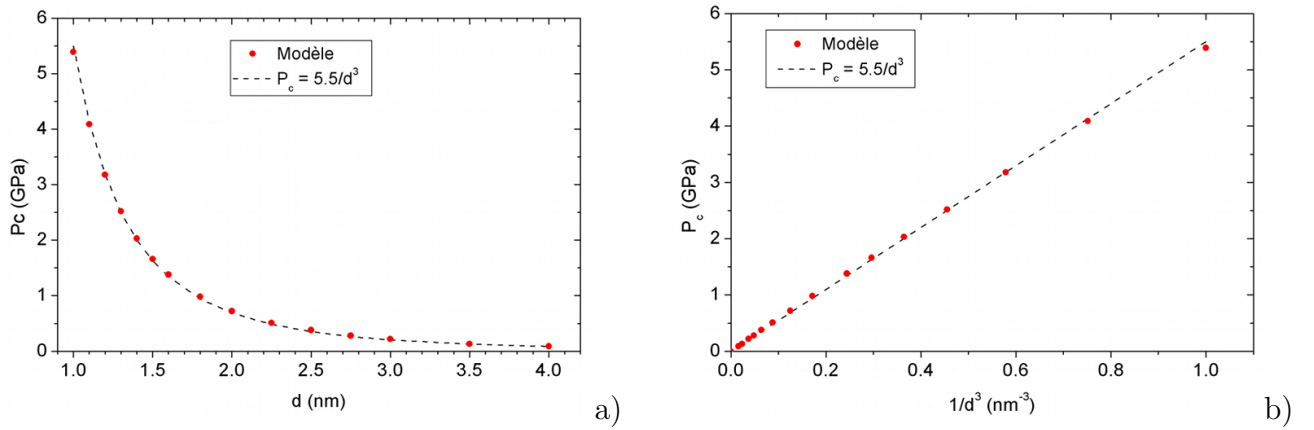


Fig. 5.3 – Résultats des calculs de pression d'ovalisation en fonction du diamètre d (a) et de $1/d^3$ (b). Les résultats sont comparés à la loi ajustée $P_c = \gamma/d^3$, avec $\gamma = 5,5 \text{ GPa}\cdot\text{nm}^3$, identique à celle obtenue par Hasegawa et Nishidate [6].

Nous pouvons aussi comparer ces résultats aux données expérimentales obtenues sur des nanotubes et peapods de diamètre compris entre 1,25 et 1,45 nm (c.f. annexe A). Le modèle nous indique une transition de 1,8 à 2,8 GPa, tandis que les résultats expérimentaux montrent une transition entre 2,0 et 2,5 GPa. Ces résultats sont donc en excellent accord pour un modèle si simple et sans paramètre ajustable (si ce n'est la distance δ).

En ce qui concerne une éventuelle corrélation avec des mesures de transport, seul l'unique tube dont nous avons connu le diamètre peut nous renseigner. Il s'agit du tube étudié au chapitre 3, dont le diamètre externe est de 4 nm. Pour la paroi externe de ce tube, l'ovalisation est prédite à 0,9 kbar. Expérimentalement, nous observons dans cette gamme de pression deux augmentations abruptes de résistance à 0,6 puis 0,8 kbar. Une corrélation est donc possible, mais il paraît peu probable que l'ovalisation (rupture de symétrie sans discontinuité de géométrie) soit à l'origine de ces deux changements abrupts. Comme expliqué au chapitre 3, nous privilégions l'hypothèse d'une interaction avec le substrat ou le milieu de pression. La question reste cependant ouverte.

³ Notons que, pour une raison qui nous échappe, nos résultats sont légèrement différents de ceux obtenus par Capaz *et al.*, dont nous avons repris le modèle. Cela peut provenir de la manière de calculer la section du nanotube, qui n'est pas explicité dans leur étude.

Ainsi, ce modèle simple fournit des résultats en très bon accord avec ceux des modèles plus sophistiqués et avec l'expérience. La validité de ce modèle n'est pas tant intéressante pour le calcul de la pression d'ovalisation (que l'on peut obtenir par la loi en $1/d^3$) que pour le calcul de la déformation des tubes en fonction de la pression. En effet, la bonne prédiction des pressions critiques d'ovalisation laisse penser que le calcul de la déformation sous pression est lui aussi exact, du moins tant que la section est circulaire. Après cette pression, la section est certes ovale dans un premier temps, mais elle peut évoluer vers des formes plus aplaties en raison des forces de Van der Waals entre les parois du tube [6]. Ainsi, nous allons utiliser ce modèle dans le cadre d'une section circulaire (avant la pression de transition) pour obtenir le diamètre du tube en fonction de la pression.

5.2 Évolution des propriétés électroniques avant ovalisation

5.2.1 Modèle

Nous avons vu au chapitre 1.2 qu'un calcul de liaisons fortes permet d'obtenir la structure électronique d'un nanotube à partir de celle d'un feuillet de graphène. Pour obtenir cette structure sous pression, nous faisons donc de même, en ayant préalablement calculé la déformation du feuillet de graphène correspondant au tube :

- Détermination de la déformation du feuillet formant le tube

L'hypothèse initiale est que le nanotube ne subit que des déformations axiale et radiale. En particulier, toute torsion est négligée. Dès lors, la déformation du graphène selon la circonférence du tube est égale à la déformation radiale du tube. Cette déformation est obtenue par la minimisation de H_L , donnée par l'équation (5.1) qui, dans le cadre d'une section circulaire, peut s'écrire en fonction du rayon r du tube :

$$H_L = \frac{\alpha}{2} l_0 \left(1 - \frac{2\pi r}{l_0}\right)^2 + \beta \frac{2\pi}{r} + \pi (r + \delta)^2 P \quad (5.7)$$

Ici encore, l_0 correspond à la largeur du feuillet de graphène avant l'enroulement pour former le tube. On a donc $l_0 = |\vec{C}_h|$, où \vec{C}_h est le vecteur de chiralité du nanotube (c.f. chapitre 1.2.1). Nous pouvons cette fois écrire la formule analytique de l'équation $\frac{dH_L}{dr} = 0$ à résoudre, ce qui nous donne

$$0 = \frac{2\pi\alpha}{l_0} (2\pi r - l_0) - \beta \frac{2\pi}{r^2} + 2\pi (r + \delta) P \quad (5.8)$$

Nous pouvons donc connaître la déformation d'un nanotube selon sa circonférence en fonction de sa chiralité et de la pression. La déformation selon l'axe du tube est ensuite obtenue grâce au coefficient de Poisson ν . Ce dernier peut être trouvé dans la littérature, bien que sa valeur soit encore sujette à discussion [7]. Nous prendrons ici $\nu = 0.25$ en première approximation.

- Détermination des nouvelles intégrales de transfert et de recouvrement

Les deux déformations orthogonales précédentes modifient la distance des premiers voisins dans la structure du graphène, ce qui modifie les intégrales de transfert et de recouvrement pour le calcul des liaisons fortes. Pour obtenir la nouvelle valeur des intégrales de transfert, nous utilisons leur dépendance en $1/d^2$, où d est la distance inter-atomique [8]. La variation des intégrales de recouvrement ne produit pas d'effet marquant. Nous pouvons néanmoins utiliser le fait que leur valeur décroît d'environ $-0,2 \text{ eV}/\text{Å}$ avec la distance inter-atomique

lorsqu'elle est proche de $2,46 \text{ \AA}$ [9], ce qui est la distance d'équilibre dans le graphène à pression ambiante.

Nous pouvons alors calculer la nouvelle structure électronique du graphène, et donc du nanotube (c.f. chapitre 1.2.1), à partir de la méthode des liaisons fortes. On trouvera une description détaillée de cette méthode appliquée au cas des nanotubes dans le livre de Saito et Dresselhaus [10].

5.2.2 Résultats

Le modèle ci-dessus permet de calculer la structure de bandes électroniques d'un nanotube pour une chiralité et une pression données. En particulier, nous pouvons ainsi déterminer la largeur de la bande interdite en fonction de la pression. Comme point de départ, nous représentons en Fig. 5.4 les bandes interdites de tous les nanotubes de diamètre inférieur à 2 nm à pression nulle. Comme nous pouvons le constater, cela reproduit fidèlement les premières transitions du diagramme de Kataura, reporté sur la figure, qui ne tient pas compte de la courbure des nanotubes. Ce dernier provient en effet de la méthode des liaisons fortes et la discrétisation des vecteurs d'ondes dans le nanotubes, comme présenté au chapitre 1.2.1. Malgré la ressemblance, nous allons voir que notre modèle contient déjà des informations supplémentaires à pression nulle.

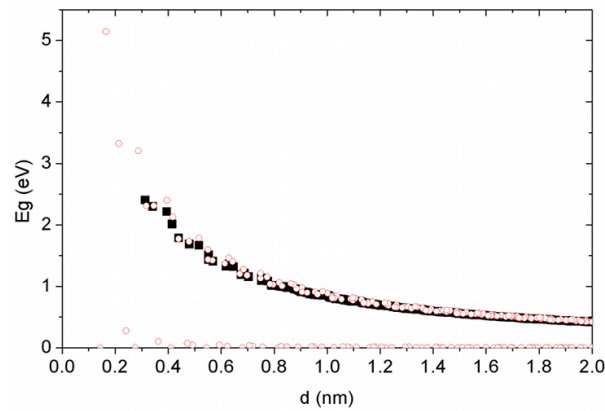


Fig. 5.4 – Bandes interdites des nanotubes de moins de 2 nm de diamètre calculées par notre modèle (cercles) et dans le cadre du diagramme de Kataura (carrés).

- Effets de la courbure à pression nulle

Notre modèle permet de corriger les valeurs obtenues par la méthode des liaisons fortes présentée au chapitre 1.2.1 grâce à l'introduction de l'énergie de courbure. Du fait de cette énergie de courbure, la circonférence des nanotubes à pression nulle ($2\pi r_i$) est légèrement supérieure à la longueur du vecteur de chiralité ($|\vec{C}_h| = l_0$). Cette différence de circonférence est très faible (moins de 1% pour des tubes de diamètre supérieur à 0.5 nm), mais les dé-

formations induites suffisent à modifier les propriétés électroniques, notamment en ouvrant une petite bande interdite chez les nanotubes métalliques.

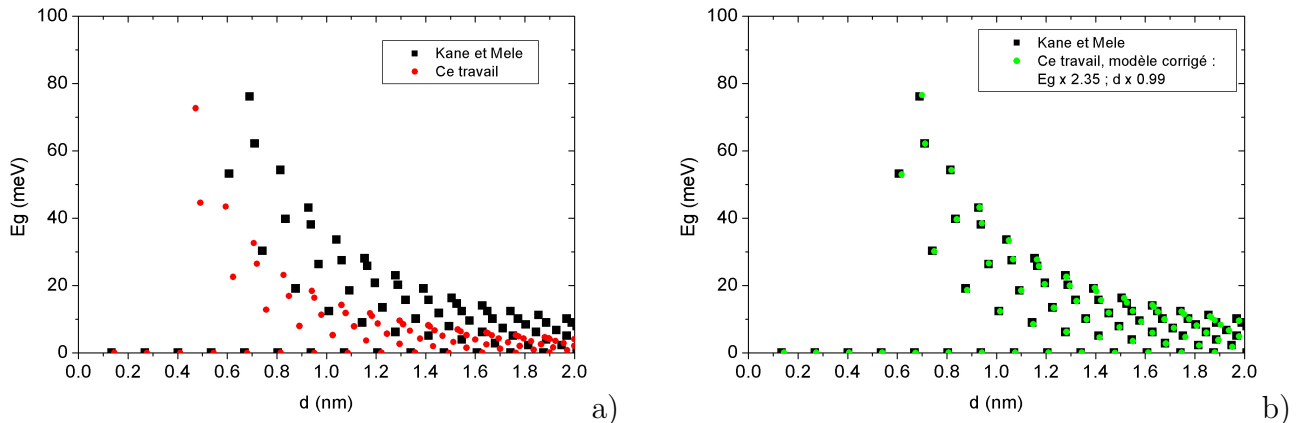


Fig. 5.5 – a) Bandes interdites formées dans les nanotubes métalliques à pression nulle, obtenues dans le cadre du présent modèle (ronds) et des travaux de Kane et Mele (carrés) [11]. Les valeurs sont tracées en fonction du diamètre, pour toutes les chiralités de nanotube jusqu'à 2 nm de diamètre. b) Mêmes valeurs renormalisées par un facteur 2.35 pour la bande interdite et 0.99 pour le diamètre.

Nous pouvons observer cette ouverture de bande interdite à pression nulle dans les nanotubes métalliques sur la Fig. 5.5.a, où la valeur de la bande interdite des nanotubes métalliques est tracée en fonction de leur diamètre pour toutes les chiralités jusqu'à 2 nm. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues par Kane et Mele [11] dans le cadre d'un modèle où les électrons π se propagent suivant l'équation de Dirac pour une particule de masse nulle. Ces valeurs sont prises pour références car elles sont en très bon accord avec l'expérience [12]. On observe un décalage entre les deux modèles qui peut être corrigé par un facteur d'échelle. Sur la Fig. 5.5.b, les mêmes données calculées sont renormalisées par un facteur 2,35 sur la bande interdite, et 0.99 sur la diamètre, ce qui permet d'obtenir une parfaite superposition des données.

Ainsi, notre modèle permet de rendre compte du phénomène principal à l'origine de l'ouverture de la bande interdite. L'élément clé est en fait la rupture de symétrie dans les recouvrements orbitaux. Ici, nous obtenons cette rupture de symétrie par la déformation anisotrope du tube; dans les travaux de Kane et Mele, cette asymétrie découle de l'inclinaison relative des orbitales p_z . Le facteur 2.35 peut donc être expliqué par cette différence de processus. Il reste néanmoins à déterminer quelle est la part de chacun de ces processus dans l'effet final observé expérimentalement. La pression peut alors apporter des éléments de réponse, comme nous allons le voir.

En ce qui concerne les nanotubes semiconducteurs, l'effet de la courbure est trop faible pour modifier les bandes interdites de manière significative (c.f. Fig. 5.4). On retrouve donc les mêmes valeurs que dans le cas des liaisons fortes sans déformation du tube et qui étaient déjà très proche de l'expérience.

- Effets de la pression sur les nanotubes métalliques

Considérons maintenant les effets de la pression sur l'évolution des bandes interdites présentes dans les nanotubes dits métalliques. Pour ces nanotubes, l'effet de la pression va d'abord annuler l'effet de la courbure jusqu'à ce que $2\pi r_i = l_0$. Nous pouvons d'ailleurs calculer la pression qui annule l'effet de la courbure pour un diamètre donné grâce à l'équation (5.8). On obtient

$$P_{2\pi r_i=l_0} = \frac{\beta}{r^2 (r + \delta)} P \quad (5.9)$$

valeur que l'on peut vérifier être toujours inférieur à la pression d'ovalisation (qui constitue la limite du modèle).

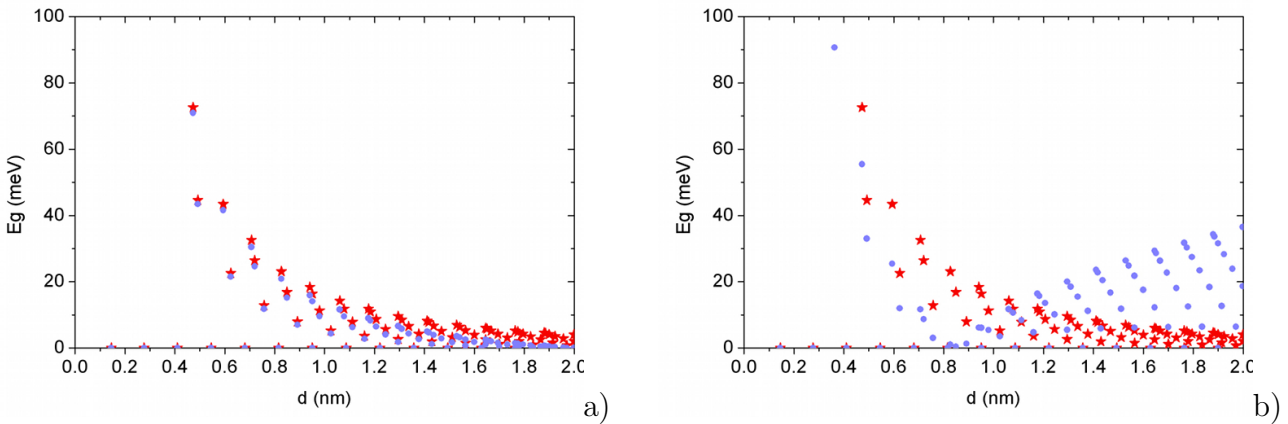


Fig. 5.6 – Calcul de la bande interdite des nanotubes métalliques de diamètre inférieur à 2 nm pour des pressions de 0 GPa (étoiles, a et b), 0.1 GPa (ronds, a) et 1 GPa (ronds, b). On observe que la bande interdite se referme pour les nanotubes de 2 nm à 0.1 GPa (a) et pour les nanotubes de 0.84 nm à 1 GPa (b), ce qui est en accord avec l'équation (5.9).

L'effet de la pression sur la bande interdite des nanotubes métalliques est montré en Fig. 5.6. On observe bien la fermeture de la bande interdite aux pressions $P_{2\pi r_i=l_0}$ données par l'équation (5.9). La bande interdite s'ouvre à nouveau pour des pressions supérieures, en fonction du diamètre et de la chiralité. Comme évoqué précédemment, nous négligeons ici l'effet de l'inclinaison relative des orbitales p_z . Il est prédit que l'inclinaison relative des orbitales réduise le recouvrement orbital [12], alors que la pression aura tendance à l'augmenter. Ainsi, la véritable valeur de fermeture de la bande interdite pourrait être supérieure à celle calculée. Par ailleurs, nous pourrions isoler l'effet de l'inclinaison en nous plaçant à la pression $P_{2\pi r_i=l_0}$.

Il est intéressant de noter que les déformations considérées ne créent jamais de bande interdite dans les nanotubes armchair. En fait, l'ouverture des bandes interdites est due à l'anisotropie des déformations qui induisent un déplacement des sous-bandes du nanotubes par rapport aux points de symétrie K de la zone de Brillouin de la structure du graphène (où les bandes de conduction et de valence se croisent). Or pour les nanotubes armchair, la

symétrie est telle que le point K se déplace le long de la sous-bande le contenant (correspondant aux vecteurs d'onde alignés avec l'axe du tube). C'est pourquoi la bande interdite ne s'ouvre pas dans ce cas.

- Effets de la pression sur les nanotubes semiconducteurs

Sur la Fig. 5.7, nous comparons bandes interdites obtenues à pression nulle et à 1 GPa. Nous observons, comme pour les nanotubes métalliques, que la pression tend à rassembler les points dispersés au niveau de la pression $P_{2\pi r_i=l_0}$ donnée par l'équation (5.9), ici vers 0.8 nm. Cependant, cet effet est moins marqué, et la variation devient faible devant la valeur de la bande interdite initiale.

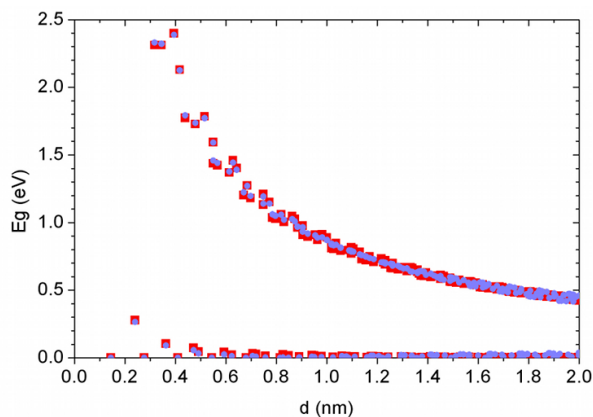


Fig. 5.7 – Bandes interdites des nanotubes de moins de 2 nm de diamètre calculées par notre modèle pour une pression nulle (carrés) et à 1 GPa (ronds). On observe un pincement de la distribution en bande interdite près de 0.8 nm et après.

- Évolution de la bande interdite en fonction de sa valeur initiale et de la chiralité

Pour mieux quantifier les évolutions dues à la pression, nous allons reproduire les diagrammes proposés par Capaz *et al.* [1], montrant la dérivée de la bande interdite par rapport à sa valeur à pression nulle. En fait, l'évolution est linéaire tant que les sous bandes ne se croisent pas, ce qui se produit par exemple en $P = P_{2\pi r_i=l_0}$ pour les nanotubes métalliques. Dans la Fig. 5.8, nous traçons cette dérivée en fonction de la bande interdite pour les nanotubes semiconducteurs (a) et pour les métalliques (b). Nous observons que l'évolution avec la pression se répartie en groupes de chiralités pour lesquelles $n - m$ est constant. En particulier, pour les semiconducteurs, le signe de l'évolution dépend uniquement de $n - m$ modulo 3. Pour $n - m \equiv 1 \pmod{3}$, la dérivée est positive ; pour $n - m \equiv -1 \pmod{3}$, la dérivée est négative. Par ailleurs, en valeur absolue, on trouve les plus grandes valeurs de cette dérivée pour des bandes interdites initiales petites, donc pour des nanotubes de grands diamètres.

Sur la Fig. 5.9, nous traçons la dérivée de la bande interdite par rapport à la pression en

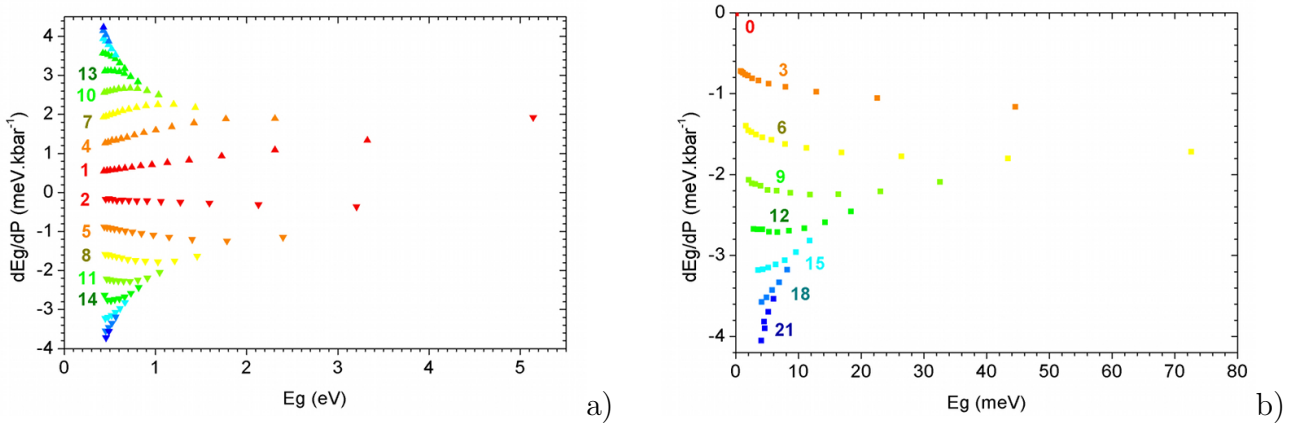


Fig. 5.8 – Dérivée de la bande interdite en fonction de sa valeur à pression nulle pour les nanotubes semiconducteurs (a) et métalliques (b) de diamètre inférieur à 2 nm. Les couleurs correspondent à des groupes de chiralité ayant la même valeur de $n - m$. Cette valeur est indiquée à côté des séries concernées.

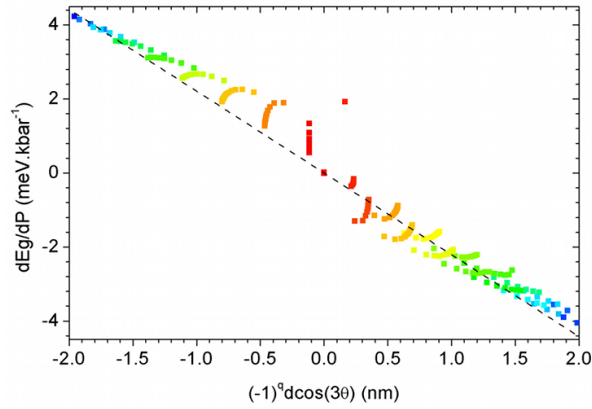


Fig. 5.9 – Dérivée de la bande interdite en fonction de $(-1)^q d \cos(3\theta)$ (voir le texte pour les détails), pour tous les nanotubes de diamètre inférieur à 2 nm, semiconducteurs et métalliques. La ligne en pointillés correspond à un ajustement par une fonction linéaire. Les couleurs correspondent aux séries telles que $n - m$ est constant. On remarque que les grands diamètres (là où les séries deviennent plus denses) se rapprochent de l'évolution proportionnelle à $(-1)^q d \cos(3\theta)$ (ligne pointillée).

fonction du paramètre $(-1)^q d \cos(3\theta)$, où $q = n - m$ modulo 3 et où θ est l'angle de chiralité (c.f. chapitre 1.2). Capaz *et al.* ont proposé ce paramètre car d'après leur modèle, la dérivée de la bande interdite par rapport à la pression en devenait une fonction affine. Ici, nous obtenons plutôt une relation linéaire, qui est surtout respectée par les grands diamètres. Par ailleurs, nous observons que les nanotubes métalliques suivent aussi ce comportement général.

On notera que les valeurs obtenues dans le cadre de notre modèle continu sont environ deux fois supérieures à celles de Capaz et al, dont le modèle est bien plus précis. En revanche, nous obtenons ici des informations sur le comportement des nanotubes métalliques qui ne se trouvaient pas dans leur étude. Comme les données expérimentales restent encore peu nombreuses et contradictoires, il faudra sans doute attendre de nouvelles expériences pour

connaître la pertinence de ce modèle. Néanmoins il peut déjà nous servir pour obtenir une idée, voir un ordre de grandeur, de ce qui se passe sous pression pour un nanotube donné.

5.2.3 Comparaison aux résultats expérimentaux

Pour le moment, il nous est impossible de vérifier exactement les résultats précédents car cela suppose d'effectuer des mesures de transport sous pression sur un nanotube parfaitement identifié. Or, comme expliqué au chapitre 2.1.2, il est difficile d'identifier un nanotube déposé sur un substrat car les deux méthodes qui le permettent en général se trouvent inopérantes : la microscopie électronique en transmission est impossible à cause de l'opacité du substrat, et la caractérisation par spectroscopie Raman, délicate, peut être faussée par l'interaction avec le substrat. Il reste la microscopie à force atomique ou à effet tunnel, qui permet de connaître le diamètre du nanotube externe, et parfois sa chiralité avec des appareils à très haute résolution.

De telles caractérisations n'ont pas été effectuées sur nos échantillons, mais nous pouvons néanmoins analyser les résultats des nanotubes semiconducteurs pour voir si la bande interdite évolue avec la pression. Notons qu'une telle approche sur les nanotubes métalliques est impossible à température ambiante car leurs bandes interdites sont trop proches de l'énergie thermique (en général moins de 30 meV contre 25 meV, respectivement). Ainsi, les effets de la bande interdite sont masqués par la distribution thermique des électrons.

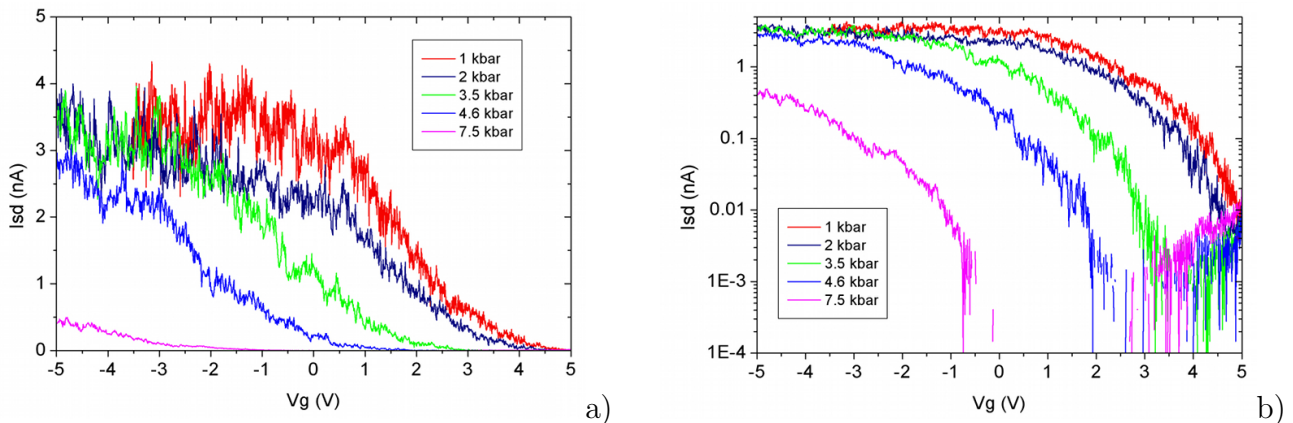


Fig. 5.10 – Courbes courant–tension de grille pour un nanotubes semiconducteur à différentes pression. a) Échelle linéaire b) Échelle semi-logarithmique.

Sur la Fig. 5.10, nous présentons les résultats de transport sous pression sur un nanotube semiconducteur en échelle linéaire (a) et logarithmique (b). Comme pour tout nanotube semiconducteur, le courant évolue avec la tension de grille, selon que le niveau de Fermi dans le métal se trouve dans la bande interdite du nanotube (courant bloqué) ou non (courant passant). On observe ici un régime passant à grille négative, et bloquant à grille positive, ce qui signifie que le transistor ainsi créé est de type p, comme souvent pour les nanotubes. Les porteurs de charges sont donc des trous dans la bande de valence, qui sont créés quand la tension de grille est suffisamment négative pour faire remonter le niveau de cette bande vers le niveau de Fermi du métal.

De manière remarquable, le seuil séparant ces deux régimes se déplace vers les tension négatives avec la pression, mais la pente d'activation, observable sur la Fig. 5.10.b reste constante. D'après la Fig. 5.11 tirée de la Ref. [13], où les différents mécanismes influant la courbe courant-tension de grille sont comparés, nous voyons que seul un déplacement des bandes électroniques peut expliquer la conservation de la pente d'activation. Dans notre cas, le déplacement du seuil vers les tensions de grille négatives signifierait une baisse du haut de la bande de valence. La question est maintenant de savoir si cela est accompagné par la même évolution pour la bande de conduction (auquel cas nous avons un phénomène de dopage), ou bien si la bande de conduction évolue différemment (auquel cas nous avons modification de la bande interdite).

Un début de réponse semble être donné par la Fig. 5.10.b, où l'échelle logarithme permet de voir un début de remontée du courant à grille positive. Cette remontée semble se produire à tension de grille constante, alors que l'autre seuil se décale vers les tensions de grille négatives. Nous aurions donc une ouverture de bande interdite. Cela serait la première observation de ce phénomène par transport sur un nanotube individuel.

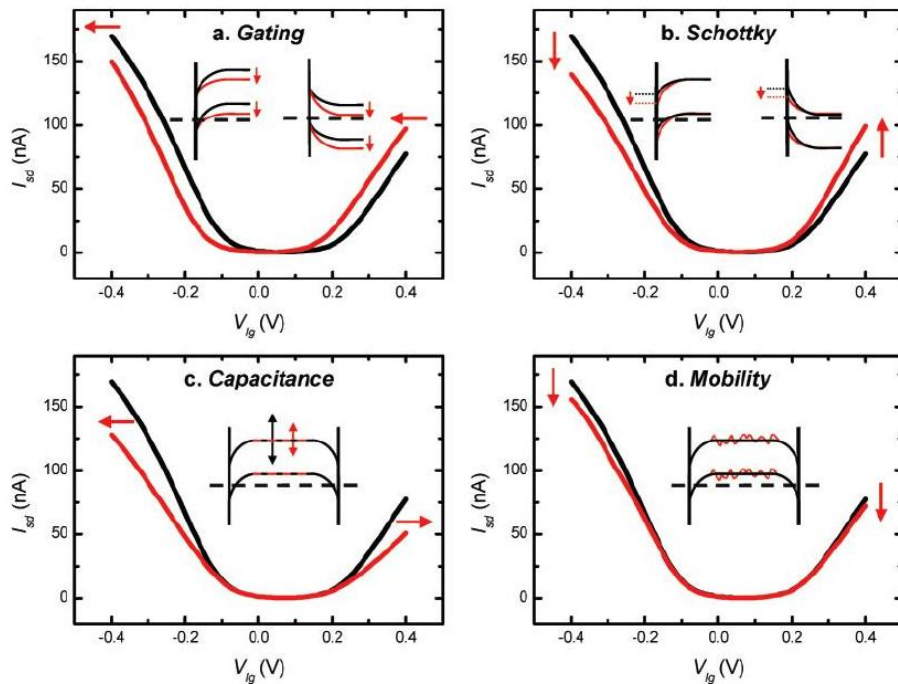


Fig. 5.11 – Comparaison des évolutions de la courbe courant-tension de grille obtenues au travers des différents mécanismes possibles : a) évolution de la positions des bandes du nanotubes par effet de grille ou dopage b) évolution de la barrière de Schottky au contact c) évolution du couplage capacitif entre la grille et le nanotube d) évolution de la mobilité des porteurs de charges. D'après Heller *et al.* [13].

Pour vérifier notre modèle dans le détail, il nous faudrait tout d'abord voir des bandes interdites augmenter tandis que d'autres diminuent. Pour le moment, nous n'avons qu'une seule expérience semblant montrer une augmentation. Nous avons également deux expériences ne mettant pas en évidence de changement significatif (dont celle du chapitre 3), et nous n'avons pas observé

de diminution. De nouvelles expériences sont donc nécessaires pour étudier ce phénomène plus précisément.

Conclusion

Nous avons proposé ici un modèle simple qui permet de calculer la déformation d'un nanotube en fonction de son diamètre initial et de la pression. Ce modèle a été validé par sa capacité à prédire la pression d'ovalisation, puisque la loi obtenue concorde avec celle obtenue par des calculs *ab initio* et des résultats expérimentaux.

Nous avons alors utilisé ce modèle pour modifier le calcul des bandes électroniques des nanotubes par la méthode des liaisons fortes, afin de pouvoir prédire la structure électronique (en particulier la bande interdite) d'un nanotube en fonction de sa chiralité et de la pression.

En ce qui concerne le calcul de la bande interdite des nanotubes semiconducteurs, les résultats obtenus sont légèrement différents de ceux existants dans la littérature et obtenus dans le cadre de modèles plus précis. En revanche, notre modèle permet d'obtenir simplement des informations supplémentaires, telles que le comportement des nanotubes métalliques et la structure complète des bandes électroniques des nanotubes sous pression.

Nous avons montré comment ces résultats peuvent se traduire expérimentalement, à travers l'observation d'une probable ouverture de bande interdite. Il est de plus possible de calculer la courbe courant-tension de grille à partir des données calculées, de la forme de la barrière de Schottky au contact et du couplage capacitif entre le nanotube et la grille [14]. Une confrontation directe entre les résultats expérimentaux et ces calculs est donc possible.

En conclusion, le modèle présenté permet d'obtenir une prédiction qualitative, si ce n'est un ordre de grandeur, des modifications attendues sous pression pour un nanotube de chiralité donnée. S'il permet de prévoir différents types de comportement que nous devrions pouvoir observer, il constitue surtout un outil intéressant dans la perspective d'études systématiques des nanotubes sous pression en fonction de la chiralité.

Bibliographie

- [1] R.B. Capaz, C.D. Spataru, P. Tangney, M.L. Cohen, et S.G. Louie, *Hydrostatic pressure effects on the structural and electronic properties of carbon nanotubes*, phys. stat. sol. (b) 241 (2004), p. 3352.
- [2] A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr, J. Maultzsch, et C. Thomsen, *Elasticity of single-crystalline graphite : Inelastic x-ray scattering study*, Physical Review B 75 (2007), pp. 153408–4.
- [3] G. Van Lier, C. Van Alsenoy, V. Van Doren, et P. Geerlings, *Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene*, Chemical Physics Letters 326 (2000), pp. 181–185.
- [4] J. Mintmire et C. White, *Electronic and structural properties of carbon nanotubes*, Carbon 33 (1995), pp. 893–902.
- [5] Q. Lu, M. Arroyo, et R. Huang, *Elastic bending modulus of monolayer graphene*, Journal of Physics D : Applied Physics 42 (2009), p. 102002.
- [6] M. Hasegawa et K. Nishidate, *Radial deformation and stability of single-wall carbon nanotubes under hydrostatic pressure*, Physical Review B 74 (2006), p. 115401.
- [7] Q. Wang et K.M. Liew, *Molecular mechanics modeling for properties of carbon nanotubes*, Journal of Applied Physics 103 (2008), 046103, p. 046103.
- [8] S. Froyen et W.A. Harrison, *Elementary prediction of linear combination of atomic orbitals matrix elements*, Physical Review B 20 (1979), p. 2420.
- [9] R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff, et H. Orloff, *Formulas and Numerical Tables for Overlap Integrals*, The Journal of Chemical Physics 17 (1949), pp. 1248–1267.
- [10] R. Saito, G. Dresselhaus, et M.S. Dresselhaus *Physical properties of carbon nanotubes*, Imperial College Press, 1998.
- [11] C.L. Kane et E.J. Mele, *Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes*, Physical Review Letters 78 (1997), p. 1932.
- [12] M. Ouyang, J.L. Huang, C.L. Cheung, et C.M. Lieber, *Energy Gaps in "Metallic" Single-Walled Carbon Nanotubes*, Science 292 (2001), pp. 702–705.
- [13] I. Heller, A.M. Janssens, J. Mannik, E.D. Minot, S.G. Lemay, et C. Dekker, *Identifying the Mechanism of Biosensing with Carbon Nanotube Transistors*, Nano Letters 8 (2008), pp. 591–595.
- [14] D. Jimenez, X. Cartoixa, E. Miranda, J. Sune, F.A. Chaves, et S. Roche, *A simple drain current model for Schottky-barrier carbon nanotube field effect transistors*, Nanotechnology 18 (2007), pp. 25201–25201.

Conclusion générale

Nous avons au cours de cette thèse mis au point une nouvelle méthodologie pour étudier le comportement des nanotubes de carbone sous des pressions extrêmes de l'ordre du gigapascal. Son originalité repose sur le fait d'étudier des nanotubes individuels et contactés pour y effectuer des mesures de transport électronique. Ceci a notamment été rendu possible par l'utilisation d'un compresseur à gaz dont la cellule est munie de passages électriques multiples, et dont le volume est suffisamment grand pour recevoir un tel dispositif.

Grâce à cette technique, nous avons étudié un nanotube multi-feuillet formant un transistor ambipolaire, ce qui nous a permis de rendre compte d'évolutions intrinsèques au nanotube, comme l'évolution de la résistance inter-feuillet, ou bien la détection d'un changement structural concernant la section des nanotubes. Nous avons aussi pu étudier des caractéristiques propre au dispositif, comme l'évolution de la barrière de Schottky au contact or–nanotube, ce qui agit directement sur le type de transistor obtenu, ou bien l'évolution de l'hystérésis en tension de grille, ce qui nous a permis de renforcer l'hypothèse selon laquelle les groupes silanol à la surface de l'oxyde de silicium seraient à l'origine de l'hystérésis. Nous avons aussi pu mettre en évidence un comportement général concernant le contact or–nanotube métallique, dont la résistance diminue sous pression avec une pente indépendante de la chiralité, de la résistance initiale ou du milieu transmetteur de pression.

Tous ces résultats montrent l'intérêt d'une telle approche pour étudier les propriétés des nanotubes. En effet, nous pouvons ainsi obtenir des informations sur des propriétés intrinsèques aux nanotubes, aussi bien structurales qu'électroniques. Nous pouvons aussi étudier les effets de la pression liés à l'intégration des nanotubes dans des dispositifs électroniques. Enfin, et surtout, nous pouvons maintenant observer des comportements sous pression qui sont propres à chaque type de nanotubes.

Si ces informations sont importantes pour comprendre les mécanismes à l'œuvre dans la réponse des nanotubes aux pressions extrêmes, nous avons aussi pu observer des effets qui peuvent être directement exploités pour aider à la réalisation de dispositifs (effets des contraintes sur la barrière de Schottky, sur l'hystérésis) ou pour concevoir des capteurs de pression très sensibles (généralité du comportement du contact or–nanotube métallique, réponse importante de la résistance inter-feuillet à la pression).

Nous avons aussi proposé un modèle permettant de prédire simplement l'évolution des propriétés électroniques des nanotubes en fonction de la pression et de la chiralité des tubes. Nous avons donc maintenant tous les outils pour effectuer une étude systématique concernant l'effet de

la chiralité des nanotubes sur leur propriétés électroniques sous pression, en confrontant données expérimentales et modèles. Ces futurs travaux devront alors se concentrer sur la caractérisation des nanotubes, de manière à en obtenir la chiralité.

Enfin, nous noterons que cette technique expérimentale peut être exportée à d'autres nano-objets : nanotubes intercalés, nanofils, ou au graphène. La possibilité d'effectuer ces expérimentations à basse température, bien que nous n'ayons pas eu l'opportunité de le faire au cours de cette thèse, est également un atout majeur permettant d'aller sonder les effets de la pression sur les propriétés quantiques de ces nano-objets.

Annexe A

Étude des propriétés haute-pression des nanotubes de carbone monoparois par intercalation de fullerènes

A.1 Résumé

Le comportement haute-pression de fagots de nanotubes de carbone monoparois (SWNT) remplis avec des fullerènes C_{70} (ce que l'on appelle usuellement des peapods), de diamètre $1,35 \pm 0,1$ nm, a été étudié par spectroscopie Raman et comparé au comportement correspondant chez les SWNT non remplis. Nous démontrons expérimentalement que deux transitions de pression, réversibles, ont lieu dans les fagots de SWNT comprimés. La première transition, dans le domaine compris entre 2 et 2,5 GPa, est, pour les nanotubes du diamètre étudié, en bon accord avec les prédictions, d'une instabilité thermodynamique de la section du nanotube. Une interaction entre les fullerènes et les parois du tube est ensuite observée à environ 3,5 GPa, ce qui démontre une déformation progressive de la section des tubes. La seconde transition a lieu à des pressions comprises entre 10 et 30 GPa; elle est mise en évidence par deux effets : une forte décroissance de la fréquence Raman des modes tangentiels, et la disparition simultanée de modes Raman des fullerènes dans les peapods. La pression à laquelle la seconde transition a lieu dépend fortement de la nature du milieu transmetteur de pression. Nous signalons également des effets irréversibles à haute pression, comme le raccourcissement des tubes, la formation de nanostructures et, dans certains cas, la disparition des modes Raman des C_{70} . Aussi, des études par microscopie électronique en transmission soutiennent ces transformations.

A.2 Article

PHYSICAL REVIEW B 77, 125418 (2008)

Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation

Ch. Caillier, D. Machon, and A. San-Miguel

*Université de Lyon, F-69000, France**and Laboratoire PMCN, CNRS, UMR 5586, Université Lyon 1, F-69622 Villeurbanne, France*

R. Arenal

*Laboratoire d'Étude des Microstructures, ONERA-CNRS (UMR 104), 92322 Châtillon, France**and Materials Sciences Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA*

G. Montagnac and H. Cardon

*Université de Lyon, F-69000, France**and Laboratoire des Sciences de la Terre, ENS-Lyon, CNRS, Université Lyon 1, F-69364 Lyon, France*

M. Kalbac, M. Zukalova, and L. Kavan

J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, v.v.i. Academy Sciences of the Czech Republic, Dolejskova 3, Prague 18223 8, Czech Republic

(Received 19 December 2007; published 18 March 2008)

The high pressure behavior of bundled 1.35 ± 0.1 nm diameter single wall carbon nanotubes (SWNT) filled with C_{70} fullerenes (usually called *peapods*) has been investigated by Raman spectroscopy and compared with the corresponding behavior of the nonfilled SWNT. We show experimentally that two reversible pressure-induced transitions take place in the compressed bundle SWNT. The first transition, in the 2–2.5 GPa range, is in good correspondence with predictions of the thermodynamic instability of the nanotube circular cross section for the studied tube diameter. An interaction between the fullerenes and the tube walls is then observed at about 3.5 GPa, which evidences a progressive deformation of the tube cross section. The second transition takes place at pressures between 10 and 30 GPa, and is evidenced by two effects by a strong frequency downshift of the Raman transverse modes and the concomitant disappearance of the fullerenes Raman modes in peapods. The pressure at which the second transition takes place is strongly dependent on the nature of the pressure transmitting medium. We also report irreversible effects at high pressure as the shortening of the tubes, the formation of nanostructures and the disappearance of the C_{70} Raman signal in some cases. Transmission electron microscopy studies are also reported supporting these transformations.

DOI: [10.1103/PhysRevB.77.125418](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.125418)

PACS number(s): 78.30.Na, 61.46.Fg, 62.50.-p, 78.67.Ch

I. INTRODUCTION

The exceptional mechanical properties of carbon nanotubes are generating a huge scientific activity. The high value of their Young modulus or their high resilience is an example of those properties that find applications in the development of fibers or nanocomposite materials among others. In spite of the extensive investigation of their mechanical properties, important discrepancies between experiments and theory persist as well as between models themselves. In the case of single wall carbon nanotubes, to which we will restrict our discussion here, both theoretical works^{1–8} and experiments^{9–13} agree in pointing out the presence of a pressure-induced transition. Calculations propose that this transition involves a modification of the nanotube cross section from circular to oval, polygonized, or flattened, associated in some cases to an important volume collapse. Experimentally, the discrimination between these different possibilities has not been carried out. In addition, some calculations predict different types of modifications depending on the tube size or chirality.¹⁴

Most calculations agree on transition pressures scaling as $1/d^3$, where d is the nanotube diameter,^{3,4,7} as for the classical elastic theory of rings.¹⁵ For the most commonly studied tubes having a size distribution centered around 1.4 nm, the

predicted transitions range in the 1–2 GPa pressure domain. These predictions are corroborated by the observed modifications of the Raman signal at pressures between 1 and 3 GPa in bundled^{9,11,16} and individualized nanotubes.^{17,18} On the contrary, strong changes in the Raman¹⁰ or x-ray diffraction¹⁹ signals point out transitions in the 10 GPa domain for tubes of similar sizes. We show here that bundled nanotubes of diameter 1.35 ± 0.1 nm undergo two transitions in two distinct pressure domains. In peapods, where the encapsulated C_{70} fullerenes served as internal probes, the two transitions are also observed. The fullerene signal allowed to discriminate between some of the theoretical predictions for the first transition and provides some insight into the nature of the second one.

Dynamics of materials under high pressure can be studied with different techniques including neutron²⁰ or x-ray inelastic scattering.²¹ In the case of carbon nanotubes, optical resonance linked to their one-dimensional character makes Raman spectroscopy an extremely powerful technique to study their evolution.²² Both the attenuation of the radial breathing modes⁹ (RBMs) and changes in the pressure derivative of the tangential modes¹⁰ (TM) have been invoked as indicators of pressure-induced transformations.¹³ In some cases, a change of sign of the pressure derivative of the TM frequencies has been observed.^{10,18} For individualized nanotubes, the simul-

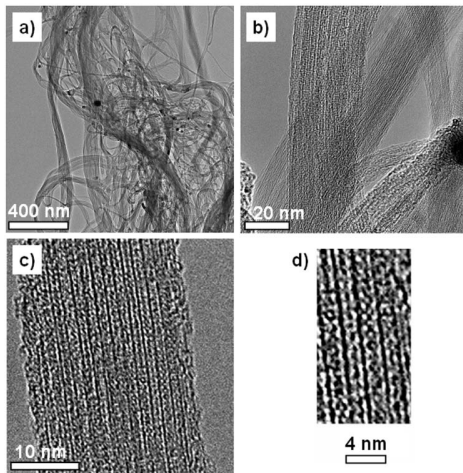


FIG. 1. Transmission electron microscopy images of the initial sample of peapods with different enlarging. It can be seen in (a) and (b) that the tubes are organized in bundles. From (c) and (d), we estimate the diameter of these tubes, close to 1.5 nm, and their filling factor, higher than 80%.

taneous attenuation of RBM and TM has been observed.¹⁷ In the case of bundled tubes, the loss of resonance of the RBM has been proposed to explain its attenuation.²³ This evidences one aspect of the difficulty in confronting the various experimental observations and theoretical predictions. In order to gain some insight in this complex panorama, the introduction of an internal probe inside the nanotubes is the strategy chosen in this paper. Fullerenes are good candidates for such an internal probe as they can easily fill nanotubes, their Raman signal is well defined and intense enough, and there exist previous high pressure studies. The C_{70} fullerene possesses an advantage with respect to C_{60} since the polymerization of the C_{70} oval molecule inside carbon tubes of rather small diameters is less favorable, as the preferred polymerization orientation is zig zag.^{24,25} In the present study, indeed, we have not found any indication of pressure-induced polymerization of C_{70} inside the nanotubes.

Several pressure studies have been carried out on C_{60} peapods,^{26–28} but less on C_{70} peapods.^{24,29} To our knowledge, there has been only one Raman study on C_{70} peapods under pressure.²⁹ In that work, the behavior of C_{60} and C_{70} peapods was investigated by Raman spectroscopy from 0 to 9 GPa. It revealed that the effective pressure acting on the C_{60} fullerenes is screened by the tube. For C_{70} peapods, the evolution of three fullerene Raman modes led the authors to conclude to a transition at around 2 GPa. This transition was interpreted as the switching of the oval C_{70} molecules from standing to lying position inside the tubes.

II. EXPERIMENTS

Bundled C_{70} @SWNT peapods (where SWNT denotes single wall nanotube) were prepared as buckypaper samples following a method described elsewhere.^{30,31} By electron microscopy and x-ray diffraction, we estimated the filling factor to be at least 80%, with a very low rate of nonendohedral C_{70}

fullerenes (see Fig. 1). The diameter of the tubes ranges from 1.25 to 1.47 nm, as estimated by Raman spectroscopy and x-ray diffraction.³⁰ A sample of empty closed nanotubes used to produce these peapods was also studied as a reference.

Transmission electron microscopy (TEM) studies were performed on a FEI Tecnai F20 FEG TEM/STEM microscope operating at 200 kV. High resolution TEM images [Figs. 1(c) and 1(d)] confirm the former values for the tube diameters. In fact, it is well established^{32,33} that in this kind of image, the fringes observed correspond to the (11) planes of the two-dimensional triangular network formed by the nanotubes in the bundle arrangement in the longitudinal projection. In such case, these images are not directly related to the individual nanotube atomic structure, but to that of the bundle network. Thus, measuring the distance between two of those fringes, the diameter dispersion of the nanotube can be deduced.³³ For the observed bundle [Fig. 1(d)], we found a diameter close to 1.5 nm, which is in agreement with the 1.25–1.47 nm range. It has been shown recently that the critical diameter for the switch between standing and lying orientations of the C_{70} molecules inside a single wall carbon nanotube (SWNT) lies between 1.42 and 1.44 nm.³⁴ In our sample, we thus expect that, even if some C_{70} molecules can be found in standing configuration as shown by x-ray diffraction,³⁰ most of the C_{70} molecules are in lying orientation.

High pressure experiments were carried out by using a diamond anvil cell with a metal gasket. The hole of the gasket serving as the compression chamber was set to 125 μm in diameter and 35 μm in thickness. This chamber was filled with a small piece of buckypaper, a ruby chip for pressure calibration, and the pressure transmitting medium (PTM). Three PTMs were used: paraffin oil, a 4:1 methanol:ethanol mixture, and argon, referred in the following as oil, alcohol, and argon, respectively. Raman spectra were measured *in situ* in backscattering geometry on a Jobin Yvon Labram HR800 spectrometer, with a spectral resolution of about 0.5 cm^{-1} . The laser wavelength was 514.5 nm, which optimizes the resonant Raman signal of both nanotubes and fullerenes.²⁹

We could, thus, observe separately the RBMs [Fig. 2(a)] and TMs or G band [Fig. 2(c)] of the tubes around 160–200 cm^{-1} and 1400–1600 cm^{-1} , respectively, as well as the spectral region between the RBM and the D band (350–1280 cm^{-1}), containing many weak modes from the C_{70} fullerenes and some nanotube intermediate modes [Fig. 2(b) in oil and Fig. 3 in alcohol]. The C_{70} modes are clearly discernible from the SWNT ones, which have a full width at half maximum (FWHM) significantly larger because of the nanotube diameter distribution. A comparison with the spectra of the empty nanotubes at different pressures allows to distinguish the C_{70} modes from the other components (nanotubes or PTM bands). The positions of the C_{70} and nanotube modes at ambient pressure are shown as tick marks in the lower plot of Figs. 2(b) and 3. The spectra were recorded at different pressures up to the disappearance of most of the fullerene modes in oil (some modes remained at about 700 cm^{-1}) and of all the modes in alcohol. The spectra recorded with argon as PTM are not shown as they are very similar to those of the alcohol case (see below).

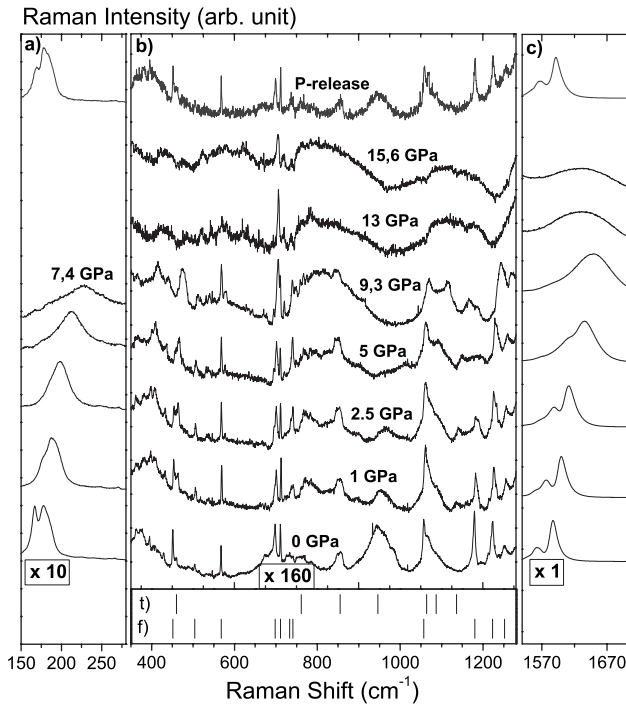


FIG. 2. Pressure evolution of the Raman spectra of C_{70} peapods when paraffin oil is used as pressure transmitting medium. (a) RBM signal up to its attenuation. (b) Spectral region between 350 and 1280 cm^{-1} dominated by the C_{70} modes. The lower central panel shows the peak positions corresponding to the contribution to the signal of (t) nanotubes and (f) C_{70} fullerenes at ambient pressure. (c) TM signal. The upper spectra shown in the three panels were measured after pressure release. The boxes under the lower spectra give the magnification of the different spectra at ambient pressure.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Low pressure transition

A regular upshift of the RBM frequencies of about 6 cm^{-1} is observed up to their disappearance at around 8 GPa in oil and at 14 GPa in alcohol and argon. This upshift value is in the lower mean of former observations on single-walled carbon nanotubes^{9,13,17,35} and is consistent with values obtained on double-walled carbon nanotubes.³⁶ In Fig. 4, the linewidth of the RBM is plotted versus the pressure for peapods in oil, alcohol, and argon, and empty nanotubes in oil. We observe the onset of a progressive increase of this linewidth between 2 and 2.5 GPa in all cases, which is associated with the onset of the progressive attenuation of the RBM signal. Within our precision, this critical pressure is independent of the filling of the tubes as well as the choice of PTM. The independence from the endohedral filling of the value of this transition pressure strongly suggests the weak character of the fullerene-tube interaction from ambient pressure to 2 GPa. This is also supported by the weak pressure dependence of the Raman fullerene modes in this pressure domain as it will be discussed later. Contrarily to the transition pressure value, the broadening rate of the RBM after the transition strongly depends on the filling of the tubes, and slightly on the choice of PTM (see Fig. 4). The viscosity of the PTM,

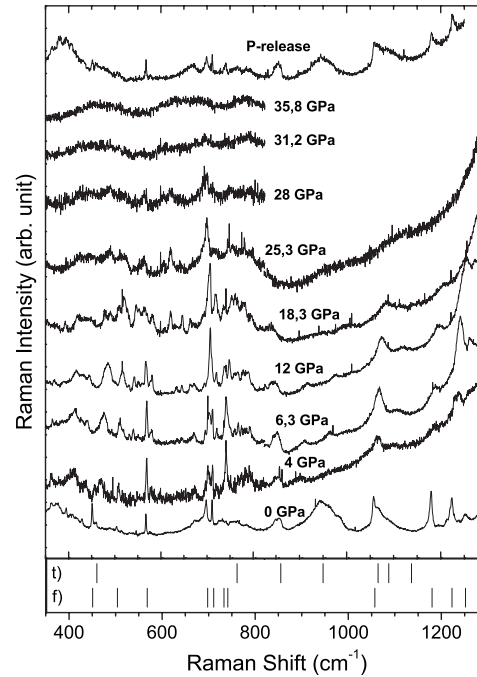


FIG. 3. Pressure evolution of the Raman spectra between 350 and 1280 cm^{-1} of the C_{70} peapods when a 4:1 methanol:ethanol mixture is used as pressure transmitting medium. As in Fig. 2, the lower plot shows the peak positions corresponding to the contribution to the signal of (t) nanotubes and (f) C_{70} fullerenes at ambient pressure.

or steric arguments having consequences on the modulation of the pressure-induced deformations, may explain these differences.

In Fig. 5(a) [Fig. 5(b)] we show the pressure evolution of the position of C_{70} Raman modes when oil (alcohol and argon) is used as PTM. It is worth noting that in this figure, as in Fig. 4, the results are exactly the same in alcohol and argon, which justifies why both results are presented together in the same graph. At 3.5 GPa, we observe in Fig. 5(a) a strong variation of three mode intensities (450 , 740 , and 1180 cm^{-1}) and a clear change in the pressure derivative frequency of three other fullerene modes. Except for the modes between 565 and 745 cm^{-1} , the frequencies of which are quite insensitive to pressure, most of the slopes change from less than $1\text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ to several $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$, as shown in Table I. In the case of argon and ethanol as PTM [Fig. 5(b)] this transition cannot be observed because the starting pressure was higher, due to the cell loading protocol. Nevertheless, according to the linear fits obtained from Fig. 5(a), the slopes are perfectly consistent with the values measured after the transition at 3.5 GPa. As shown in Table I, the post-transition values are also in good agreement with the ones found when compressing pristine C_{70} crystals,³⁷ where all fullerenes lie in layers. All these observations are a sign of the onset of the interaction between the tubes and the fullerenes or/and between the fullerenes themselves. We note that the observed change in the pressure derivative of the C_{70} frequencies is of opposite sign to the ones observed in Ref. 29. The origin of such a discrepancy can be due to the fact

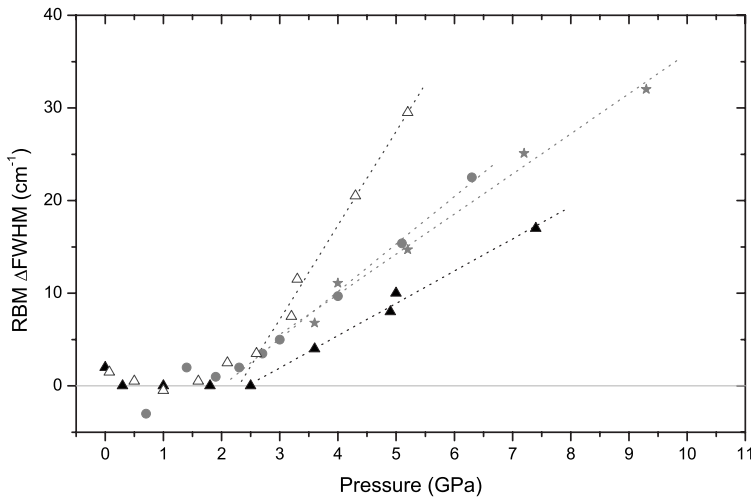


FIG. 4. Pressure variation of the RBM line-width of the C_{70} peapods in oil (filled triangles), alcohol (filled circles), and argon (filled stars), and empty nanotubes in oil (hollow triangles). Dashed lines are linear fits after the transition.

that the very weak signal of the fullerenes observed in that work coincides with the signal of the PTM: a 4:1 methanol:ethanol mixture, which evolves under pressure as shown in Ref. 38.

The pressure values of 2–2.5 GPa, at which we observe the change of evolution on the RBM, are in good agreement with the theoretically predicted pressure of transition for our tube size. These predictions involve nanotube cross-section modifications,^{1,2,4–7} in agreement with other experimental observations.^{9,11,16,18} In addition, our results show that (i) the cross-section modification should be compatible with the presence of C_{70} fullerene inside the tubes, (ii) the transition does not give rise to an immediate enhancement of the fullerene-tube or fullerene-fullerene interaction, which takes place at higher pressures, and (iii) both the fullerene modes and the FWHM of the RBM show a monotonous behavior with pressure from the observed transition pressures. All

these constraints exclude nanotube cross-section changes involving an important volume reduction, as, for instance, the flattening of the tubes. They also let us envisage a progressive modification of the nanotube cross section from the transition. Possible nanotube shapes compatible with such constraints and corresponding to several predictions, like ovalization and polygonization, are shown in Figs. 6(b) and 6(e).

B. High pressure transition

In Fig. 7 is shown the frequency of the TM maximum intensity vs the pressure for peapods in oil, alcohol, and argon. We see that the pressure derivative frequency $\partial\omega_{TM}/\partial P$ is, first, roughly constant with a value of about $10 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, which is in the higher mean of former observations on single-walled carbon nanotubes^{9,13,17} and higher

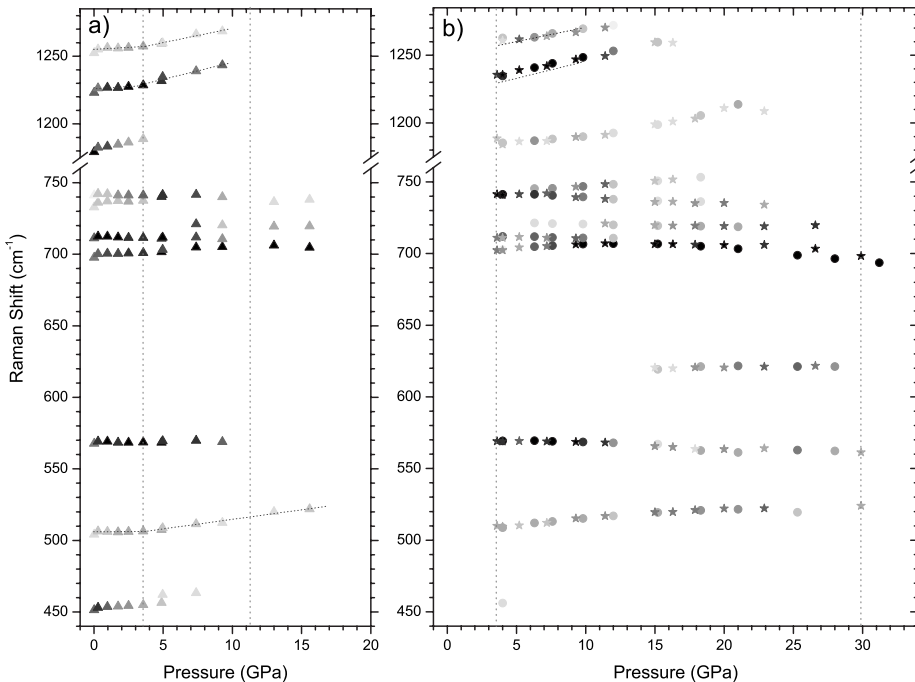


FIG. 5. Pressure evolution of the Raman mode frequencies for the encapsulated C_{70} fullerenes with (a) oil or (b) alcohol (circles) and argon (stars) as pressure transmitting medium. The mode intensities are normalized to the highest of each pressure. The obtained relative intensities are displayed in gray level. The vertical dashed lines mark the observed transitions (see text). Linear fits are included in (a) for modes having an important change in their pressure slopes upon the first transition. These fits are kept in (b) for comparison.

TABLE I. Frequencies of the different C_{70} Raman modes (ω_0) and their pressure derivative ($d\omega/dP$) in our peapod sample when the PTM is oil [see Fig. 5(a)] compared to the case of pristine C_{70} (Ref. 37). The mode frequencies at ambient pressure, ω_0 , obtained in this work (peapod) and in Ref. 37 (pristine) are shown in the first two columns. In the next three columns the measured pressure derivatives of these modes are given, $d\omega/dP$, before the transition at 3.5 GPa ($P < P_t$), after the transition ($P > P_t$) and as obtained in Ref. 37 (pristine), respectively. In the cases where a comparison is possible, we observe that the pressure derivative frequencies obtained after the transition and in pristine C_{70} compare better.

Peapod	ω_0 (cm ⁻¹)	$d\omega/dP$ (cm ⁻¹ GPa ⁻¹)		
	Pristine ^a	$P < P_t$	$P > P_t$	Pristine ^a
451		0.6	2.1	
504		0.0	1.1	
568	564	0.0	0.0	-0.06
698		0.4	0.4	
711		-0.1	-0.1	
741	740	-0.2	-0.2	0.12
1057	1065	0.4	1.3	1.1
1179	1182	2.0	Disapp.	4/-10.3
1223	1224	0.6	2.5	3.2
1252		0.6	2.1	

^aReference 37.

than values obtained on double-walled carbon nanotubes.³⁶ The shift of the TMs under pressure can be related to the Gruneisen parameters and the applied mechanical strain³⁹ as is also observed in electrochemical doping effects.⁴⁰ An important frequency downshift is then observed in the 10–35 GPa range, depending on the experiment: 11 ± 2 GPa for peapods in oil, 14 ± 1 GPa for nonfilled tubes in oil, and 30 ± 2 GPa for peapods in alcohol or argon. No clear frequency downshift is observed for nonfilled tubes in alcohol or argon up to 43 GPa. On pressure release, a strong hysteresis is observed. The initial TM shape and frequency are recovered only at ambient pressure. For peapods, the key point is the simultaneity between this frequency downshift and the disappearance of most of the C_{70} modes (Fig. 5),

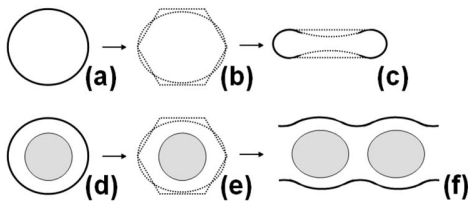


FIG. 6. Proposed pressure evolution of the nanotube shape in nanotube [from (a) to (c)] and peapods [from (d) to (f)]. Arrows correspond to the two observable transitions in each system at low pressure [(a) → (b) and (d) → (e)] and at high pressure [(b) → (c) and (e) → (f)]. (a)–(e) show the proposed cross sections: [(a) and (d)] circular, [(b) and (e)] elliptical or polygonized, and (c) race-track or peanut type. In (f) is shown a longitudinal cut of the peapod after the second transition. See text for discussion.

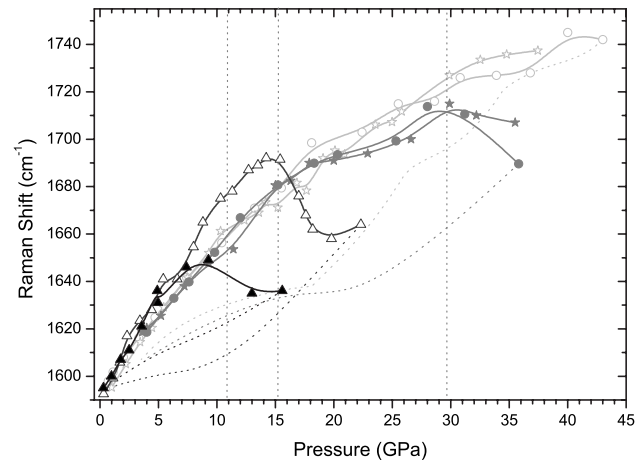


FIG. 7. Measured pressure evolution of the frequency of the TM maximum intensity for the peapods (filled symbols) and the empty nanotubes (hollow symbols) in oil (triangles), alcohol (circles), and argon (stars). The solid lines are guides for the eye for increasing pressures; the dashed lines represent the approximative paths during the decompression. The vertical dashed lines mark the transitions where the TM frequencies suddenly downshift. The data for empty nanotube in argon (hollow stars) are obtained from Ref. 23.

suggesting a strong interaction between the nanotube and the endohedral C_{70} in peapods. It is, however, interesting that the same type of TM downshift process seems to affect both the peapods and the empty nanotubes.

The most striking observation, which is the concomitant TM frequency downshift with the attenuation of the C_{70} Raman modes, suggests the possibility that the nanotubes become strongly deformed. Nevertheless, the similar type of frequency downshift measured for peapods and nonfilled nanotubes excludes a physical origin of the observed downshift as due to the interaction between the tube and the fullerenes. Finally, the observation of a strong hysteresis also reinforces the idea that the TM frequency downshift should be related to important changes on the nanotube structure. For empty tubes, the flattening of the tube cross section [depicted in Fig. 6(c)], which would correspond to an important tube deformation compatible with our observations, has been predicted in this range of pressure.^{1,3} The TM frequency downshift can be explained by a change in the nanotube symmetry, as proposed in Ref. 41, or/and by the interaction between the two sides of the nanotube wall. For peapods, as noticed previously, the flat shape is not expected for steric reasons. In fact, even if in intercalated systems the bulk modulus of fullerenes has been found to be smaller than in pristine phases,⁴² it remains exceptionally high and, for most purposes, fullerenes can be considered as nondeformable objects. For that reason, peapods may rather transform at high pressure toward the shape which was predicted in Ref. 43 at ambient conditions, in the case of peapods having small diameters. This type of deformation is depicted in Fig. 6(f). In such a case, the nanotubes are predicted to strongly interact with the encapsulated fullerenes, as expected here. Thus, the associated TM frequency downshift can be explained by similar processes: an alteration of the nanotube longitudinal

symmetry or/and the interaction between the nanotube wall and the encapsulated C_{70} molecules. For both peapods and empty tubes, the strong hysteresis observed in Fig. 7 can be explained by a strong (attractive van der Waals bonding) interaction between the carbon layers, which would maintain the deformations during the release of the pressure.⁵

These different types of deformations may explain the lower transition pressure values obtained for peapods compared to empty nanotubes: 11 ± 2 GPa for peapods versus 14 ± 1 GPa for empty tubes in oil; 30 ± 2 GPa for peapods versus no transition up to 43 GPa for empty tubes in alcohol or argon. It is interesting here to compare the different effects on the high pressure stability of SWNT depending on the type of tube filling, which we can qualify as disconnected in the case of fullerene filling (peapods) or connected in the case of filling with another carbon nanotube, i.e., in double wall carbon nanotubes (DWNTs). In fact, whereas in DWNT the inner tube supports the outer tube, leading to higher transition pressures,^{36,44,45} we have found that the opposite is observed in C_{70} peapods. The inhomogeneity in local constraints in peapods can be at the origin of such differences.

It is also worth noting that, contrarily to the first transition, the critical pressure of this second transition highly depends on the choice of PTM. PTM effects on the high pressure evolution of SWNT have already been reported.^{35,38,46–49} However, we note here that again alcohol and argon give exactly the same results both for peapods and nonfilled tubes. These “delayed” transitions, obtained when the PTM is alcohol or argon, may be explained by their higher hydrostaticity or the small size of the molecules, which may allow them to penetrate more easily in the bundle’s interstitial regions and, thus, to stabilize the tubes. We can also consider the stabilizing effect of the penetration of the PTM inside the tubes as reported in Ref. 23.

In the case of nonfilled tubes, flattened structures have been predicted either as a first order phase transformation from the circular cross section with an important volume collapse⁵ or as a continuous evolution from an intermediate elliptic cross-section phase without volume collapse.¹ Here, we first observe for the SWNT a low pressure transition corresponding to the change of the original circular cross section of the tubes [Fig. 6, (a) \rightarrow (b)]. This low pressure transition is found to be incompatible with a volume collapse (see Sec. III A) and is followed by a continuous and monotonous evolution of the Raman spectra (especially of the RBM enlargement and attenuation), which suggests a continuous change of the cross section. At higher pressure, the second transition is due to an important change of the nanotube structure. In correspondence with calculations, this second transition is attributed to the flattening of the tube’s cross section in the case of nonfilled tubes [Fig. 6, (b) \rightarrow (c)]. The predictions of Ref. 1 are probably those showing better agreement with our experimental results.

C. Irreversible effects

As can be seen in Figs. 2, 3, and 7, the two observed transitions appear as reversible and only minor modifications are found in the recovered Raman spectra. In the following,

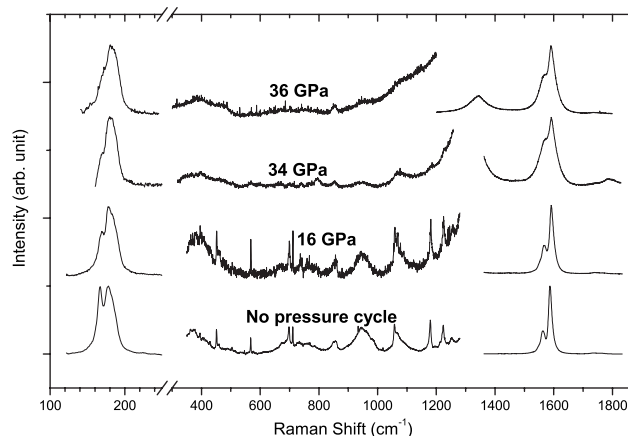


FIG. 8. Recovered spectra of peapods at ambient conditions after different pressure treatments (16, 34, and 36 GPa) when the pressure transmitting medium is oil.

we discuss the presence of irreversible effects on peapods in the light of higher pressure treatments and TEM images.

In Fig. 8, we show the recovered Raman spectra of peapods at ambient conditions after different pressure treatments using oil as PTM. We observe with increasing pressure of treatment the rise of the intensity of the D band, the attenuation of the RBM, and the enlargement of the TM. All these signs correspond to the creation of defects in the nanotubes.⁵⁰ Interestingly, the attenuation of the RBM begins from low frequencies (see the mode around 165 cm^{-1}), which correspond to the nanotubes of higher diameters. This is in agreement with the results obtained by photoluminescence in Ref. 17, suggesting that the structural damages are facilitated in nanotubes of large diameters. We observe a perfect reversibility of the frequencies of the nanotube intermediate modes and of those of C_{70} , but also the attenuation of their intensity with increasing pressure. After a pressure treatment at 36 GPa, the C_{70} modes are not detectable, whereas a nanotube intermediate mode at 850 cm^{-1} is still observed. This attenuation is correlated to an intensity enhancement of the D band.

In Fig. 9, we compare the recovered spectra of the peapods after a pressure cycle at 36 GPa with the different PTMs. We observe exactly the same shapes for the RBM and the TM, but the D band is more pronounced in the case of oil. The Raman signal of the C_{70} molecules has disappeared in the case of oil, whereas it is still present in the case of alcohol and argon. In these latter cases, the reversibility of the mode frequencies and relative intensities is perfect, except for the mode at 450 cm^{-1} . This must be related to the PTM dependence found for the high pressure transition: once again, (i) the results are PTM dependent, (ii) alcohol and argon give the same results, and (iii) pressure effects seem to be delayed when alcohol or argon is used, compared to the case of oil.

In Fig. 10 are shown TEM images of the peapod bundles after pressure treatment at (a) 22 GPa in oil and [(b)–(d)] 36 GPa in alcohol. In Figs. 10(a) and 10(b), we observe that the length of the peapods is reduced with respect to the original sample (Fig. 1). This shortening of the peapod bundle

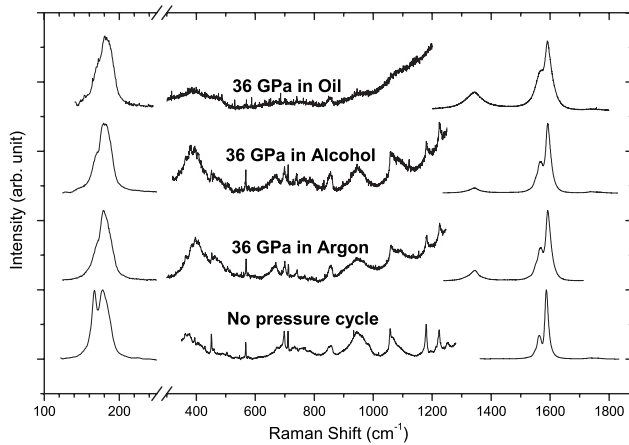


FIG. 9. Recovered spectra of peapods at ambient conditions after a pressure cycle up to 36 GPa when using oil, alcohol, or argon as pressure transmitting medium.

length may be associated with shear forces related to the extrusion of the PTM after its solidification. We also observe in Figs. 10(c) and 10(d) the transformation of part of the original sample. In fact, in addition to the remaining peapods, we found additional nanostructures such as (c) multi-walled nanocones and (d) polygonized nano-onions, which were not detected by Raman spectroscopy. We can also observe in these two micrographs, close to these additional nanostructures, other structures that could correspond to disordered peapod bundles.

Finally, we see that high pressure treatments induce defects in the peapods (including their shortening), and can transform a part of them into other nanostructures. These nanostructures representing a mixture of multiwalled nanocones and disordered sp^2 clusters [see Fig. 10(c)] must contribute to the defects that are responsible for the increase of the D band. It is worth noting that the D band also rises when argon is used as PTM (Fig. 9). Therefore, these defects cannot solely be attributed to a chemical interaction between the nanotubes and the PTM, for instance, covalent bond creation. It is remarkable that the alteration of the peapods—and, thus, their transformation into other structures—begins from the nanotubes of larger diameters. This may be explained by the fact that the latter are more subjected to pressure-induced deformations.

After a pressure treatment at 36 GPa, contrarily to the case of alcohol and argon, the Raman spectra are strongly modified when the PTM is oil: the C_{70} modes disappear and the D band is more intense. Moreover, the recovered sample was transformed into powder, and it was not possible to recover some of it for the TEM experiments. All this suggests that important transformations also occurred in this case. It is surprising to see that the (relatively) intense C_{70} modes disappear, while the nanotube intermediate modes are still visible. This looks like an alteration of the C_{70} molecules inside preserved nanotubes. Amorphization of pristine C_{70} have, indeed, been reported in the 20–35 GPa domain, with an irreversibility occurring presumably at 35 GPa.^{51,52} However, the creation of defects and the shortening of the tube can also

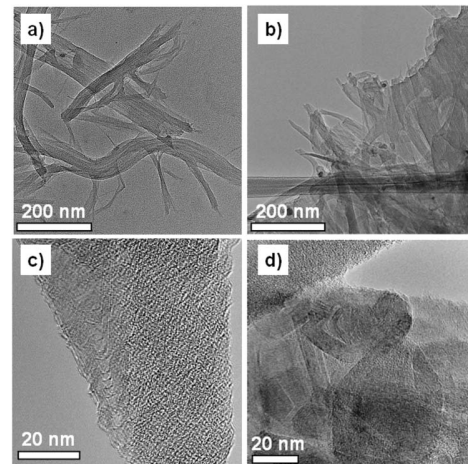


FIG. 10. Transmission electron microscopy images of the sample of peapods after pressure treatment. The nanotube bundles are shorter (broken) after a pressure treatment at (a) 22 GPa in oil and (b) 36 GPa in alcohol. Additional nanostructures are also formed after a 36 GPa treatment in alcohol, like these (c) multi-walled nanocones and (d) polygonized nano-onions.

explain our observation. The nanotube intermediate modes have, indeed, been predicted to be tube-length dependent, with no intensity at all for infinite length.⁵³ The relative intensity of the nanotube intermediate modes may have been enhanced by the shortening of the tubes. More generally, such a nanotube intermediate mode enhancement has been reported when defects are created in SWNT.⁵⁴ Therefore, our observations are consistent with a very weak signal of the few untransformed (short and damaged) peapods, where only the nanotube modes can be seen.

IV. SUMMARY

In situ high pressure studies monitored via Raman spectroscopy have been performed on bundles of single-walled carbon nanotubes filled with C_{70} molecules. We have provided strong evidence that the single wall carbon nanotubes undergo two transitions under pressure. These transitions are detected by a modification of the Raman spectra of the RBM and TM, but also of the encapsulated C_{70} fullerenes when present. The first transition occurs at about 2–2.5 GPa independent of the choice of the pressure transmitting medium, as well as of the filling or not of the tubes. The transition is characterized by the broadening of the RBM and is followed by a change in the slopes of the C_{70} Raman modes (when present) at 3.5 GPa. We explain this by a change of the nanotube cross section toward the predicted oval or polygonized shape, which causes the compression of the encapsulated fullerenes shortly after. We cannot exclude that this interaction is associated with the flip of standing C_{70} fullerenes toward lying configuration. The second transition takes place in the 10–30 GPa range. This transition highly depends on the choice of the PTM and the filling of the tubes. It is characterized by the simultaneous frequency downshift of the TM and disappearance of the C_{70} Raman modes (when

present). We assign this behavior to the predicted flattening of the empty tubes and the deformation of the peapods toward a shape predicted for peapods of small diameters. In accordance with the literature, the observed TM frequency downshift can be due to the attracting van der Waals or bonding forces between the carbon layers (tube walls or fullerenes) or/and the alteration of the nanotube symmetry. Other possibilities such as the predicted tube interlink cannot be excluded.² We have also evidenced the shortening of the tubes under pressure, the formation of additional nanostructures, and, in one case, the disappearance of the C₇₀ Raman signal, either due to the alteration of the encapsulated fullerenes inside the tubes or the combined effect of transformations and defect creation in the tubes.

The two successive transitions experimentally observed here in single wall carbon nanotubes under pressure are in very good agreement with the theoretical predictions of Chan *et al.*¹ (bundled tubes) or Zang *et al.*³ (individual tubes). Nevertheless, they are in contradiction with some predictions of a sudden flattening transition occurring in the 1–2 GPa range for nanotubes in bundles.⁵ However, the effect of pressure may highly depend on the samples, especially between isolated and bundled tubes. For example, a negative compo-

nent of the TM frequency, as is observed for our second transition, has also recently been observed in individualized empty tubes after a pressure transition around 2 GPa by Freire *et al.*¹⁸ Therefore, further investigations may be necessary to determine on which conditions theoretical works and experiments can be in good agreement. We found a strong effect of the PTM on the higher pressure transition, which is the expression of the different interaction between the PTM molecules and the nanotubes. This can also be discussed in the light of our knowledge on nanocomposite materials, since the pressure transmitting media are solid at the considered pressures. The interface issues in nanofiber composites are well known as a key factor of the composite physical properties. We suggest that the different interphases obtained with the different PTMs are at the origin of our observations. This opens other perspectives for the study of the mechanical stability of carbon nanotube composite materials.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Czech Ministry of Education through a grant LC-510.

- ¹S.-P. Chan, W.-L. Yim, X. G. Gong, and Z.-F. Liu, *Phys. Rev. B* **68**, 075404 (2003).
- ²S. Reich, C. Thomsen, and P. Ordejon, *Phys. Status Solidi B* **235**, 354 (2003).
- ³J. Zang, A. Treibergs, Y. Han, and F. Liu, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 105501 (2004).
- ⁴R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. Cohen, and S. Louie, *Phys. Status Solidi B* **241**, 3352 (2004).
- ⁵J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, and M. S. P. Shaffer, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 095501 (2004).
- ⁶M. Hasegawa and K. Nishidate, *Phys. Rev. B* **74**, 115401 (2006).
- ⁷W. Yang, R. Z. Wang, X. M. Song, B. Wang, and H. Yan, *Phys. Rev. B* **75**, 045425 (2007).
- ⁸A. N. Imtani and V. K. Jindal, *Phys. Rev. B* **76**, 195447 (2007).
- ⁹U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, and P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **59**, 10928 (1999).
- ¹⁰P. Teredesai, A. Sood, D. Muthu, R. Sen, A. Govindaraj, and C. Rao, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 296 (2000).
- ¹¹M. J. Peters, L. E. McNeil, J. P. Lu, and D. Kahn, *Phys. Rev. B* **61**, 5939 (2000).
- ¹²S. Rols, I. N. Gontcharenko, R. Almairac, J. L. Sauvajol, and I. Mirebeau, *Phys. Rev. B* **64**, 153401 (2001).
- ¹³I. Loa, *J. Raman Spectrosc.* **34**, 611 (2003).
- ¹⁴M. H. F. Sluiter and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **69**, 224111 (2004).
- ¹⁵M. Lévy, *J. Math. Pures Appl.* **3**, 5 (1884).
- ¹⁶J. Sandler, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, M. A. Montes-Morán, C. A. Cooper, R. J. Young, and M. P. Halsall, *Phys. Rev. B* **67**, 035417 (2003).
- ¹⁷S. Lebedkin, K. Arnold, O. Kiowski, F. Hennrich, and M. M. Kappes, *Phys. Rev. B* **73**, 094109 (2006).
- ¹⁸P. T. C. Freire, V. Lemos, J. A. Lima Jr., G. D. Saraiva, P. S. Pizani, R. O. Nascimento, N. M. P. S. Ricardo, J. Mendes Filho, and A. G. Souza Filho, *Phys. Status Solidi B* **244**, 105 (2007).
- ¹⁹S. M. Sharma, S. Karmakar, S. K. Sikka, P. V. Teredesai, A. K. Sood, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. B* **63**, 205417 (2001).
- ²⁰S. Klotz, J. M. Besson, G. Hamel, R. J. Nelmes, J. S. Loveday, W. G. Marshall, and R. M. Wilson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1735 (1995).
- ²¹M. H. Krisch, A. Mermet, A. San Miguel, F. Sette, C. Masciovecchio, G. Ruocco, and R. Verbeni, *Phys. Rev. B* **56**, 8691 (1997).
- ²²A. Souza-Filho, A. Jorio, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, R. Saito, and M. S. Dresselhaus, *Nanotechnology* **14**, 1130 (2003).
- ²³A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aouizerat, A. San Miguel, J.-L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, and P. Petit, *Phys. Rev. B* **72**, 035409 (2005).
- ²⁴M. Chorro, J. Cambedouzou, A. Iwasiewicz-Wabnig, L. Noé, S. Rols, M. Monthieux, B. Sundqvist, and P. Launois, *Europhys. Lett.* **79**, 56003 (2007).
- ²⁵A. V. Soldatov, G. Roth, A. Dzyabchenko, D. Johnels, S. Lebedkin, C. Meingast, B. Sundqvist, M. Haluska, and H. Kuzmany, *Science* **293**, 680 (2001).
- ²⁶S. Kawasaki, T. Hara, T. Yokomae, F. Okino, H. Touhara, H. Kataura, T. Watanuki, and Y. Ohishi, *Chem. Phys. Lett.* **418**, 260 (2006).
- ²⁷M. Chorro, S. Rols, J. Cambedouzou, L. Alvarez, R. Almairac, J.-L. Sauvajol, J.-L. Hodeau, L. Marques, M. Mezouar, and H. Kataura, *Phys. Rev. B* **74**, 205425 (2006).
- ²⁸Y. Zou *et al.*, *Phys. Rev. B* **76**, 195417 (2007).
- ²⁹P. M. Rafailov, C. Thomsen, and H. Kataura, *Phys. Rev. B* **68**, 193411 (2003).

- ³⁰H. Kataura, Y. Maniwa, M. Abe, A. Fujiwara, T. Kodama, K. Kikuchi, H. Imahori, Y. Misaki, S. Suzuki, and Y. Achiba, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **74**, 349 (2002).
- ³¹L. Kavan, L. Dunsch, H. Kataura, A. Oshiyama, M. Otani, and S. Okada, *J. Phys. Chem. B* **107**, 7666 (2003).
- ³²A. Thess *et al.*, *Science* **273**, 483 (1996).
- ³³A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, and J.-P. Salvetat, *Understanding Carbon Nanotubes, From Basics to Applications*, Lecture Notes in Physics Vol. 677 (Springer-Verlag, Berlin, 2006).
- ³⁴M. Chorro, A. Delhey, L. Noe, M. Monthieux, and P. Launois, *Phys. Rev. B* **75**, 035416 (2007).
- ³⁵A. Merlen, P. Toulemonde, N. Bendiab, A. Aouizerat, J.-L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, P. Petit, and A. San Miguel, *Phys. Status Solidi B* **243**, 690 (2006).
- ³⁶J. Arvanitidis, D. Christofilos, K. Papagelis, K. S. Andrikopoulos, T. Takenobu, Y. Iwasa, H. Kataura, S. Ves, and G. A. Kourouklis, *Phys. Rev. B* **71**, 125404 (2005).
- ³⁷D. W. Snoke, Y. S. Raptis, and K. Syassen, *Phys. Rev. B* **45**, 14419 (1992).
- ³⁸P. Puech, H. Hubel, D. J. Dunstan, A. Bassil, R. Bacsá, A. Peigney, E. Flahaut, C. Laurent, and W. S. Bacsá, *Phys. Status Solidi B* **241**, 3360 (2004).
- ³⁹P. M. Rafailov and C. Thomsen, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **7**, 461 (2005).
- ⁴⁰L. Kavan and L. Dunsch, *ChemPhysChem* **8**, 974 (2007).
- ⁴¹W. Yang, R.-Z. Wang, Y.-F. Wang, X.-M. Song, B. Wang, and H. Yan, *Phys. Rev. B* **76**, 033402 (2007).
- ⁴²R. Poloni, M. V. Fernandez-Serra, S. Le Floch, S. De Panfilis, P. Toulemonde, D. Machon, W. Crichton, S. Pascarelli, and A. San-Miguel, *Phys. Rev. B* **77**, 035429 (2008).
- ⁴³M. Yoon, S. Berber, and D. Tománek, *Phys. Rev. B* **71**, 155406 (2005).
- ⁴⁴P. Puech, H. Hubel, D. J. Dunstan, R. R. Bacsá, C. Laurent, and W. S. Bacsá, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 095506 (2004).
- ⁴⁵V. Gadagkar, S. Saha, D. Muthu, P. K. Maiti, Y. Lansac, A. Jagota, A. Moravsky, R. Loutfy, and A. Sood, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **7**, 1753 (2007).
- ⁴⁶S. Kawasaki, Y. Matsuoka, T. Yokomae, Y. Nojima, F. Okino, H. Touhara, and H. Kataura, *Phys. Status Solidi B* **241**, 3512 (2004).
- ⁴⁷P. Puech, E. Flahaut, A. Sapelkin, H. Hubel, D. J. Dunstan, G. Landa, and W. S. Bacsá, *Phys. Rev. B* **73**, 233408 (2006).
- ⁴⁸J. E. Proctor, M. P. Halsall, A. Ghandour, and D. J. Dunstan, *J. Phys. Chem. Solids* **67**, 2468 (2006).
- ⁴⁹M. J. Longhurst and N. Quirke, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 145503 (2007).
- ⁵⁰M. Hulman, V. Skákalová, S. Roth, and H. Kuzmany, *J. Appl. Phys.* **98**, 024311 (2005).
- ⁵¹N. Chandrabhas, A. K. Sood, D. V. S. Muthu, C. S. Sundar, A. Bharathi, Y. Hariharan, and C. N. R. Rao, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 3411 (1994).
- ⁵²J. R. Patterson, S. A. Catledge, Y. K. Vohra, J. Akella, and S. T. Weir, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5364 (2000).
- ⁵³R. Saito, T. Takeya, T. Kimura, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **59**, 2388 (1999).
- ⁵⁴V. Skákalová, J. Maultzsch, Z. Osváth, L. P. Biró, and S. Roth, *Phys. Status Solidi (RRL)* **1**, 138 (2007).

Annexe B

Programmes utilisés pour les calculs

B.1 Calcul de la pression d'ovalisation

B.1.1 Différence d'enthalpie entre deux excentricités proches de zéro

```
function [dh] = dh(d,P)
// dh : différence d'enthalpie (a.u.) entre les excentricité 0.001 et 0.002
// d : diamètre initial du tube (nm)
// P : pression (GPa)

// constantes mécaniques
alph = 1109 * 3.35 // GPa.A (traction compression)
bet = 133 // GPa.A^3 (flexion)
delt = 3.35 // A (épaisseur du feuillet)

r = d/2*10 // rayon du tube (A)
ri = r/(1+bet/alph*1/r^2) // rayon correspondant à la circonférence avant
enroulement
C_0 = 2*%pi*ri // circonférence correspondante

function [c]=C(a,e)
// C : circonférence du tube (A)
// a : demi-grand axe de l'ellipse (A)
// e : excentricité de l'ellipse
[c] = integrate('4*a*sqrt(1-e^2*sin(t)^2)', 't', 0, %pi/2)
endfunction

function [i] = I(e)
[i] = integrate('(1-e^2*cos(t)^2)^(-5/2)', 't', 0, %pi/2)
endfunction

// enthalpie linéaire
function [y]=H(e,a)
y = alph/2*C_0*(1-C(a,e)/C_0)^2+4*bet*(1-e^2)/a*I(e)
```

```

    +%pi*(a^2*sqrt(1-e^2)+a*delt*(1+sqrt(1-e^2))+delt^2)*P
endfunction

// dérivée
function [y]=dHa(e,a)
y = derivative(list(H,e),a)
endfunction

// demi-grand axe minimisant H pour tout e
function [y]=a0(e)
y = fsolve(ri,list(dHa,e),1.d-15)
endfunction

// enthalpie linéaire suivant a0(e)
function [y]=Ha(e)
y = H(e,a0(e))
endfunction

// résultat
dh = Ha(0.002)-Ha(0.001)

endfunction

```

B.1.2 Recherche de la pression d'ovalisation

```

function [pt]=Pt(d)
// d : diamètre du tube (nm)
// Pt : Pression d'ovalisation (GPa)

exec("dh.sci",-1) // chargement du programme dh(d,P)

P1 = 0
P2 = 1

h = dh(d,P2)

// recherche de la première pression supérieure à Pt (dh < 0)
while h>0 do
    P1 = P2
    P2 = 2*P2
    h = dh(d,P2)
end

// recherche de Pt par dichotomie
while P2-P1>0.01,
    P3 = (P1+P2)/2
    h = dh(d,P3)
    if h>0 then // si dh>0, Pt > P3, donc P3<Pt<P2

```

```

    P1=P3
  else
    P2=P3
  end
end
end

pt = round(P1*100)/100 // arrondi à 0.01 GPa

endfunction

```

B.2 Calcul de la structure de bandes par la méthode des liaisons fortes

B.2.1 Déformations du tube

```

function [dc, dl] = NTdeform(di, P)
// P : pression (GPa)
// di : diametre initial (avant enroulement) (A)
// dc : déformation de la circonférence
// dl : déformation longitudinale

ri = di/2
r0 = ri

// coefficients mécaniques des nanotubes
alph = 1109 * 3.35 // GPa.A (module de traction/compression)
bet = 133 // GPa.A^3 (module de flexion)
nu = 0.25 // Coefficient de Poisson

// épaisseur du graphène
e = 3.35 //A

// dérivée de l'enthalpie du nanotube
function [y] = dH(r)
y = 2*%pi*alph/r0*(r-r0)-2*%pi*bet/r^2+2*P*%pi*(r+e)
endfunction

r = fsolve(ri, dH)

dc = (r0-r)/r0
dl = dc*nu

endfunction

```

B.2.2 Calcul de la bande interdite

```

function [res]=NTgap(n,m,P)
// Calcule le gap d'un tube (n,m) en fonction de la pression P
// n,m : indices de chiralité du tube
// P : pression (GPa)
// g : Gap (eV)

// calcul des positions
// a : paramètre de maille du graphite (Å)
a = 2.46
// vecteurs de la maille directe
a1_0 = a*[sqrt(3)/2 1/2]
a2_0 = a*[sqrt(3)/2 -1/2]
// position des trois premiers voisins (initiale)
R1_0 = a/sqrt(3)*[-1 0]
R2_0 = a/sqrt(3)*[1/2 sqrt(3)/2]
R3_0 = a/sqrt(3)*[1/2 -sqrt(3)/2]

// axes du nanotubes
Ch = n*a1_0+m*a2_0
e1 = Ch/norm(Ch)
xT = (2*m+n)*a1_0-(2*n+m)*a2_0
e2 = xT/norm(xT)

// diamètre initial du tube
di = norm(Ch)/%pi

// calcul des déformations
// dc : déformation circulaire (contraction)
// dl : déformation longitudinale (élongation)
exec('NTdeform.sci',-1)
[dc,dl] = NTdeform(di,P)

// projecteurs sur les axes déformés
p1 = (1-dc)*e1'e1
p2 = (1+dl)*e2'e2

a1 = a1_0*p1+a1_0*p2
a2 = a2_0*p1+a2_0*p2
R1 = R1_0*p1+R1_0*p2
R2 = R2_0*p1+R2_0*p2
R3 = R3_0*p1+R3_0*p2

// MAILLE RECIPROQUE
ma = [a1;a2]
mb = (inv(ma)*2*%pi*[1 0 ; 0 1])'
b1 = mb(1,:)

```

```

b2 = mb(2, :)

// STRUCTURE DU NANOTUBE
ind = int32([2*n+m, 2*m+n])
[dR, U] = gcd(ind)

n = double(n)
m = double(m)
dR = double(dR)

t1 = (2*m+n)/dR
t2 = -(2*n+m)/dR
N = 2*(n^2+m^2+n*m)/dR

T = t1*a1+t2*a2

K1 = 1/N*(-t2*b1+t1*b2)
K2 = 1/N*(m*b1-n*b2)

// CALCULS DES BANDES pi DU GRAPHENE

// intégrales de transfert en eV
t_1 = -3.033*(norm(R1_0)/norm(R1))^2
t_2 = -3.033*(norm(R2_0)/norm(R2))^2
t_3 = -3.033*(norm(R3_0)/norm(R3))^2

// intégrales de recouvrement
// près de 2.46 Å, s varie de -0.20582 eV/Å
s_1 = 0.129*(1-0.20582*(norm(R1)-norm(R1_0)))
s_2 = 0.129*(1-0.20582*(norm(R2)-norm(R2_0)))
s_3 = 0.129*(1-0.20582*(norm(R3)-norm(R3_0)))

function [y]=Eg2D_1(kx, ky)
// matrices H=[0 h, h* 0] et S=[1 s, s* 1], avec
k = [kx ky]
h = t_1*exp(%i*k*R1')+t_2*exp(%i*k*R2')+t_3*exp(%i*k*R3')
s = s_1*exp(%i*k*R1')+s_2*exp(%i*k*R2')+s_3*exp(%i*k*R3')
// |H-E*S|=0 <=> E^2+2*b*E+c=0 avec
b = real(h*conj(s))/(1-abs(s)^2)
c = -abs(h)^2/(1-abs(s)^2)
delta_p = b^2-c
y = -b-sqrt(delta_p)
endfunction

function [y]=Eg2D_2(kx, ky)
// matrices H=[0 h, h* 0] et S=[1 s, s* 1], avec
k = [kx ky]

```

```

h = t_1*exp(%i*k*R1')+t_2*exp(%i*k*R2')+t_3*exp(%i*k*R3')
s = s_1*exp(%i*k*R1')+s_2*exp(%i*k*R2')+s_3*exp(%i*k*R3')
// |H-E*S|=0 <=> E^2+2*b*E+c=0 avec
b = real(h*conj(s))/(1-abs(s)^2)
c = -abs(h)^2/(1-abs(s)^2)
delta_p = b^2-c
y = -b+sqrt(delta_p)
endfunction

d1 = norm(b1+b2)/2
d2 = d1/sqrt(3)
d3 = norm(b1-b2)/2-d2

kxr = linspace(-d1,d1)
kyr = linspace(-d3,d3)

// BANDES DU NANOTUBE

function [x,y]=K(k,i)
V = k*K2/norm(K2)+i*K1
x = V(1)
y = V(2)
endfunction

function [e]=E_1(k,i)
[x, y] = K(k,i)
e = Eg2D_1(x,y)
endfunction

function [e]=E_2(k,i)
[x, y] = K(k,i)
e = Eg2D_2(x,y)
endfunction

function [e]=moinsE_1(k,i)
[x, y] = K(k,i)
e = -Eg2D_1(x,y)
endfunction

kxr = linspace(0, norm(K2)/2)

Ch_0 = n*a1_0+m*a2_0
Ch = n*a1+m*a2
di = norm(Ch_0)/%pi
dp = norm(Ch)/%pi
// Affichage de quelques informations
disp(strcat(["Nanotube (" string(n) "," string(m) ") sous " string(P) " GPa"]))
disp(strcat(["diamètre initial : " string(di/10) " nm"]))

```

```

disp(strcat([" diamètre sous pression : " string(dp/10) " mm"]))
disp(strcat([" Il y a " string(N) " bandes à calculer."]))

// On cherche le Gap
// On crée un fonction de minimisation de toutes
// les fonctions (d'un coté ou de l'autre du gap)
function [Min]=minimisation(E_2)
    u=linspace(0,1,N)
    for i=1:1:N,
        W=linspace(0, norm(K2)/2)
        v=linspace(0,0,100);
        controleur = -1;
        while controleur < 0,
            for l=1:1:100,
                v(l)=E_2(W(l),i);
            end;
            [u(i),j] = min(v);
            if 1<j&j<100&abs(v(j)-v(j+1))<10^(-4)&abs(v(j)-v(j-1))<10^(-4) then
                controleur=1;
            elseif j==1&abs(v(1)-v(2))<10^(-4) then
                controleur=1;
            elseif j==100&abs(v(100)-v(99))<10^(-4) then
                controleur=1;
            elseif 1<j&j<100 then
                w=linspace(W(j-1),W(j+1)), W=w;
            elseif j==1 then
                w=linspace(0,W(3)), W=w;
            elseif j==100 then
                w=linspace(W(98),W(100)),W=w;
            else
                printf(" marche pas" ),
            end;
        end;
    end
    Min=min(u)
endfunction

Max=minimisation(E_2)
Min=-minimisation(moinsE_1)

g=Max-Min

res=[n m di/10 dp/10 g]

endfunction

```


Transport électronique dans les nanotubes de carbone individuels sous conditions extrêmes

Résumé : Cette thèse a pour objet l'étude des propriétés de transport électronique des nanotubes de carbone soumis à des pressions hydrostatiques de l'ordre du gigapascal. L'originalité de ce travail réside dans le fait d'étudier ces propriétés sur des nanotubes individuels. Ceci permet de simplifier la géométrie du système et de faire apparaître des comportements propres à chaque type de nanotubes. Le cas d'un nanotube multifeuillets composé d'un tube externe à faible bande interdite et d'un tube interne métallique a permis d'observer i) l'évolution sous pression de la barrière de Schottky aux contacts or-nanotube, ii) l'évolution de la résistance inter-feuillet, mettant en évidence une transition associée au changement de section du nanotube, iii) la diminution de l'hystérésis en tension de grille. D'autre part, une étude systématique sur des nanotubes métalliques permet de faire ressortir un comportement général pour le contact or-nanotube sous pression, indépendant de la chiralité du nanotube et du milieu transmetteur de pression. Nombre de ces effets peuvent être utilisés pour des applications électroniques ou électromécaniques, tels que des capteurs de pression miniatures et environ dix fois plus sensibles que certains standards actuels. Un modèle simple de calculs par la méthode des liaisons fortes est aussi mis en œuvre afin de prédire l'évolution des propriétés électroniques des nanotubes de carbone sous pression en fonction de leur chiralité. Ce modèle permet de prédire d'autres phénomènes qui pourraient être observés grâce à une étude approfondie et systématique utilisant la méthode expérimentale développée au cours de cette thèse.

Mots-clés : nanotubes de carbone, chiralité, transport électronique, pression, liaisons fortes, barrière de Schottky, résistance inter-feuillet, hystérésis, capteurs de pression.

Electronic transport in individual carbon nanotubes under extreme conditions

Abstract : This thesis focuses on the electronic transport properties of carbon nanotubes under hydrostatic pressures as high as one gigapascal. The originality of this work is the study of these properties on individual nanotubes. This simplifies the geometry of the system and allows studying the behaviour of each type of nanotubes. The case of a multiwalled nanotube made of at least an external semiconducting tube and an internal metallic one led us to observe i) a pressure induced change of the Schottky barrier at the gold-nanotube contacts, ii) a evolution of the intershell resistance, featuring a transition associated to the change of the nanotube cross section, iii) the decrease of the gate voltage hysteresis. Additionally, a systematic study on metallic nanotubes allowed pointing out a general behaviour of the gold-nanotube contact under pressure, which is independent on the nanotube chirality and on the pressure transmitting medium. Many of these effects can be useful to design electronic or electro-mechanical devices, such as miniature pressure sensors that would be about ten times more sensitive than some of today's standards. A simple tight-binding model is also applied to predict the evolution of the carbon nanotube electronic properties under pressure with respect to their chirality. This model allows predicting other phenomena, which could be observed in the context of a deeper and systematic study using the experimental method that was developed in this thesis.

Keywords : carbon nanotubes, chirality, electronic transport, pressure, tight-binding, Schottky barrier, inter-shell resistance, hysteresis, pressure sensors.

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

Bâtiment Léon Brillouin – Domaine Scientifique de la Doua

69622 Villeurbanne CEDEX