

Université de Montréal

Transport électrique dans les nanotubes de carbone et leurs dérivés fonctionnalisés

par
Delphine Bouilly

Département de physique
Faculté des arts et des sciences

Thèse présentée à la Faculté des études supérieures et postdoctorales
en vue de l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Ph.D.)
en physique

30 août 2013

© Delphine Bouilly, 2013.

Université de Montréal
Faculté des études supérieures et postdoctorales

Cette thèse intitulée :

Transport électrique dans les nanotubes de carbone et leurs dérivés fonctionnalisés

présentée par

Delphine Bouilly

a été évaluée par un jury composé des personnes suivantes :

Michel Côté,	président-rapporteur et représentant du doyen de la FESP
Richard Martel,	directeur de recherche
Carlos Silva,	membre du jury
François Léonard,	examineur externe

Thèse acceptée le 11 octobre 2013

RÉSUMÉ

Les nanotubes de carbone forment une structure quasi-unidimensionnelle de diamètre nanométrique, dont les propriétés mécaniques et électroniques, en particulier leur remarquable conductivité électrique, présentent un grand potentiel pour la conception de dispositifs électroniques. Les nanotubes fonctionnalisés, c'est-à-dire dont la paroi a été chimiquement modifiée, présentent aussi un intérêt majeur pour leur mise en œuvre facilitée et pour la formation d'une interface active entre le nanotube et l'environnement, cette dernière étant essentielle pour la conception de nanocapteurs chimiques et biologiques. La présente thèse porte sur l'étude des mécanismes gouvernant le transport électrique dans les nanotubes de carbone et leurs dérivés fonctionnalisés. En particulier, on s'intéresse aux questions de l'injection des porteurs de charge au niveau des contacts électriques, à l'effet de la fonctionnalisation covalente sur le transport électrique et aux phénomènes de saturation et de claquage survenant à haut voltage. Les travaux, de nature expérimentale, ont été réalisés sur des dispositifs électroniques constitués d'un nanotube individuel monoparoi ou biparoi, additionné de groupes fonctionnels au besoin.

En première partie, l'effet de la dimensionnalité réduite sur l'injection des porteurs de charge est étudié en utilisant des nanotubes monoparois quasi-métalliques. La forme fonctionnelle des mécanismes d'émission thermo-ionique et d'effet tunnel thermiquement assisté est développée en fonction de la dimensionnalité, de l'alignement des bandes électroniques à l'interface et de la longueur de la zone de déplétion. L'activation thermique de la caractéristique de sortie est mesurée dans l'état de conduction minimale du nanotube (état OFF) et présente une dépendance en température qui diffère de celle attendue pour l'émission thermo-ionique. La modélisation des deux mécanismes d'injection permet de conclure que la tendance expérimentale s'explique par une contribution significative d'injection par effet tunnel thermiquement assisté dans l'état OFF. On montre également que la barrière effective extraite par les mesures d'activation thermique diminue rapidement à mesure que la longueur de la zone de déplétion dans le nanotube diminue, et est fortement sous-estimée par rapport à la hauteur réelle de la barrière Schottky.

En seconde partie, l'effet de la fonctionnalisation covalente sur les propriétés de transport électrique des nanotubes est étudié. L'effet de l'addition monovalente sur les nanotubes monoparois est d'abord revisité en recourant à une approche statistique et quantitative. L'addition d'unités 4-bromophényles-, par une réaction au sel de diazonium, provoque une perte de conductance moyenne d'un ordre de grandeur pour les nanotubes métalliques et l'état ON des nanotubes semi-conducteurs, avec une certaine distribution attribuable à l'hétérogénéité de la source de nanotubes. Dans l'état OFF des nanotubes semi-conducteurs, on découvre plutôt que la conductance subit une augmentation allant jusqu'à deux ordres de grandeur, qui est attribuée à l'apparition d'un courant de fuite dans la bande interdite du nanotube à travers les états électroniques localisés associés aux greffons. Enfin, même si la réversibilité de la fonctionnalisation est possible par un recuit thermique, on montre que la restauration des propriétés électriques demeure partielle et fortement hétérogène d'un nanotube à l'autre, ce qui limite la pertinence de cette voie pour les applications en électronique.

L'étude de la fonctionnalisation divalente, par l'addition de groupes à base de carbènes, montre un effet drastiquement différent de l'addition monovalente. On montre que les nanotubes fonctionnalisés par des groupes méthylènes ($>CH_2$) et dichlorométhylènes ($>CCl_2$) présentent des caractéristiques électriques identiques aux nanotubes non-fonctionnalisés, autant pour les espèces métalliques que semi-conductrices. On démontre ainsi que la fonctionnalisation divalente préserve la conductance électrique des nanotubes, ce qui en fait une approche de choix pour contrôler la réactivité de la paroi des nanotubes sans altérer leurs propriétés de transport électrique.

L'effet des groupes fonctionnels monovalents est également étudié sur les nanotubes de carbone biparois. On montre qu'en raison de la géométrie coaxiale des nanotubes biparois, les groupes fonctionnels se lient seulement à la paroi externe, dont ils altèrent les propriétés optiques et électriques, alors que celles de la paroi interne sont préservées. On montre que la fonctionnalisation monovalente permet de sonder sélectivement les parois des nanotubes biparois et d'en mesurer les propriétés électroniques. On démontre notamment que le caractère métallique ou semi-conducteur des deux parois peut être identifié par des mesures électriques avant et après fonctionnalisation. Enfin, on trouve que les nanotubes biparois fonctionnalisés transmettent le courant électrique avec une réponse similaire aux nanotubes monoparois

non-fonctionnalisés. Ce résultat important ouvre la voie à des approches originales pour la conception de dispositifs électroniques à base de nanotubes biparois fonctionnalisés, dans lesquelles la paroi interne sert d'excellent canal conducteur et la paroi externe sert de support aux groupes fonctionnels qui contrôlent l'interaction du dispositif avec l'environnement.

En troisième et dernière partie, les phénomènes de saturation du courant et de claquage électrique qui surviennent sous l'application d'un haut voltage (> 1 V) sont étudiés respectivement dans les nanotubes biparois et monoparois individuels. On observe la saturation du courant dans la paroi interne d'un nanotube biparoi fonctionnalisé, où l'absence de défonctionnalisation indique que la température de la paroi externe demeure relativement basse, c'est-à-dire inférieure à 600 K. Le courant de saturation mesuré est également plus grand dans la paroi externe que la paroi interne, et la somme des deux augmente lorsque la température diminue. On discute de l'impact de ces tendances sur le modèle reconnu pour la saturation, basé sur l'émission hors-équilibre de phonons de haute énergie dans le nanotube. Enfin, le courant de claquage mesuré sur un ensemble de nanotubes monoparois montre une large distribution dont les valeurs maximum diminuent avec l'augmentation de la concentration d'oxygène, ce qui concorde avec un mécanisme basé sur l'oxydation du nanotube.

Mots clés: nanotubes de carbone, transport électrique, conductance, fonctionnalisation, injection aux contacts, saturation, claquage.

ABSTRACT

Carbon nanotubes are highly promising for building electronic devices because of their quasi-unidimensional nanometer-sized geometry, and their mechanical and electronic properties, including their remarkable electrical conductance. Their functionalized derivatives, in which the nanotube sidewall is chemically modified, are also interesting for their better processability and for creating a chemically active interface between the nanotube and the environment, which is essential for applications such as nanosensors or biosensors. In this thesis, we study the mechanisms governing electrical transport in carbon nanotubes and their functional derivatives. In particular, we focus on the topics of charge carrier injection at electrical contacts, covalent functionalization and its effect on electrical transport properties, and saturation and breakdown phenomena occurring at high bias. Our experimental work was performed on electronic devices made of individual single-walled or double-walled carbon nanotubes, with or without functional adducts.

The effect of reduced dimensionality on the physics of charge injection is first studied in quasi-metallic single-walled carbon nanotubes. Thermionic emission and thermally assisted tunneling mechanisms are mathematically derived as a function of dimensionality, depletion width, and electronic bands alignment at the interface. Thermal activation of the output characteristics in low-conductance state (OFF-state) presents a temperature dependence that differs from the 1D thermionic emission expected form. Simulations of both mechanisms explain the experimental trend by a significant contribution of thermally assisted tunneling in the OFF-state. We also show that the effective barrier height extracted from thermal activation measurements diminishes quickly as the depletion width in the nanotube is reduced, and is highly underestimated compared to the actual Schottky barrier height.

The effect of covalent functionalization on transport properties of carbon nanotubes is then studied. First, the effect of monovalent addition on single-walled nanotubes is revisited using a statistical quantitative approach. The addition of 4-bromophenyl- units through a diazonium reaction leads to a mean conductance loss of one order of magnitude, for metallic species and the ON-state of semiconductor ones, with a certain distribution attributed to the heterogeneity

of the nanotubes source. In the OFF-state, conductance is found to rise by up to two orders of magnitude, a phenomenon attributed to the onset of a hopping transport channel through graft-induced localized states in the nanotube band gap. Finally, although functionalization is reversible through thermal annealing, we show that electronic properties restoration is partial and highly heterogeneous from a nanotube to another, which limits the effectiveness of this approach for electronic applications.

The addition of divalent adducts through carbene reactions leads to drastically different results. Single-walled carbon nanotubes grafted with methylene ($>\text{CH}_2$) and dichloromethylene ($>\text{CCl}_2$) groups show electrical characteristics identical to pristine nanotubes, for both metallic and semiconducting species. Divalent functionalization thus preserves the electrical conductance of carbon nanotubes, and hence the divalent approach is a promising path for controlling the chemical reactivity of carbon nanotube walls without altering their transport properties.

The effect of monovalent addition is also explored on double-walled carbon nanotubes. Due to their coaxial geometry, chemical species are found to bind selectively on the outer wall, thus altering its properties while those of the inner wall are preserved. Monovalent functionalization allows to selectively probe and characterize each wall of double-walled carbon nanotubes. We show that simple electrical measurements before and after functionalization allow for electric type identification of both walls. The electrical response of functionalized double-walled carbon nanotubes is comparable to that of pristine single-walled carbon nanotubes. This important result paves the way to an original approach for creating electronic devices based on functionalized double-walled carbon nanotubes, in which the inner wall forms an excellent electrical channel while the outer wall holds the chemical grafts responsible for the interaction with the environment.

High bias current saturation and electrical breakdown phenomena are finally studied, respectively with individual double-walled and single-walled carbon nanotubes. Current saturation is observed in the inner wall of a functionalized double-walled carbon nanotube, and the absence of defunctionalization of the outer wall indicates that its temperature remains significantly low, *i.e.* below 600 K. Saturation current is found to be higher in the outer wall than in the inner wall, and the sum of both increases as temperature is lowered. We discuss implications of these trends on the current model of saturation involving the emission of out-

of-equilibrium high-energy phonons in the nanotube. Electrical breakdown currents measured on a large sample of single-walled carbon nanotubes show a wide distribution, but exhibit a clear trend for the higher values, which decrease with the oxygen concentration. This behavior is consistent with a combustion-based mechanism for electrical breakdown of carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, electrical transport, conductance, functionalization, carrier injection, contacts, saturation, breakdown.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	v
ABSTRACT	ix
TABLE DES MATIÈRES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xix
LISTE DES FIGURES	xxi
LISTE DES ABBRÉVIATIONS ET SYMBOLES	xxvii
DÉDICACE	xxxiii
REMERCIEMENTS	xxxv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION	1
1.1 Évolution et limites des semi-conducteurs traditionnels	1
1.2 Les nanotubes de carbone : un matériau prometteur	3
1.3 Grands défis à relever	5
1.3.1 Séparation des espèces	5
1.3.2 Manipulation et assemblage	5
1.3.3 Contrôle des mécanismes de transport	6
1.4 Portée de la thèse	7
1.5 Plan de la thèse	8
CHAPITRE 2 : CONCEPTS PRINCIPAUX	9
2.1 Composantes d'un dispositif électronique	9
2.2 Propriétés des nanotubes de carbone	10
2.2.1 Structure atomique et cristalline	10
2.2.2 Dispersion électronique	11

2.2.3	Modes vibrationnels	15
2.3	Conductivité et diffusion	17
2.3.1	Formalisme pour le transport électrique	17
2.3.2	Régime balistique	18
2.3.3	Processus de diffusion	19
2.3.4	Régime diffusif	23
2.4	Injection aux contacts	28
2.4.1	Contact électrode-nanotube	28
2.4.2	Nanotubes métalliques	28
2.4.3	Nanotubes semi-conducteurs	29
2.5	Fonctionnalisation	32
2.5.1	Types de fonctionnalisation	32
2.5.2	Effet de la fonctionnalisation covalente sur les propriétés électroniques	35
2.6	Objectifs de la thèse	36
CHAPITRE 3 : FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES DISPOSITIFS		39
3.1	Fabrication des dispositifs	39
3.1.1	Sources de nanotubes	39
3.1.2	Dépôt des nanotubes	41
3.1.3	Dépôt des électrodes	42
3.1.4	Recuit thermique	42
3.2	Fonctionnalisation des nanotubes	43
3.2.1	Protocole p-f-d	43
3.2.2	Procédés de fonctionnalisation	43
3.2.3	Procédé de défonctionnalisation	46
3.3	Caractérisation électrique	47
3.3.1	Station sous pointes	47
3.3.2	Analyseur de paramètres	47
3.3.3	Calibration du montage	48
3.3.4	Caractérisation des dispositifs	49

3.3.4.1	Caractéristique de transfert	49
3.3.4.2	Caractéristique de sortie	52
3.4	Autres techniques de caractérisation	52
CHAPITRE 4 : ACTIVATION THERMIQUE DE L'INJECTION DES PORTEURS DE CHARGE DANS LES NANOTUBES DE CARBONE		57
4.1	Injection en 1D : le cas des nanotubes de carbone	57
4.2	Formalisme pour l'émission thermo-ionique	60
4.3	Expérience	63
4.3.1	Acquisition du courant dans l'état OFF	63
4.3.2	Analyse d'activation thermique	68
4.4	Modélisation	71
4.4.1	Formalisme pour l'effet tunnel thermiquement assisté	71
4.4.2	Conception du modèle	73
4.4.3	Simulations et analyse thermique	76
4.5	Conclusions	87
CHAPITRE 5 : FONCTIONNALISATION MONOVALENTE DES NANOTUBES MONOPAROIS		89
5.1	Fonctionnalisation monovalente	89
5.2	Expérience	92
5.2.1	État ON : altération de la conductance	92
5.2.2	État OFF : évidence d'états dans la bande interdite	95
5.2.3	Réversibilité	100
5.3	Conclusions	102
CHAPITRE 6 : FONCTIONNALISATION DIVALENTE DES NANOTUBES MO- NOPAROIS		105
6.1	Fonctionnalisation divalente vs monovalente	105
6.2	Expérience	107
6.2.1	Évidence de fonctionnalisation	107

6.2.2	Absence d'altération de la conductance électrique	110
6.3	Conclusions	114
CHAPITRE 7 : FONCTIONNALISATION MONOVALENTE DES NANOTUBES		
	BIPAROIS	115
7.1	Nanotubes biparois	115
7.2	Expérience	118
7.2.1	Sélectivité pour la paroi externe	118
7.2.2	Transport électrique via la paroi interne	122
7.2.3	Caractérisation électrique des deux parois	124
7.3	Conclusions	129
CHAPITRE 8 : TRANSPORT À HAUT VOLTAGE DANS LES NANOTUBES DE		
	CARBONE	131
8.1	Régimes de transport dans les nanotubes	131
8.2	Expériences	134
8.2.1	Saturation dans un nanotube biparoi	134
8.2.2	Effet de la fonctionnalisation	137
8.2.3	Effet de la température	140
8.2.4	Claquage électrique et atmosphère	142
8.3	Conclusions	145
CHAPITRE 9 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES		
	147	
9.1	Synthèse des contributions	147
9.2	Discussion et perspectives	150
CHAPITRE 10 : DÉRIVATIONS MATHÉMATIQUES		
	157	
10.1	Formalisme de Landauer	157
10.2	Formalisme pour l'interaction électron-phonon	158
10.2.1	Taux de diffusion par les phonons acoustiques	160
10.2.2	Taux de diffusion par les phonons optiques et de bord de zone	161

BIBLIOGRAPHIE xxxix

LISTE DES TABLEAUX

5.I	Positionnement du dernier état occupé (HOMO) et du premier état inoccupé (LUMO) par rapport au niveau de Fermi, pour un nanotube (13,0) fonctionnalisé avec une paire de groupes 4-bromophényle- dans diverses configurations, avec l'énergie de liaison de la paire au nanotube.	98
6.I	Paramètres extraits des distributions statistiques du ratio G_d/G_f pour des nanotubes monoparois purs et fonctionnalisés par différentes espèces monovalentes et divalentes.	112
8.I	Paramètres extraits de l'ajustement du modèle de Yao sur la résistance électrique d'un nanotube biparoi dans les états pur, fonctionnalisé et dé-fonctionnalisé.	138

LISTE DES FIGURES

1.1	Représentation atomique et images au microscope électronique de nanotubes de carbone.	4
1.2	Schéma et image au microscope électronique des premiers transistors formés d'un nanotube de carbone individuel.	4
2.1	Schéma d'un transistor formé d'un nanotube de carbone individuel. . .	9
2.2	Représentation des orbitales sp^3 , sp^2 et sp^2 pyramidalisée.	11
2.3	Cellules primitives et vecteurs primitifs du graphène et du nanotube de carbone.	12
2.4	Premières zones de Brillouin du graphène et du nanotube de carbone. .	12
2.5	Dispersion électronique du graphène.	13
2.6	Dispersion électronique des nanotubes de carbone pour différentes chiralités.	14
2.7	Modes de phonons du graphène et des nanotubes de carbone.	16
2.8	Principaux canaux de rétrodiffusion électronique dans les nanotubes de carbone.	21
2.9	Caractéristique courant-tension typique d'un nanotube de carbone. . . .	24
2.10	Claquage électrique d'un nanotube de carbone multiparois, sous vide et en conditions ambiantes.	26
2.11	Profil des bandes électroniques à l'interface entre un métal et un nanotube semi-conducteur et schéma des mécanismes d'injection.	30
2.12	Illustration des différents types de fonctionnalisation des nanotubes de carbone	33
3.1	Schéma des étapes de fabrication d'un transistor composé d'un nanotube de carbone individuel.	40
3.2	Images au microscope électronique des sources de nanotubes monoparois et biparois.	40

3.3	Protocole p-f-d pour mesurer l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés électroniques des nanotubes.	44
3.4	Schéma d'une station sous pointes pour la mesure des caractéristiques électriques des nanotubes de carbone.	48
3.5	Caractéristiques de transfert typiques pour des nanotubes de différent type électrique.	50
3.6	Caractéristiques de sortie typiques et résistances associées pour des nanotubes avec de bons et mauvais contacts électriques.	51
3.7	Diagramme de Kataura des transitions optiques des nanotubes de carbone et spectre Raman typique d'un nanotube de carbone.	55
4.1	Illustration du profil des bandes électroniques dans les états ON et OFF et des mécanismes d'injection à un contact métal-nanotube.	59
4.2	Calcul de l'effet de la dimensionnalité et de l'énergie de la barrière sur le courant thermo-ionique injecté d'un métal vers un semi-conducteur.	62
4.3	Comparaison de la caractéristique de transfert entre des nanotubes semi-conducteurs et quasi-métalliques.	64
4.4	Caractéristique de transfert et de sortie combinée pour un nanotube individuel quasi-métallique.	65
4.5	Caractéristique de sortie d'un nanotube quasi-métallique dans l'état OFF pour différentes températures et tensions associées à l'état OFF.	67
4.6	Ajustement linéaire du courant OFF dans un graphe de type Arrhenius pour différents coefficients α liés à la dimensionnalité.	69
4.7	Énergie de la barrière effective expérimentale pour différents coefficients α liés à la dimensionnalité.	70
4.8	Calcul de l'effet de l'énergie de la barrière et de sa largeur sur le courant injecté par effet tunnel thermiquement assisté d'un métal vers un semi-conducteur pour un profil de barrière triangulaire.	72
4.9	Schéma des paramètres utilisés pour la modélisation d'un dispositif à base d'un nanotube de carbone individuel.	74

4.10	Illustration du profil des bandes électroniques dans les états ON et OFF d'un dispositif formé d'un nanotube de carbone individuel, pour une tension drain-source positive.	75
4.11	Simulations avec et sans effet tunnel de la caractéristique électrique complète et de la barrière effective pour un nanotube quasi-métallique et comparaison avec l'expérience.	78
4.12	Simulation de la caractéristique électrique complète pour un nanotube quasi-métallique en fonction de la différence des fonctions de travail du métal et du nanotube et de la longueur de la zone de déplétion.	81
4.13	Simulation de la caractéristique électrique complète pour un nanotube semi-conducteur en fonction de la différence des fonctions de travail du métal et du nanotube et de la longueur de la zone de déplétion.	82
4.14	Barrière effective simulée pour un nanotube quasi-métallique en fonction de la différence des fonctions de travail du métal et du nanotube et de la longueur de la zone de déplétion.	83
4.15	Barrière effective simulée pour un nanotube semi-conducteur en fonction de la différence des fonctions de travail du métal et du nanotube et de la longueur de la zone de déplétion.	84
4.16	Hauteur de la barrière effective simulée en fonction de la largeur de bande interdite du nanotube, pour différentes fonctions de travail du métal et longueurs de la zone de déplétion.	85
5.1	Illustration des processus de fonctionnalisation et défonctionnalisation par des groupes monovalents sur la paroi d'un nanotube de carbone. . .	90
5.2	Effet de la fonctionnalisation monovalente sur les caractéristiques de sortie et de transfert des nanotubes monoparois individuels, ainsi que sa réversibilité.	93
5.3	Distribution statistique des métriques caractéristiques G_p/G_f et G_d/G_p sur un ensemble de nanotubes monoparois, montrant l'effet de la fonctionnalisation et sa réversibilité.	94

5.4	Caractéristique de transfert d'un nanotube biparoi avant et après fonctionnalisation, montrant l'augmentation du courant dans l'état OFF suite à la fonctionnalisation et l'effet de la température sur ce courant OFF.	97
5.5	Fonction d'onde du dernier état occupé (HOMO) et du premier état inoccupé (LUMO) par rapport au niveau de Fermi pour un nanotube (13,0) fonctionnalisé avec une paire de groupes 4-bromophényle- dans diverses configurations.	98
5.6	Conductance moyenne d'un ensemble de nanotubes monoparois après des étapes successives de fonctionnalisation et défonctionnalisation.	101
6.1	Représentation de la liaison de groupes fonctionnels monovalents et divalents à la paroi d'un nanotube de carbone, illustrant les configurations ouverte et fermée associées à la liaison divalente.	106
6.2	Spectre Raman de nanotubes monoparois fonctionnalisés par des groupes méthylènes et dichlorométhylènes.	108
6.3	Spectre XPS de nanotubes monoparois fonctionnalisés par des groupes dichlorométhylènes.	109
6.4	Caractéristiques de transfert typiques de nanotubes monoparois individuels métalliques et semi-conducteurs fonctionnalisés par des espèces divalentes, avant et après recuit thermique.	111
6.5	Distributions du ratio G_d/G_f pour des nanotubes monoparois purs et fonctionnalisés par différentes espèces monovalentes et divalentes.	112
7.1	Illustration de la structure coaxiale d'un nanotube biparoi et de l'effet attendu de la fonctionnalisation.	116
7.2	Spectre d'absorption d'un film mince de nanotubes biparois dans les états pur, fonctionnalisé et défonctionnalisé, montrant l'effet de la fonctionnalisation et sa réversibilité.	119
7.3	Spectres Raman d'un nanotube biparoi individuel dans les états pur, fonctionnalisé et défonctionnalisé, montrant l'effet de la fonctionnalisation et sa réversibilité.	121

7.4	Caractéristique de sortie typique de nanotubes monoparois et biparois individuels avant et après fonctionnalisation et distribution du ratio G_p/G_f pour des ensembles de nanotubes monoparois et biparois individuels.	123
7.5	Caractéristiques de transfert de nanotubes biparois individuels dans les états pur, fonctionnalisé et défonctionnalisé, assignées aux combinaisons électriques S@S, S@M et M@S/M@M.	125
7.6	Spectres Raman de nanotubes biparois individuels avant et après fonctionnalisation.	126
7.7	Répartition expérimentale et attendue d'un ensemble de nanotubes biparois entre les différentes combinaisons électriques S@S, S@M et M@S/M@M.	127
8.1	Schéma des processus de diffusion des porteurs de charge avec les phonons acoustiques, optiques et de bord de zone.	133
8.2	Caractéristiques de sortie et résistances électriques expérimentales et modélisées, pour un nanotube biparoi individuel.	135
8.3	Caractéristique de sortie et résistance électrique d'un nanotube biparoi individuel en fonction de son état de fonctionnalisation.	138
8.4	Caractéristique de sortie et résistance électrique d'un nanotube biparoi individuel à différentes températures entre 77 K et 400 K.	141
8.5	Résistance à bas voltage (R_0) et courant de saturation (I_0) d'un nanotube biparoi en fonction de la température, tel qu'ajusté aux données expérimentales.	141
8.6	Caractéristique électrique montrant le claquage électrique d'un nanotube monoparoi et image AFM/SEM du nanotube après claquage.	143
8.7	Courant de claquage des nanotubes monoparois en fonction de la pression d'oxygène.	143

LISTE DES ABBRÉVIATIONS ET SYMBOLES

$\square-$	Groupe fonctionnel monovalent
$\square<$	Groupe fonctionnel divalent
1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
α	Coefficient de puissance de la température dans un graphe d'Arrhenius
β	Coefficient reliant V_G et V_{DS} dans l'état OFF
χ	Affinité électronique
ε	Énergie
ε_0	Permittivité du vide
ε_F	Niveau de Fermi
$\varepsilon(k)$	Dispersion électronique
ε_{ox}	Fonction diélectrique de l'oxyde
$\varepsilon(q)$	Dispersion des phonons
ϕ	Fonction de travail
Γ	Centre de la PZB du graphène
ℓ	Libre parcours moyen
ℓ^{seuil}	Longueur d'accélération
μ	Quasi-niveau de Fermi
$1/\tau$	Taux de diffusion
ω	Fréquence angulaire
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Vecteurs primitifs du graphène

\square_{ac}	Relatif aux phonons acoustiques
a_{c-c}	Longueur d'un lien carbone-carbone
A	Aire
ADN	Acide désoxyribonucléique
AFM	Microscope à force atomique
APTS	Aminosilane
\square_{bz}	Relatif aux phonons de bord de zone
c_G	Coefficient entre la tension de grille et le potentiel du nanotube
\vec{C}	Vecteur chiral du nanotube
C	Capacitance
d	État défonctionnalisé du nanotube
d_t	Diamètre du nanotube
\square_D	Relatif au drain
\square_{DS}	Relatif à la paire drain-source
D	Constante de couplage électron-phonon
D	Mode Raman du nanotube associés aux défauts
DCE	1,2-dichloroéthane
DOS	Densité d'états
DMF	Diméthylformamide
e	Charge élémentaire
e^-	Électron
E_c	Énergie de la bande de conduction
E_B	Énergie de barrière
E_B^{eff}	Énergie de barrière effective

E_G	Énergie ou largeur de la bande interdite
E_{ii}	Transition optique entre deux singularités équivalentes de la DOS du nanotube
E_v	Énergie de la bande de valence
\square_{EX}	Relatif à la paroi externe
f	Fonction de Fermi-Dirac
g	Densité d'états
G	Conductance électrique
G_0	Quantum de conductance
G	Mode Raman associé à une vibration optique tangentielle du nanotube
G^+	Composante à haute énergie du mode G
G^-	Composante à basse énergie du mode G
\square_G	Relatif à la grille
h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck réduite
h^+	Trou
HOMO	Dernier état occupé de la densité d'états
I	Courant électrique
I_0	Courant de saturation du nanotube
\square_{IN}	Relatif à la paroi interne
k	Momentum électronique
k_B	Constante de Boltzmann
k_F	Momentum associé au bas de la bande de conduction du nanotube
K	Coin de la PZB du graphène
L	Longueur du nanotube

LUMO	Premier état inoccupé de la densité d'états
m	Masse
m^*	Masse effective
m_C	Masse d'un atome de carbone
M	Métal
M@M	Nanotube biparoi avec interne métallique et externe métallique
M@S	Nanotube biparoi avec interne métallique et externe semi-conducteur
<i>meta</i>	Positionnement au second voisin dans le benzène
(n, m)	Indices chiraux du nanotube
n	Densité de porteurs de charge
N	Nombre (d'atomes, d'échantillons, ...)
NDR	Conductance différentielle négative
NMP	n-méthylpyrrolidone
NT	Nanotube
\square_{op}	Relatif aux phonons optiques
<i>ortho</i>	Positionnement au premier voisin dans le benzène
OFF	État de conductance minimale du nanotube
ON	État de forte conductance du nanotube
P	Pression
<i>para</i>	Positionnement au troisième voisin dans le benzène
PTFE	Polytetrafluoroéthylène
PZB	Première zone de Brillouin
q	Momentum des phonons
Q	Charge électrique

QM	Quasi-métallique
R	Résistance électrique
R_0	Résistance à bas voltage du nanotube
R_c	Résistance de contact
RBM	Mode Raman de vibration radiale du nanotube
\square_S	Relatif à la source
S@S	Nanotube biparoi avec interne semi-conducteur et externe semi-conductrice
S@M	Nanotube biparoi avec interne semi-conducteur et externe métallique
SC	Semi-conducteur
SEM	Microscope électronique à balayage
t_{ox}	Épaisseur de l'oxyde
T	Température
\vec{T}	Vecteur de périodicité du nanotube
\tilde{T}	Fonction de transmission
TEM	Microscope électronique à transmission
THF	Tétrahydrofurane
v	Vitesse
v_F	Vitesse de Fermi ou vitesse électronique dans les nanotubes
v_q	Vitesse du son ou vitesse des phonons acoustiques dans les nanotubes
V	Tension
W	Longueur de la zone de déplétion
x	Position
XPS	Spectroscopie de photoélectrons X

*À mes parents et mon frère,
pour leur soutien constant tout au long de cette aventure*

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu, je voudrais remercier mon directeur et mentor Richard Martel de m'avoir conseillée et orientée pendant ces dernières années. Merci de m'avoir appris ce métier et de me l'avoir fait aimer par ta passion contagieuse. Merci beaucoup également pour avoir toujours été disponible quand j'en avais besoin et surtout, pour la confiance que tu as eue en moi à toutes les étapes de cette aventure. Je n'aurais pas pu espérer un meilleur directeur de recherche.

Un merci très cher à l'ensemble de mes collègues du groupe Martel, passés et présents, pour la merveilleuse ambiance de travail de notre groupe, pour votre bonne humeur, votre générosité, votre rigueur et votre curiosité, et pour les toujours intéressantes discussions du midi. En particulier, merci à François Meunier de m'avoir recrutée dans le groupe et à Carla Aguirre de m'avoir aiguillée sur mon projet de thèse. Merci à vous deux ainsi qu'à Janie Cabana, Pierre Lévesque, Élyse Adam, Matthieu Paillet et Benoit Cardin St-Antoine pour m'avoir formée à mon arrivée dans le groupe. Un merci particulier à Janie Cabana sans qui une bonne partie des projets de cette thèse n'auraient pas pu avoir lieu. Merci à Philippe Gagnon, François Lapointe et Pierre Lévesque pour les nombreuses discussions, de science ou non, et pour avoir été des juges sans pitié de mon travail et de mes textes. Merci à Hubert Trépanier d'avoir été un stagiaire formidable. Enfin, merci à tout ce monde ainsi qu'à Maxime Biron, Nathalie Tang et Étienne Gauffrès pour les sorties et les taquineries. À tous, ça a été un réel plaisir de travailler avec vous.

À la grande famille qu'est le département de physique, merci pour les mémorables neuf dernières années passées parmi vous. Tant d'heures à travailler, réfléchir, faire des mesures et des devoirs, mais également à rire, apprendre, discuter, s'impliquer, se cultiver et festoyer. On ne le dit jamais assez, c'est le meilleur département du monde !

Merci à mes professeurs, pour votre enseignement et votre encadrement. En particulier, à mes premiers superviseurs, François Schiettekatte, Laurent Lewis et Jean-Yves Lapointe, merci de m'avoir acceptée comme stagiaire et de m'avoir fait découvrir la recherche. Merci également à Carlos Silva, Michel Côté, Joëlle Margot et Luc Stafford pour vos conseils tout au long de mon cheminement. Merci à Remo Masut, David Ménard et Michel Côté pour vos

excellents cours aux cycles supérieurs, lors desquels j'ai compris tant de choses. Merci au jury de lire cette thèse et de la bonifier par vos commentaires. Mille mercis au personnel du département, dont Louis Lemay, Anne Gosselin, Jean-Pierre Lefebvre et Christine Hervieux, qui passez votre temps à faire de la magie avec les procédures pour démêler les scientifiques confus que nous sommes.

Également, à tous les gens que j'ai eu la chance de rencontrer dans les innombrables activités et comités dans lesquels je me suis lancée, merci de m'avoir fait découvrir les dessous de l'université, de la recherche et de la politique. Merci à mes collègues de la PHYSUM et de la FAÉCUM, et également aux gens du département de physique, de la FESP, de la FAS et de l'UdeM avec qui j'ai pu travailler sur des projets. Beaucoup d'entre vous avez été une inspiration pour moi. Merci de m'avoir fait aimer cette université sous toutes ses coutures. Et merci à tous les gens qui se dévouent jour après jour pour l'avenir des étudiants, de l'université ou de la science, vous m'impressionnez sans cesse.

Merci à mes compagnons physiciens, qui sont autant des collègues que des amis. Merci pêle-mêle à Olivier Paré-Labrosse, Simon Blackburn, Alexi Morin-Duchesne, Jonathan « Bou-boule » Laflamme-Janssen, Laurent Karim Béland, Jean-Sébastien Poirier, Kevin Smith, François Meunier, Nicolas Bérubé, Pascal Grégoire, Mychel Pineault, Yan Bertrand, Philippe Cambron, Jonathan Ruel, Michèle Desjardins, Jean-Christophe « Jissé » Bélisle-Pipon, Benoit Gosselin, Michel-André Vallières-Nolet, Nicolas « Dino » Gauthier, Félix Thouin, Francis L. Larouche, Françoise Provencher, Corinne Laurin et Amélie Simon, et les autres que j'oublie sûrement.

À trois personnes bien particulières que j'adore. Merci à Jean-François Désilets pour ta constante bonne humeur et ton intarissable motivation, pour les sorties, les films, les entraînements, le chalet, et pour avoir pris soin de moi pendant que je rédigeais ma thèse. À Laura-Isabelle Dion-Bertrand, merci d'être ma petite sœur, merci d'être toi, pour ton amour de la physique et des physiciens et pour toute la candeur qui t'accompagne dans tout ce que tu fais. Enfin, merci à Simon Gélinas, mon meilleur ami, pour les interminables discussions, pour les voyages et les anecdotes *british*, parce qu'on est devenus des « vrais scientifiques », parce qu'on a refait le monde tant de fois ensemble, pour la folie et la complicité, et pour le fou plaisir des dernières années.

Un merci reconnaissant également à mes amis hors de l'université. Merci aux filles de la danse pour m'avoir fait bouger chaque semaine, pour le réconfort, pour les fous rires et pour la belle famille que vous êtes devenues avec les années. Merci à Louiselle Sioui, Raphaël Clouâtre et Dominique Baril-Tremblay pour avoir écouté mes angoisses de doctorante. Merci à Véronique Levert-Boyer et Paul Khuong de m'avoir sortie. Et merci merci merci à mes très chères amies, Louiselle Sioui, Marie Riley-Nobert, Marie-Ève Roy et Arianne Poitras, ainsi qu'à Guillaume Aubé, Sébastien Barrette, Sébastien Gaetan, Mariane Brunet, Karl Jean, Frédérick Marcoux, Stéphanie Tremblay, Jean-Philippe Lebel, Jean-François Major, Marie-Claude Duquette, François Beaurivage, Mike Sperlazza, François Aubé, Caroline Desjardins-Saey, Virginie Brunelle-Fortin, et les autres si j'en oublie. Merci d'avoir pris soin de moi, de m'avoir écouté parler de nanotubes, d'électrons et d'autres sujets bizarres, et pour les vacances, les fêtes, les bébés et tous ces précieux moments que nous avons partagé.

En terminant, je manque de mots pour témoigner ma reconnaissance à mes parents et mon frère Guillaume qui m'ont accompagnée dans tout ce que j'ai entrepris. Je n'y serais jamais arrivée sans vous. Merci pour avoir toujours, toujours été présents, pour votre soutien infailible et pour votre infinie générosité. Je suis choyée de vous avoir à mes côtés.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Évolution et limites des semi-conducteurs traditionnels

Le développement de l'électronique basée sur les matériaux semi-conducteurs est à l'origine d'une des plus grandes révolutions technologiques à ce jour. En moins d'un siècle, on est passé de la découverte du transistor à semi-conducteur (prix Nobel de physique 1956) à une omniprésence de cette technologie dans la majorité des facettes de notre quotidien : dans les ordinateurs, cellulaires et téléviseurs bien sûr, mais également dans les voitures, électroménagers, etc. Une telle dissémination a été permise par un progrès constant dans la performance et la compacité de la technologie. Depuis leur invention, le nombre de transistors pouvant être assemblés sur un circuit intégré a environ doublé tous les deux ans, une tendance désignée comme la « loi de Moore » [1]. Derrière cette progression technologique rapide se cache le minutieux travail fondamental effectué par les scientifiques pour comprendre le comportement des électrons dans les semi-conducteurs, qui fait aujourd'hui l'objet de volumineux manuels [2–4].

La performance des matériaux et des dispositifs peut-elle être poussée plus loin ? La question nous amène vers deux défis intéressants à confronter. Le premier concerne la limite annoncée à la miniaturisation des composants électroniques [5–7]. Les dimensions des dispositifs à base de semi-conducteurs traditionnels atteignent maintenant le seuil critique de quelques épaisseurs atomiques. À cette échelle, les effets quantiques et thermiques limitent significativement la performance des dispositifs [8, 9]. En second lieu, alors que l'électronique traditionnelle est généralement encapsulée de manière à fonctionner indépendamment des perturbations externes, les dispositifs en interaction avec leur milieu génèrent de plus en plus d'intérêt. Souvent désignés par « nanocapteurs » ou « biocapteurs », ces dispositifs visent à mesurer la présence ou l'activité d'espèces chimiques ou biologiques avec une sensibilité allant jusqu'à

l'échelle de la molécule individuelle [10–12]. Ces dispositifs ouvrent la porte à des applications novatrices de l'électronique comme outil de diagnostic en médecine, en environnement ou en sécurité publique, ou encore comme outil de recherche pour mesurer la dynamique de processus physiologiques fondamentaux tels que le repliement des protéines ou la transcription d'ADN.

Comprendre comment contrôler précisément les électrons dans des matériaux de dimensions nanométriques et dans des environnements complexes est une question tout à fait stimulante pour les scientifiques. À l'échelle nanométrique, les mondes de la physique des cristaux et de la physique atomique et moléculaire s'entrecroisent avec ceux de la chimie et de la biologie, facilitant ainsi l'émergence d'approches novatrices. Au lieu de concevoir les matériaux dans une approche descendante (« top-down »), c'est-à-dire en façonnant un matériau massif, on commence à développer des approches ascendantes (« bottom-up ») dans lesquelles on assemble des structures nanométriques [13, 14].

La recherche récente a permis d'identifier plusieurs classes de matériaux prometteurs pour développer de nouvelles générations de dispositifs électroniques. Les matériaux naturellement confinés en deux dimensions (graphène, MoS₂) permettent de fabriquer des transistors avec des mobilités électroniques impressionnantes [15, 16]. Les nanofils semi-conducteurs peuvent être assemblés dans des géométries originales [17], permettant par exemple des mesures électriques intracellulaires [18]. Les polymères et les assemblages de molécules organiques, quant à eux, même si leurs propriétés de transport électrique sont bien en deçà des standards des semi-conducteurs cristallins, sont appréciés pour leur diversité et le faible coût de leur synthèse [19, 20]. Il est même possible de construire des dispositifs électroniques à partir d'une molécule unique [21, 22], permettant par exemple de mesurer l'influence de la conformation moléculaire sur la conductance électrique [23]. Enfin, mais non les moindres, les nanotubes de carbone font également partie de ces matériaux prometteurs pour l'électronique, et font l'objet de la présente thèse.

1.2 Les nanotubes de carbone : un matériau prometteur

L'existence des nanotubes de carbone a été révélée en 1991 par l'observation de structures tubulaires de dimension nanométrique dans les résidus générés par l'ablation de graphite [24, 25]. Ces structures sont en fait constituées d'un ou plusieurs cylindres coaxiaux composés chacun d'une monocouche d'atomes de carbone organisés en réseau hexagonal. Ces « nanotubes », comme on les appellera, ont une géométrie quasi-unidimensionnelle remarquable, avec un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur pouvant atteindre facilement plusieurs micromètres. On peut même aujourd'hui atteindre des longueurs allant jusqu'à quelques centimètres [26]. La Figure 1.1 présente les premières images de nanotubes de carbone obtenues par microscopie électronique, ainsi qu'une représentation schématique de leur structure atomique.

Au-delà de leur géométrie, les nanotubes de carbone ont rapidement suscité l'intérêt de la communauté scientifique pour leurs propriétés physiques remarquables. D'abord, leur caractère électrique peut changer dramatiquement de métallique à semi-conducteur en fonction de leur chiralité, c'est-à-dire de l'orientation du réseau atomique qui les compose [27, 28]. Ils s'avèrent de plus être d'excellents conducteurs électriques : ils supportent une densité de courant bien supérieure aux métaux classiques tels que le cuivre [29], et peuvent atteindre la limite quantique du transport balistique dans certaines conditions [30, 31]. Leur structure entièrement formée de liens covalents conjugués leur donne également une grande stabilité mécanique et chimique [32, 33]. L'ensemble de ces propriétés exceptionnelles a rapidement laissé envisager leur potentiel pour une variété d'applications, incluant l'électronique [34].

Les premiers prototypes de transistors à base de nanotubes de carbone individuels ont été démontrés en 1998 [35, 37]. La Figure 1.2 présente un schéma ainsi qu'un cliché au microscope électronique de cette première version de dispositifs. Dans une tout autre approche, des transistors à base de réseaux de nanotubes, désordonnés [38] ou alignés [39], ont également été démontrés. Beaucoup de progrès a été accompli depuis afin de raffiner les différentes composantes de ces prototypes [40, 41]. Mais malgré leurs propriétés prometteuses pour en faire une composante de base en électronique, plusieurs aspects limitent encore la prédictibilité et la reproductibilité de la performance des dispositifs à base de nanotubes.

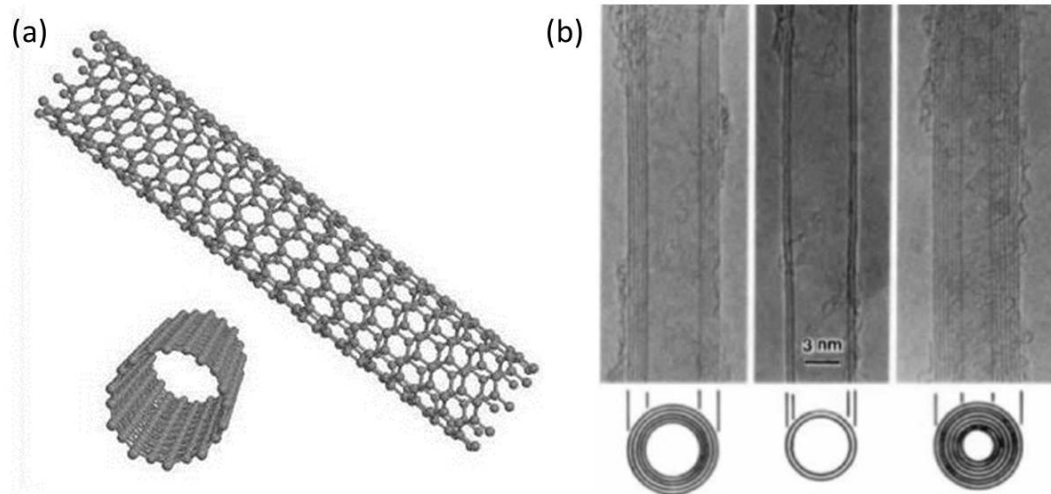


Figure 1.1 – (a) Représentation schématique de la structure atomique d'un nanotube de carbone monoparoi. (b) Images de nanotubes de carbone multiparois individuels acquises au microscope électronique à transmission, permettant de distinguer les différentes parois de chaque nanotube. Reproduit avec permission de [24], ©1991 Macmillan Publishers Ltd :Nature.

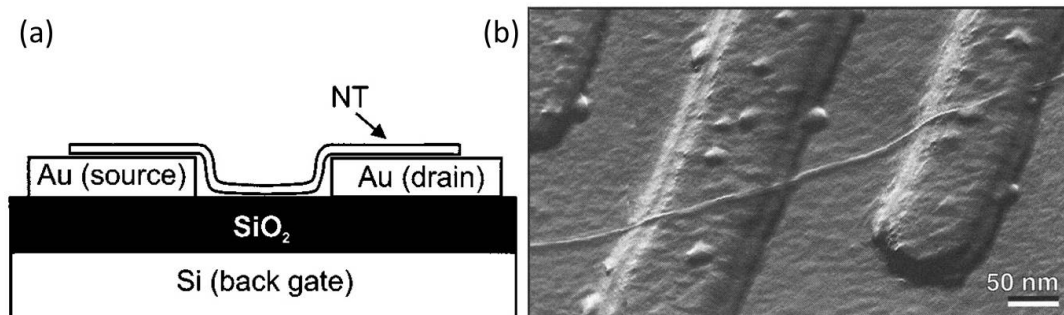


Figure 1.2 – (a) Schéma d'un transistor formé à partir d'un nanotube de carbone individuel. Reproduit avec permission de [35], ©1998 AIP Publishing LLC. (b) Image au microscope électronique à balayage d'un des premiers transistors formé d'un nanotube de carbone individuel reliant deux électrodes métalliques. Reproduit avec permission de [36], ©1997 Macmillan Publishers Ltd :Nature.

1.3 Grands défis à relever

1.3.1 Séparation des espèces

Quelle que soit la technique utilisée, la production de nanotubes de carbone génère habituellement une variété de chiralités, incluant un mélange d'espèces métalliques et semi-conductrices. Pour fabriquer des dispositifs aux propriétés reproductibles, il serait souhaitable de disposer d'une technique de synthèse sélective ou d'une approche de tri post-production. Au début de cette thèse, l'objectif d'isoler une seule chiralité ou même un seul type électrique semblait plutôt utopique, mais beaucoup de progrès a été accompli dans les dernières années. Le raffinement des conditions de synthèse a permis d'obtenir des sources significativement enrichies en fonction du type électrique [42–44] ou de la chiralité [45]. Plusieurs approches ont également produit des résultats prometteurs pour la séparation des différentes espèces : ultracentrifugation [46], chromatographie sur gel [47], électrophorèse [48], fonctionnalisation sélective par des brins d'ADN [49] ou des surfactants [50, 51]. D'autres approches visent plutôt à neutraliser sélectivement un des deux types électriques : claquage par effet Joule [52], gravure chimique [53], gravure par plasma [54], oxydation [55], ou fonctionnalisation covalente [56, 57]. Pour toutes ces approches, le rendement et/ou le niveau de pureté sont encore insuffisants, et surtout il importe d'en vérifier l'impact sur les propriétés électroniques des nanotubes.

1.3.2 Manipulation et assemblage

L'industrie de l'électronique telle qu'on la connaît doit son succès à l'intégration extrême de ses composants, qui permet de combiner des milliards de transistors dans une structure organisée et fonctionnelle. Dans une approche « bottom-up », l'intégration repose sur l'assemblage des composants et requiert le développement de techniques complètement différentes. Ces approches impliquent généralement la manipulation des nanostructures en solution et leur assemblage par des approches d'affinité moléculaire.

Les nanotubes de carbone sont malheureusement plutôt difficiles à manipuler en phase aqueuse, car ils sont très hydrophobes et ont tendance à s'agglomérer et à précipiter. Des dispersions peuvent être obtenues dans certains solvants organiques [58] ou en utilisant dif-

férentes approches de fonctionnalisation (groupes covalents [59], traitement acide [60], surfactants [61, 62], polymères [63], ADN [64], macromolécules [65, 66]). Il existe également des solutions en superacides [67] ou par la réduction par des métaux alcalins [68]. Pour ce qui est de l'assemblage, on peut contrôler le positionnement des nanotubes en fonctionnalisant la surface cible [69] ou les nanotubes [70, 71], ou bien en disposant adéquatement les catalyseurs nécessaires à la croissance [72, 73]. L'alignement des nanotubes est également possible en contrôlant le flux de solvant [74–76] ou par le biais d'un champ électrique ou magnétique [77, 78]. Cependant, à l'exception de l'auto-assemblage par la fonctionnalisation avec des brins d'ADN [79], très peu de travaux ont réussi à assembler systématiquement des dispositifs à base de nanotubes individuels dans une architecture organisée. La majorité des prototypes reportés dans la littérature sont fabriqués en connectant un nanotube déjà repéré ou en dispersant aléatoirement des nanotubes sur un réseau de connecteurs, mais ces approches sont difficilement extrapolables pour une production à grande échelle. Il demeure encore nécessaire de raffiner les approches de manipulation, et encore une fois de s'assurer que celles-ci n'endommagent pas les propriétés électroniques.

1.3.3 Contrôle des mécanismes de transport

La maîtrise avancée de la physique des semi-conducteurs traditionnels permet de modéliser le comportement des dispositifs avec grande précision et fiabilité. Dans le cas des nanotubes de carbone, les principes de base des propriétés électriques sont maintenant établis avec un bon niveau de consensus scientifique (voir Chapitre 2 ou [40, 80–83]). Cela étant dit, il reste encore du chemin à parcourir pour maîtriser la physique de ces dispositifs avec un raffinement suffisant. Les modèles décrivent bien la réponse d'un dispositif idéal (nanotube pur et suspendu, contacts parfaits), mais les effets des perturbations structurelles et environnementales sont encore à raffiner, en particulier ceux dus aux contacts électriques, aux interfaces avec les milieux environnants et aux défauts structurels.

1.4 Portée de la thèse

D'abord et avant tout, le nanotube de carbone est un objet aux propriétés quantiques tout à fait fascinantes du point de vue d'un physicien. Les électrons y évoluent dans des dimensions spatiales extrêmement confinées, qui donnent lieu à un espace d'états et d'interactions fortement discrétisé. Cela en fait un système modèle particulièrement accessible pour étudier de façon fondamentale les processus de transmission et de diffusion des électrons, de même que leur couplage avec les milieux et objets environnants.

Le nanotube peut également être complexifié par le biais de la fonctionnalisation, c'est-à-dire la modification chimique de sa paroi. Ce procédé est fortement utilisé dans les différentes approches de séparation, manipulation et assemblage des nanotubes telles que décrites plus haut pour la fabrication des dispositifs. La fonctionnalisation est également nécessaire pour la formation d'une interface chimiquement ou biologiquement active, essentielle pour la conception de nanocapteurs. Cependant, l'impact d'une telle perturbation sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone est encore peu documenté et des questions importantes persistent quant à la possibilité de fonctionnaliser les nanotubes tout en préservant les remarquables propriétés électriques pour lesquelles ils sont recherchés.

Rassemblant ces différents intérêts, le travail de recherche effectué dans le cadre de cette thèse porte sur **la compréhension avancée des mécanismes de transport électrique dans les nanotubes de carbone purs et fonctionnalisés**.

Pour mener à bien cette thèse, nous avons choisi d'utiliser les systèmes les plus simples possible, de manière à limiter les mécanismes physiques impliqués et faciliter leur identification. Nous avons donc limité notre étude aux systèmes suivants :

- Nanotubes individuels
- Nanotubes monoparois et biparois
- Groupes fonctionnels monovalents et divalents

Le choix des nanotubes individuels vise à cibler la conductance du nanotube lui-même, plutôt que celle liée aux jonctions tube à tube qui dominent le transport dans les dispositifs à base de réseaux. De même, les nanotubes monoparois sont préférés aux espèces multiparois,

dont la complexité empêche généralement de corrélérer les propriétés avec leur structure. Les nanotubes biparois permettent d'aborder de façon contrôlée les questions liées aux interactions entre les parois. Enfin, parmi la quasi-infinité de variantes disponibles pour la fonctionnalisation des nanotubes, nous avons choisi d'utiliser des groupes simples basés sur des réactions covalentes bien documentées. Nous avons également choisi de varier la valence du groupe fonctionnel pour en étudier l'effet sur le transport.

La présente étude vise à apporter une contribution fondamentale, en permettant de mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent le transport électrique et ultimement d'améliorer la modélisation et la conception des dispositifs. Les problématiques liées à la fabrication des dispositifs (séparation, assemblage) ne sont pas abordées directement, mais une meilleure compréhension de l'impact de la fonctionnalisation permettra également d'avoir un impact sur le choix des techniques utilisées pour optimiser la performance des dispositifs.

1.5 Plan de la thèse

Dans la première partie de cette thèse, le présent exposé du contexte scientifique (Chap. 1) est suivi d'une introduction aux principaux concepts reliés au transport électrique dans les nanotubes de carbone, incluant une revue de l'état des connaissances ainsi que les objectifs spécifiques de cette thèse (Chap. 2). L'approche méthodologique pour la fabrication et la fonctionnalisation des dispositifs ainsi que leur caractérisation est présentée au Chapitre 3.

La seconde partie regroupe les contributions scientifiques réalisées dans le cadre de cette thèse. Le Chapitre 4 porte sur la caractérisation du mécanisme d'injection des porteurs de charge dans les nanotubes de carbone à partir d'un contact métallique. Les Chapitres 5, 6 et 7 présentent une série d'études sur l'effet de la fonctionnalisation covalente sur le transport électrique. Enfin, le Chapitre 8 regroupe des travaux portant sur le transport à haut voltage dans les nanotubes de carbone.

Pour conclure, on présente au Chapitre 9 une synthèse des contributions scientifiques réalisées dans le cadre de cette thèse et on discute des perspectives de recherche fondamentale et appliquée qui en découlent.

CHAPITRE 2

CONCEPTS PRINCIPAUX

2.1 Composantes d'un dispositif électronique

Pour pouvoir étudier les propriétés de transport électrique d'un nanotube de carbone, il faut tout d'abord l'assembler dans un dispositif permettant de mesurer sa réponse électrique. La configuration privilégiée est celle du transistor à effet de champ, telle qu'illustrée à la Figure 2.1. Un transistor est un dispositif à trois terminaux appelés drain, source et grille. Le nanotube constitue le canal de transport dans lequel se propagent les porteurs de charge. Le drain et la source sont formés de deux électrodes métalliques connectées aux extrémités du nanotube, et servent à appliquer la différence de potentiel nécessaire pour activer le transport électrique. La grille est constituée d'un substrat conducteur isolé du canal de transport par une mince couche isolante. Si le nanotube est semi-conducteur, le potentiel appliqué à la grille permet d'en contrôler la conductance électrique, ce qu'on appelle l'effet transistor.

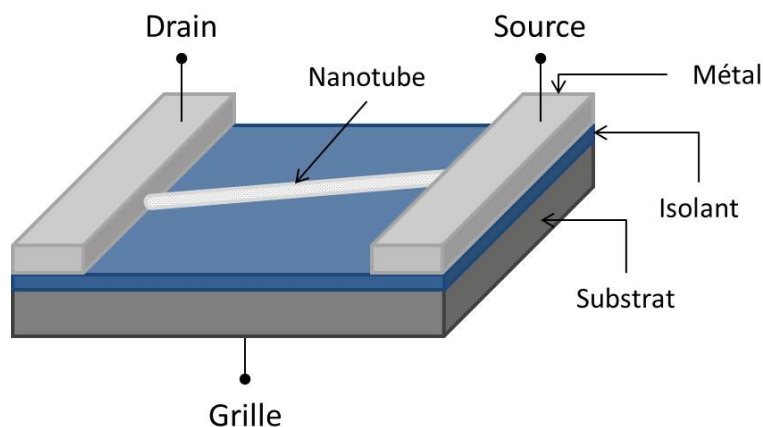


Figure 2.1 – Schéma d'un transistor formé d'un nanotube de carbone individuel. Le nanotube constitue le canal de transport, connecté par les électrodes drain et source. Le substrat sert de grille, séparée du reste du circuit par une mince couche isolante.

La réponse électrique d'un tel dispositif dépend de plusieurs facteurs. Le premier est la structure du nanotube qui détermine ses propriétés électroniques. Ces dernières permettent de dériver la conductance intrinsèque du nanotube. Ensuite, les mécanismes de diffusion et d'injection des porteurs de charge, dus notamment aux modes vibrationnels, aux contacts et aux défauts, viennent également affecter le transport électrique.

2.2 Propriétés des nanotubes de carbone

2.2.1 Structure atomique et cristalline

Le carbone est un atome avec quatre électrons de valence, lesquels occupent une orbitale s et trois orbitales p . Lorsque les atomes de carbone sont organisés dans une structure tétragonale comme le diamant, les orbitales se recombinent dans une hybridation sp^3 formant quatre liens covalents équidistants. Dans une structure hexagonale comme le graphène, trois des électrons se recombinent plutôt en une hybridation sp^2 , formant trois liens covalents dans un plan, et le quatrième demeure dans une orbitale p_{\perp} perpendiculaire au plan. Sur l'ensemble du réseau, ces dernières orbitales se combinent en une orbitale π délocalisée, un phénomène que l'on appelle la conjugaison. Dans le cas d'un nanotube, la courbure due à l'enroulement de la feuille de graphène induit une certaine torsion dans la structure sp^2 , un phénomène qu'on désigne par la pyramidalisation de l'orbitale [84]. La Figure 2.2 illustre ces différentes géométries d'orbitales.

La structure cristalline du graphène est décrite par une cellule primitive formée de deux atomes de carbone A et B répétée de manière à former un réseau hexagonal. La cellule primitive du nanotube est sensiblement plus complexe : elle est formée d'une section rectangulaire de graphène qui, une fois repliée, forme l'unité de base du nanotube. Cette cellule est délimitée par deux vecteurs : le vecteur chiral \vec{C} qui forme la circonférence du nanotube et le vecteur de translation \vec{T} qui définit la longueur de périodicité le long de l'axe principal du nanotube. La chiralité du nanotube est définie par deux indices (n, m) , issus de la décomposition du vecteur chiral par rapport aux vecteurs primitifs du graphène, qui définissent entièrement la structure du nanotube. La Figure 2.3 illustre ces différents concepts.

Dans l'espace réciproque, la première zone de Brillouin (PZB) du graphène est un hexa-

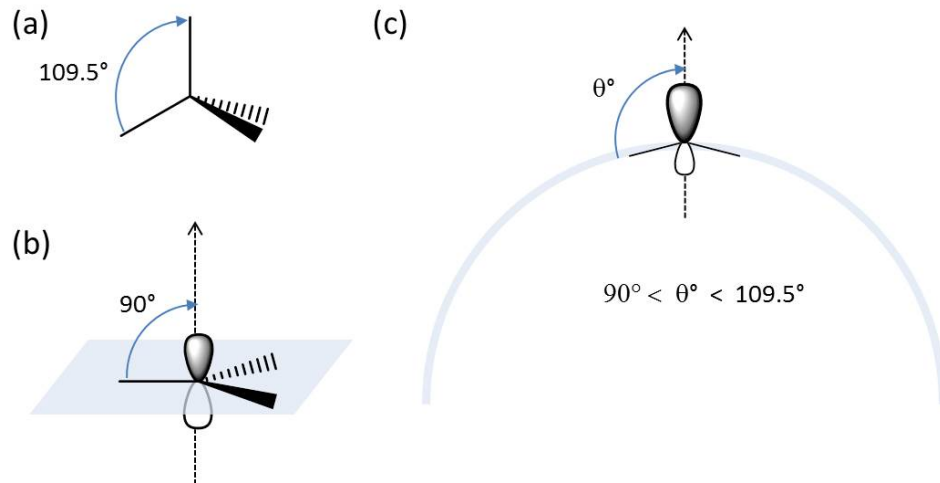


Figure 2.2 – (a) Représentation des liens formés par un atome de carbone dans une hybridation sp^3 comme dans le diamant. (b) Idem pour l’hybridation sp^2 formée dans le graphène, où trois des électrons forment des liaisons chimiques dans un plan et le 4^e électron demeure dans une orbitale p_\perp . Cette dernière se conjugue avec les voisines pour former une orbitale π délocalisée. (c) L’orbitale sp^2 pyramidalisée, c’est-à-dire déformée par la courbure du nanotube, représentée par le demi-cercle bleu.

gone dont le centre est appelé Γ , les coins K et le milieu des bords M . En tenant compte du repliement dû à l’enroulement, la PZB du nanotube est quant à elle formée d’une série de segments de droite, longs de la réciproque de \vec{T} et espacés de la réciproque de \vec{C} . La position et l’orientation de la PZB du nanotube par rapport à celle du graphène varient selon la chiralité. La Figure 2.4 illustre ces différentes structures dans l’espace réciproque.

Les nanotubes multiparois sont formés de l’assemblage coaxial de plusieurs parois. L’espacement entre les parois correspond généralement à la distance entre les feuilles de graphène dans le graphite, soit 3.5 \AA .

2.2.2 Dispersion électronique

La dispersion électronique du graphène peut être calculée analytiquement par une méthode des liaisons fortes [86]. La structure de bandes ainsi dérivée est présentée à la Figure 2.5. Les bandes de conduction et de valence se touchent aux six points K de la PZB et la dispersion est conique autour de ces points. Pour les nanotubes, la dispersion des bandes électroniques correspond au premier ordre à des coupes de celle du graphène au niveau des segments for-

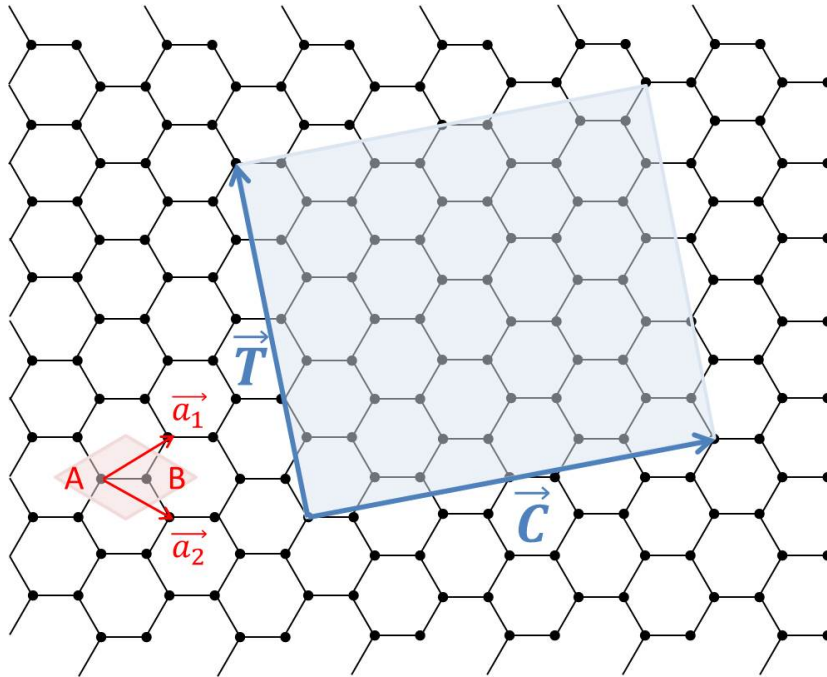


Figure 2.3 – Cellule primitive du graphène (losange rouge) incluant les deux atomes de carbone A et B formant la base du réseau, ainsi que les deux vecteurs primitifs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 du graphène. La cellule primitive du nanotube de carbone (rectangle bleu) est délimitée par les vecteurs \vec{C} et \vec{T} ; le premier mesure la circonférence du nanotube et le second la longueur de périodicité le long de l'axe principal du nanotube.

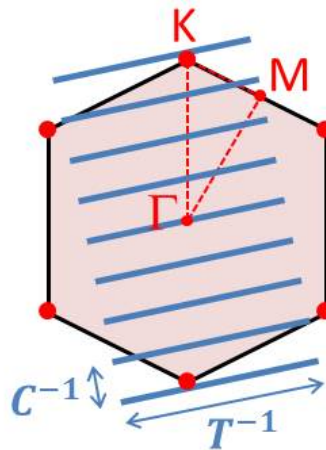


Figure 2.4 – Première zone de Brillouin du graphène (hexagone rouge), centrée en Γ et dont les coins sont appelés K et le milieu des côtés M, ainsi que celle du nanotube de carbone (segments bleus) dans l'espace réciproque. Les segments sont longs de la réciproque de \vec{T} et séparés de la réciproque de \vec{C} .

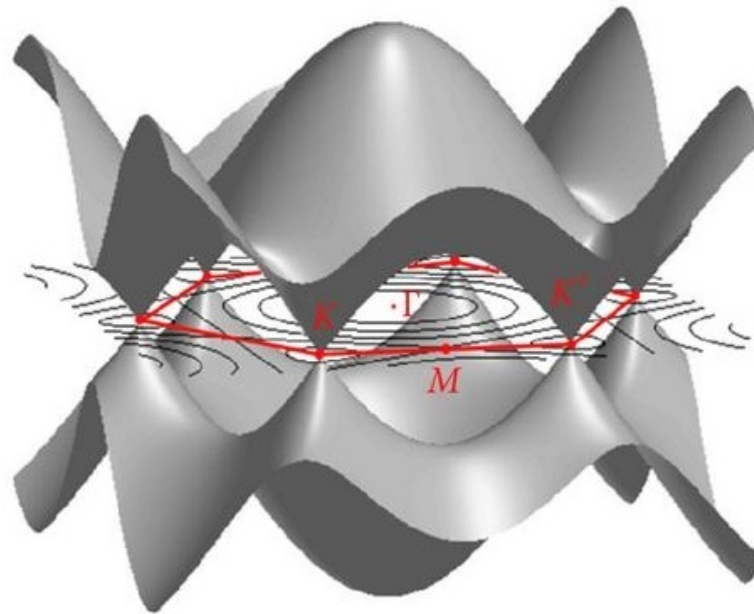


Figure 2.5 – Dispersion électronique du graphène, où les bandes de valence et de conduction se rejoignent en une dispersion conique autour des six points K de la PZB. Reproduit avec permission de [85], ©2012 Daniel R. Cooper *et coll.*

mant la PZB du nanotube [87]. La Figure 2.6 illustre la dispersion électronique pour différents nanotubes ainsi que la densité d'états correspondante.

La densité d'états des nanotubes présente un profil particulier, intermédiaire entre le continuum typique des cristaux et les états discrets habituellement associés aux molécules. On note en effet la présence de singularités de van Hove qui sont dues à l'unidimensionnalité de la structure. Les transitions électroniques E_{ii} entre les singularités de même ordre déterminent la plupart des propriétés optiques des nanotubes [88].

Les propriétés électriques sont quant à elles déterminées par deux principaux facteurs : la présence ou non d'une bande interdite et la dispersion des bandes électroniques. Le premier est fortement dépendant de la chiralité du nanotube. Si la différence d'indices $n - m$ est un multiple entier de trois, la PZB du nanotube passe par au moins un des points K du graphène. En première approximation, la densité d'états est alors continue et le nanotube présente un caractère plutôt métallique. En réalité, seuls les nanotubes d'indices $n = m$, appelés « armchair », ont un caractère purement métallique (Fig. 2.6a). Les autres sont plutôt qualifiés de quasi-métalliques

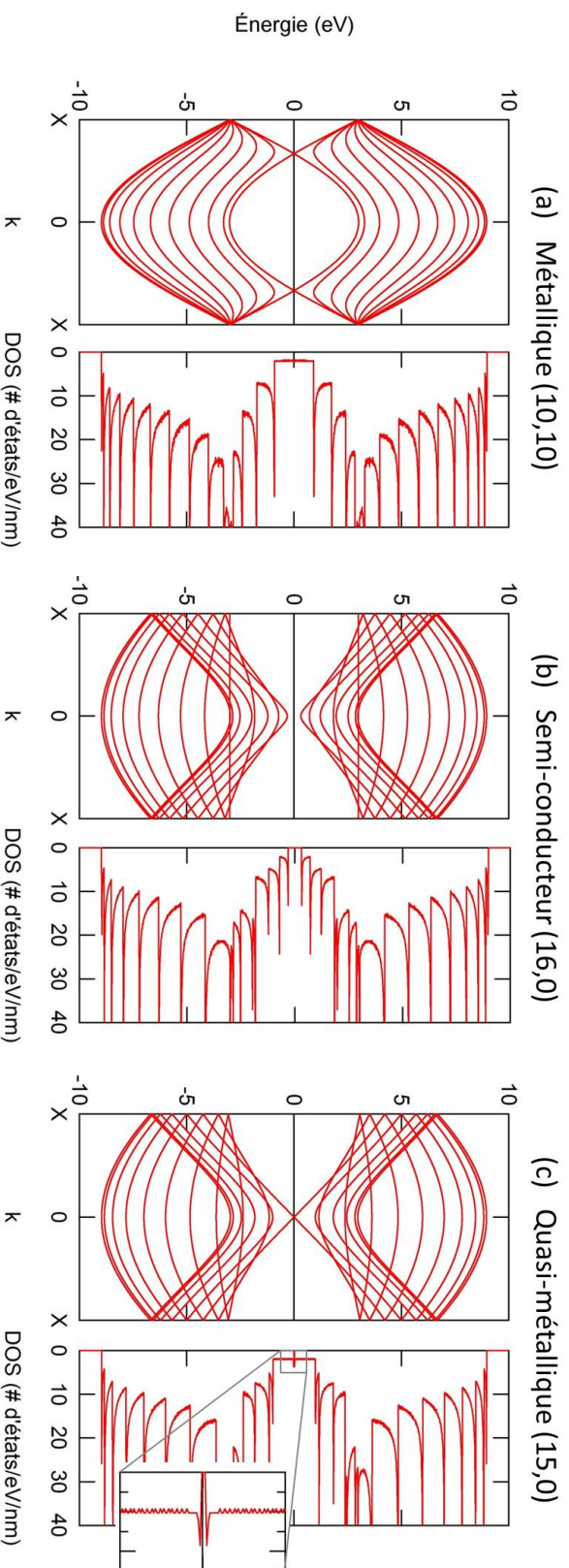


Figure 2.6 – Dispersion électronique et densité d'états (DOS) associée pour des nanotubes de carbone de différents types électriques. (a) Nanotube métallique (10,10) : les bandes de conduction et de valence se touchent au niveau de Fermi (ici à l'énergie zéro). Près du niveau de Fermi, la dispersion est linéaire ce qui donne une densité d'états constante. (b) Nanotube semi-conducteur (16,0) : on note la présence d'une bande interdite dans la dispersion, qui se traduit par une densité d'états nulle autour du niveau de Fermi. La dispersion des bandes de conduction et de valence est hyperbolique. (c) Nanotube quasi-métallique (15,0) : les bandes de conduction et de valence semblent se toucher, mais sont en fait séparées par une très étroite bande interdite. On peut distinguer celle-ci par une chute dans la densité d'états juste au niveau de Fermi.

(Fig. 2.6b), car les effets de courbure ouvrent une petite bande interdite de l'ordre de ~ 10 meV dans la densité d'états, qui varie inversement avec le carré du diamètre [89, 90]. Les nanotubes pour lesquels $n - m$ n'est pas un multiple entier de trois sont quant à eux semi-conducteurs (Fig. 2.6c), avec une large bande interdite, de plusieurs centaines de meV, qui est inversement proportionnelle au diamètre du nanotube [89, 91, 92].

Autour du niveau de Fermi, la dispersion des bandes électroniques est hyperbolique, décrite par la relation

$$\varepsilon(k) = \pm \sqrt{(\hbar v_F(k - k_F))^2 + (E_G/2)^2}, \quad (2.1)$$

où $v_F = 8 \times 10^5$ m/s est la vitesse de Fermi des électrons [81], E_G est la largeur de la bande interdite et $k_F = 2\pi/3|\mathbf{T}|$ correspond au vecteur d'onde associé au minimum de la bande de conduction. Dans le cas limite où $E_G = 0$, la dispersion devient alors linéaire

$$\varepsilon(k) = \pm \hbar v_F(k - k_F). \quad (2.2)$$

2.2.3 Modes vibrationnels

Le graphène possède six modes de vibration, dont la dispersion est illustrée à la Figure 2.7a. Trois de ces modes sont acoustiques (A), où les atomes oscillent en phase, et les trois autres sont optiques (O), pour hors phase. Dans chaque cas, les trois bandes correspondent aux directions de déplacement des deux atomes de la cellule primitive du graphène, soit une dans l'axe reliant ces atomes (mode longitudinal, L) et deux autres perpendiculaires à cet axe (modes transverses, iT et oT). Comme pour les bandes électroniques, la dispersion des phonons d'un nanotube est obtenue en première approximation en prenant des coupes de celles du graphène au niveau de la PZB du nanotube. Cela donne un ensemble de $6N$ bandes, illustrées à la Figure 2.7b, où N est le nombre de paires d'atomes de carbone dans la cellule primitive du nanotube. À celles-ci, il faut ajouter quelques modes de vibration propres à la forme cylindrique des nanotubes, comme le mode de respiration radiale (RBM) et le mode de torsion autour de l'axe du nanotube.

Trois catégories de phonons, soulignées par les cercles rouges à la Figure 2.7b, sont particulièrement importantes en regard du transport électrique. La première est composée des

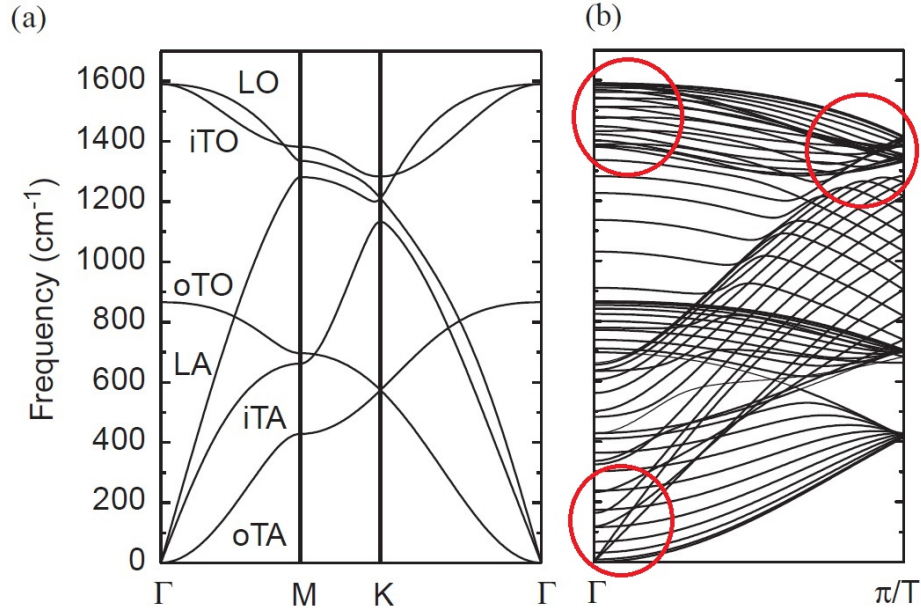


Figure 2.7 – Modes de phonons (a) du graphène et (b) des nanotubes de carbone. En rouge, les modes importants pour le transport électrique, soient les phonons acoustiques, optiques et de bord de zone. Adapté avec permission de [93], ©2005 Elsevier.

phonons acoustiques de faible énergie, qui ont une dispersion linéaire

$$\varepsilon_{ac}(q) = \hbar v_q q, \quad (2.3)$$

où $v_q \sim 10\text{-}20$ km/s est la vitesse du son le long du nanotube [94]. Les deux autres sont formées des phonons optiques, d'énergie élevée et de faible impulsion, et des phonons de bord de zone, d'énergie et d'impulsion élevées. Ces deux types de phonons ont une dispersion approximativement constante [94], avec

$$\varepsilon_{op} = 180 - 200 \text{ meV}, \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_{bz} = 160 - 180 \text{ meV}. \quad (2.5)$$

2.3 Conductivité et diffusion

2.3.1 Formalisme pour le transport électrique

De façon générale, le courant électrique correspond au flux des charges électriques à travers un volume donné, c'est-à-dire au produit de la charge élémentaire e et de la vitesse des porteurs de charge v , sommé sur l'ensemble des porteurs de charge. Au repos, la distribution des vitesses des porteurs de charge est telle que le courant net est nul, c'est-à-dire que les flux dans des directions opposées se compensent. L'application d'une différence de potentiel externe décale cependant la distribution de vitesses de telle sorte qu'un courant net apparaît. Le calcul exact de ce courant dans un matériau quelconque est complexe, car il doit tenir compte de façon cohérente du champ électrique local à travers le matériau et des divers processus de diffusion, qui affectent localement la distribution de vitesses des porteurs de charge [95]. Ce type de calcul auto-cohérent dépasse largement les besoins de cette thèse ; nous utiliserons plutôt ici un modèle semi-empirique basé sur le formalisme de Landauer [96].

Dans le formalisme de Landauer, l'entière des processus de diffusion et des variations locales est amalgamée dans une fonction de transmission $\tilde{T}(\varepsilon)$ appliquée aux populations électroniques injectées à chaque contact. On peut montrer que le courant peut alors être calculé comme

$$I_{DS} = \sum_{\text{bandes}} \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{T}(\varepsilon) (f^D(\varepsilon) - f^S(\varepsilon)) d\varepsilon, \quad (2.6)$$

où D et S représentent le drain et la source et $f(\varepsilon)$ la fonction d'occupation de Fermi-Dirac. La dérivation de cette expression est présentée à l'Annexe 10.1. Le potentiel drain-source appliqué se traduit dans les fonctions de Fermi-Dirac par un quasi-niveau de Fermi différent associé à chacun des contacts.

Ce formalisme est particulièrement approprié pour les systèmes avec des bandes électroniques et des processus de diffusion bien définis, ce qui est le cas des nanotubes de carbone. Évidemment, toute la physique intéressante pour décrire le transport se trouve dans la fonction de transmission. Nous allons commencer par considérer le cas du transport balistique où la transmission est parfaite, puis nous introduirons les processus non idéaux.

2.3.2 Régime balistique

Si les contacts sont parfaitement transparents et qu'aucun processus de diffusion n'agit sur les porteurs de charge dans le canal de transport, alors la transmission est idéale ($\tilde{T}=1$) et le transport est dit balistique.

Le calcul du courant dépend alors simplement du nombre de bandes impliquées dans le transport et de la différence de potentiel appliquée. À moins que le nanotube ne soit très fortement dopé, seulement les deux plus basses bandes électroniques sont impliquées dans le transport. Dans la limite des basses températures, les fonctions de Fermi-Dirac peuvent être approximées comme des fonctions « marche ». Selon l'équation 2.6, le courant électrique transmis par le nanotube devient alors

$$I_{DS} = 2 \frac{2e}{h} (\varepsilon_F^D - \varepsilon_F^S) = \frac{4e^2}{h} V_{DS}, \quad (2.7)$$

ou, autrement dit, on obtient une conductance de

$$G = \frac{4e^2}{h} = 2G_0, \quad (2.8)$$

où G_0 est le quantum de conductance. On peut aisément démontrer que le calcul pour une température finie donne également la même solution. Dans le cas idéal, un nanotube de carbone a donc une conductance de $2G_0$, ce qui correspond à une résistance de $R = 1/2G_0 = 6,5 \text{ k}\Omega$.

Ce qui est absolument remarquable chez les nanotubes de carbone, c'est qu'il est effectivement possible d'obtenir expérimentalement un transport balistique sous certaines conditions. La première mesure en ce sens rapporte des sauts quantiques de conductance de l'ordre de G_0 lors de l'immersion progressive d'un faisceau de nanotubes dans une électrode liquide faite de mercure. Chaque saut est associé à la mise en contact d'un nanotube avec le liquide [97]. Par la suite, il a été montré qu'on peut essentiellement atteindre la limite de $2G_0$ dans un dispositif à base de nanotube individuel opéré à très basse température ($< 10 \text{ K}$) [30, 98–100], et même à température de la pièce et haut voltage ($V_{DS} \sim 1 \text{ V}$) si le nanotube est très court ($L < 100 \text{ nm}$) [31].

2.3.3 Processus de diffusion

Plusieurs types de processus peuvent mener à une transmission non idéale. Le transport des porteurs de charge peut notamment être limité par des barrières d'activation ou des processus de diffusion. Le premier cas survient par exemple lors de la présence d'interfaces où les niveaux électroniques ne sont pas alignés ; c'est le cas des contacts entre le nanotube et les électrodes métalliques, à propos desquels nous reviendrons spécifiquement plus loin. La présence de défauts peut également former des états électroniques fortement localisés qui piègent les porteurs de charge [101]. Dans le cas des matériaux fortement désordonnés comme les semi-conducteurs organiques, le transport est limité par les sauts des porteurs de charge entre ces états localisés [20] et la transmission dépend alors de la température et de l'espacement spatial et énergétique entre les pièges (modèle de *variable range hopping*) [102]. Nous verrons au chapitre 5 que ce type de transport a son importance dans les nanotubes fonctionnalisés, mais dans le cas des nanotubes purs, le transport est principalement dominé par les processus de diffusion, c'est-à-dire les processus qui transfèrent les porteurs de charge d'un état électronique à un autre, affectant ainsi le courant net transmis.

La fonction de transmission non idéale qui résulte d'un processus de diffusion peut être exprimée comme

$$\tilde{T} = \frac{\ell}{L + \ell} \neq 1, \quad (2.9)$$

où L est la longueur du nanotube et ℓ est le libre parcours moyen associé au processus de diffusion, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par un électron entre deux processus de diffusion. Ce dernier est défini comme

$$\ell = v\tau, \quad (2.10)$$

où v est la vitesse des porteurs de charge et $1/\tau$ est le taux de diffusion associé au processus. Les valeurs du libre parcours moyen associées à plusieurs processus de diffusion peuvent être combinées selon la règle de Matthiessen, tel que

$$\ell_{eff}^{-1} = \ell_1^{-1} + \ell_2^{-1} + \dots, \quad (2.11)$$

ce qui donne une transmission totale de

$$\tilde{T} = \frac{1}{1 + \sum_i L/\ell_i}. \quad (2.12)$$

Si la transmission est indépendante de l'énergie, alors la résistance électrique peut être exprimée comme

$$R = \frac{h}{4e^2} \frac{1}{\tilde{T}} = \frac{h}{4e^2} \left(1 + \sum_i \frac{L}{\ell_i} \right), \quad (2.13)$$

où l'indice i correspond aux différents processus de diffusion. Notons quelques cas limites intéressants. Dans le cas où le libre parcours moyen est beaucoup plus grand que la longueur du dispositif ($\ell \gg L$), alors la transmission tend vers 1 et on retrouve le régime balistique décrit plus haut. Dans le cas contraire, si le libre parcours moyen est beaucoup plus petit que la longueur du dispositif ($\ell \ll L$), alors $R \rightarrow \frac{h}{4e^2} \frac{L}{\ell}$, ce qui revient à la loi d'Ohm telle qu'on la connaît pour les systèmes macroscopiques.

Dans le cas des nanotubes de carbone, la forme particulière de la dispersion électronique pose des limites considérables sur le nombre et le type de processus de diffusion permis. En premier lieu, l'unidimensionnalité de la structure réduit considérablement l'espace d'états permis par rapport à un matériau tridimensionnel. En particulier, les porteurs de charge ne peuvent aller que dans deux directions. Également, comme la vitesse des porteurs de charge est reliée à la dispersion électronique par la relation

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(k)}{\partial k}, \quad (2.14)$$

alors le profil généralement linéaire de la dispersion implique que la vitesse électronique v_F est constante pour tous les états électroniques près du niveau de Fermi. Conséquemment, les processus de diffusion peuvent soit maintenir l'état de vitesse des électrons, soit l'inverser (rétrodiffusion). Les premiers n'ont aucun effet sur le courant transmis étant donné qu'ils ne modifient pas la distribution de vitesse des porteurs de charge ; nous ne nous y attarderons donc pas. Dans ce qui suit, nous ne nous intéresserons qu'aux processus de rétrodiffusion, qui modifient la distribution de vitesse des porteurs de charge et ont par conséquent un impact sur le courant électrique.

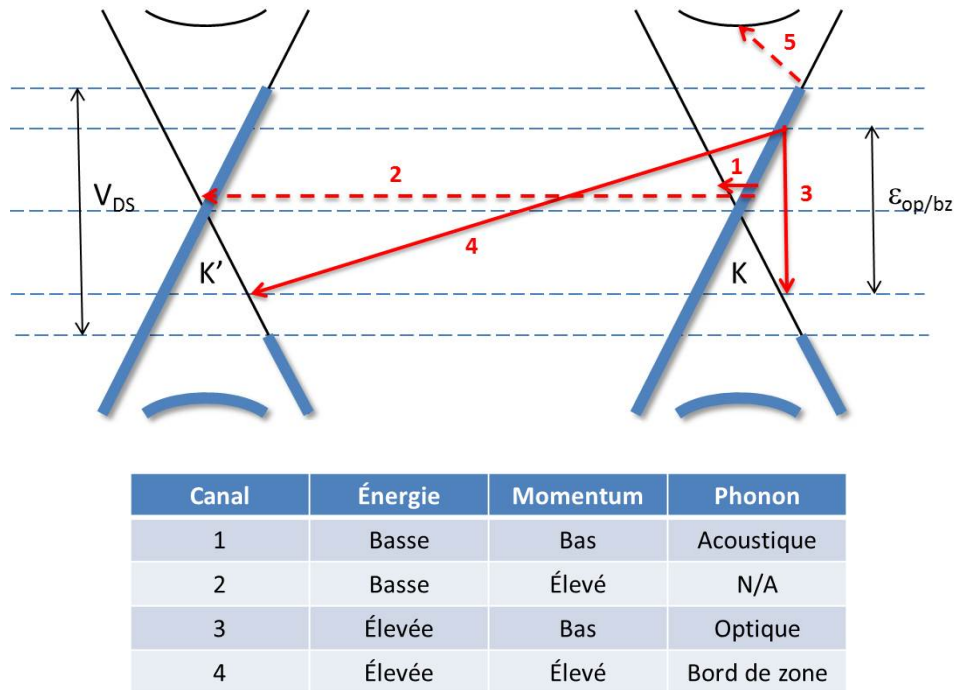


Figure 2.8 – Principaux canaux de rétrodiffusion dans les nanotubes de carbone (flèches rouges). En bleu, population électronique dans les bandes d'un nanotube métallique sous l'effet d'une tension drain-source V_{DS} . Les électrons avec une faible énergie peuvent être rétrodiffusés par les canaux 1 et 2 ; le premier correspond à l'absorption ou l'émission de phonons acoustiques et le second est peu probable, car il ne correspond à aucun phonon du nanotube. Les électrons fortement accélérés peuvent diffuser par les canaux 3 et 4, en émettant respectivement un phonon optique ou un phonon de bord de zone. On néglige les diffusions interbandes (canal 5) qui nécessiteraient l'absorption de phonons de haute énergie alors que ces phonons ne sont pas peuplés à la température d'opération des dispositifs.

Pour établir les processus de rétrodiffusion possibles, considérons la structure de bande d'un nanotube sous l'effet d'un potentiel électrique drain-source. Les quasi-niveaux de Fermi des bandes électroniques associées à une vitesse avant et arrière se décalent alors, comme illustré à la Figure 2.8. On voit qu'il existe peu de canaux de rétrodiffusion, que l'on peut classer en quatre catégories identifiées par les flèches rouges en fonction de la grandeur de l'impulsion et de l'énergie échangées dans la collision. Ces processus de rétrodiffusion sont généralement causés par l'absorption ou l'émission d'un phonon. En particulier, on peut associer les grandes catégories de phonons des nanotubes (voir Figure 2.7) aux différents canaux de diffusion, tel que colligé dans le tableau sous la Figure 2.8. La première catégorie implique un phonon de basse énergie et de basse impulsion, donc un phonon acoustique. La seconde implique un phonon de petite impulsion, mais de grande énergie, donc un phonon optique. Enfin, la troisième implique un phonon de bord de zone ayant à la fois une grande énergie et une grande impulsion. Plus récemment, il a été montré que les porteurs de charge peuvent également être diffusés par des modes de phonons du substrat [103].

Le taux de diffusion associé à l'interaction avec chacun de ces types de phonons peut être calculé en utilisant un formalisme basé sur la seconde quantification présenté en annexe 10.2 [81, 104–106]. Pour les phonons acoustiques, le taux de diffusion $1/\tau_{ac}$ est donné par l'expression

$$\frac{1}{\tau_{ac}} = \frac{3\sqrt{3}a_{c-c}^2 D_{ac}^2 k_B T}{4\pi m_C \hbar^2 v_q^2 v_F d_t}, \quad (2.15)$$

où a_{c-c} est la longueur du lien carbone-carbone, m_C est la masse d'un atome de carbone, D_{ac} est le potentiel de déformation acoustique du nanotube, v_q et v_F les vitesses des phonons et des électrons et d_t le diamètre du nanotube. Les travaux théoriques basés sur ce formalisme prédisent des valeurs du libre parcours moyen entre 1 et 3 μm à la température de la pièce, selon la chiralité utilisée [83, 105–107]. Ces libres parcours moyens sont extrêmement longs en comparaison avec les matériaux conventionnels, pour lesquels on a plutôt des valeurs de l'ordre de 1 à 10 \AA [108]. Ce faible couplage entre les porteurs de charge et les phonons acoustiques permet de comprendre pourquoi la conductance électrique est si bonne, et en particulier pourquoi le transport est quasi-balistique dans les nanotubes assez courts [31]. On constate que le libre parcours moyen est proportionnel au diamètre du nanotube et inversement proportionnel à la

température. À basse température, le libre parcours moyen devient donc très long, jusqu'à 15 μm [106], ce qui explique pourquoi le transport y est considéré comme balistique.

Une approche similaire pour les phonons optiques et de bord de zone donne plutôt un taux de diffusion $1/\tau_{op/bz}$ de

$$\frac{1}{\tau_{op/bz}} = \frac{3\sqrt{3}a_{c-c}^2 D_{op/bz}^2}{8\pi m_C v_F} \frac{1}{\epsilon_{op/bz} d_t}, \quad (2.16)$$

où $D_{op/bz}$ est la constante de couplage électron-phonon, et a_{c-c} , m_C , d_t et v_F sont définis comme ci-dessus. Le taux de diffusion est encore une fois inversement proportionnel au diamètre, mais il est cette fois indépendant de la température et dépend de $\epsilon_{op/bz}$, soit l'énergie du mode de phonon impliqué. Les calculs théoriques basés sur ce formalisme indiquent un couplage plus fort entre les électrons et ces phonons, avec des valeurs de libre parcours moyen de l'ordre de 20 à 45 nm pour ces deux processus combinés [105–107]. C'est significativement plus court que la diffusion par les phonons acoustiques, ce qui indique qu'on peut s'attendre à une résistance plus grande. Cependant, il faut se rappeler que la diffusion par ces phonons n'est permise que si les quasi-niveaux de Fermi sont séparés par au moins l'énergie des phonons, ce qui fait que ces processus n'entrent en action qu'à haut voltage.

2.3.4 Régime diffusif

Les mesures expérimentales de transport permettent de distinguer deux régimes dans le transport diffusif : un régime à bas voltage avec une faible résistance et un autre à haut voltage accompagné d'une saturation du courant électrique, tel qu'illustré à la Figure 2.9. La différence entre les deux régimes est habituellement expliquée par la disponibilité des canaux de diffusion : si le potentiel drain-source appliqué est faible, alors les seuls processus permis sont ceux impliquant un faible transfert d'énergie, comme l'émission ou l'absorption de phonons acoustiques. En théorie, l'absorption de phonons de haute énergie est également permise, mais ce processus est peu probable, car ces modes ne sont pas significativement peuplés aux températures normales d'opération des dispositifs. Si le potentiel appliqué est suffisamment grand, les porteurs de charge peuvent acquérir suffisamment d'énergie pour émettre des phonons de haute énergie, tels que les phonons optiques ou de bord de zone, et relaxer dans un état disponible. Le seuil d'activation de ces processus correspond à l'énergie ϵ_{phonon} des phonons

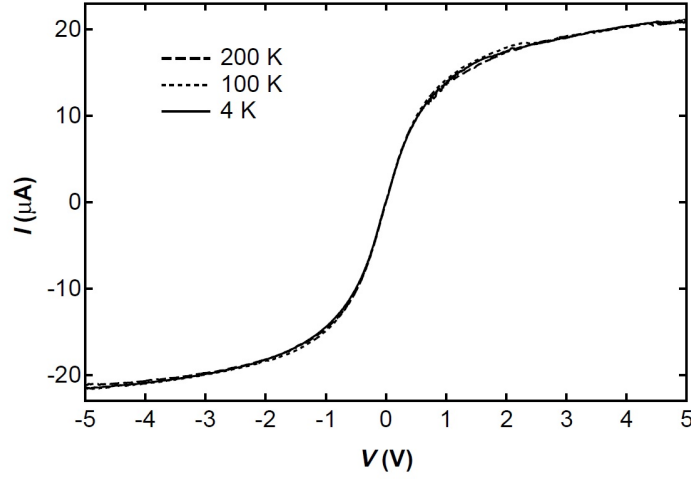


Figure 2.9 – Caractéristique courant-tension d’un nanotube de carbone. On distingue deux régimes de transport, à bas et haut potentiel. Adapté avec permission de [29], ©2000 the American Physical Society.

impliqués et la longueur de parcours des porteurs de charge pour atteindre cette énergie est donnée par

$$\ell^{seuil} = \frac{\varepsilon_{phonon}L}{eV_{DS}}, \quad (2.17)$$

où L est la longueur du nanotube entre les deux électrodes et V_{DS} le voltage appliqué. Une fois cette longueur atteinte, on doit y ajouter le libre parcours moyen propre au processus de diffusion lui-même.

En combinant les processus de diffusion par les différents modes de phonons, on obtient une résistance électrique de

$$R = \frac{h}{4e^2} \left(1 + \frac{L}{\ell_{ac}} + \frac{L}{\ell_{op}^{seuil} + \ell_{op}} + \frac{L}{\ell_{bz}^{seuil} + \ell_{bz}} \right), \quad (2.18)$$

où ℓ_{ac} , ℓ_{op} et ℓ_{bz} sont les libres parcours moyens associés respectivement aux phonons acoustiques, optiques et de bord de zone, et ℓ_{op}^{seuil} et ℓ_{bz}^{seuil} les longueurs d’accélération associées aux phonons de haute énergie. Plus fréquemment, on va ajuster les courbes expérimentales par un

modèle simplifié de la forme

$$R = \frac{h}{4e^2} \frac{L}{\ell_{bv}} + \frac{h}{4e^2} \frac{L}{\ell_{hv}^{seuil} + \ell_{hv}}, \quad (2.19)$$

où ℓ_{bv} et ℓ_{hv} sont les valeurs effectives de libre parcours moyen à bas et haut voltage et ℓ_{hv}^{seuil} la longueur d'accélération effective pour l'émission de phonons de haute énergie. En définissant $R_0 = \frac{h}{4e^2} \frac{L}{\ell_{bv}}$ comme la résistance à bas voltage et $I_0 = \frac{4e}{h} \epsilon_{hv}^{seuil}$ comme le courant de saturation, on peut réécrire la résistance comme

$$R = R_0 + \frac{V_{DS}}{I_0} \frac{1}{\left(1 + \frac{\ell_{hv}}{\ell_{hv}^{seuil}(V_{DS})}\right)}, \quad (2.20)$$

qui se simplifie comme

$$R = R_0 + \frac{V_{DS}}{I_0}, \quad (2.21)$$

dans la limite $\ell_{hv} \ll \ell_{hv}^{seuil}$. On peut vérifier que cette limite est effectivement valide lorsque le nanotube est suffisamment long et le voltage appliqué est modéré.

À bas voltage, plusieurs travaux expérimentaux ont mesuré une dépendance linéaire de la résistance avec la température [109, 110], ce qui concorde avec la dépendance prévue dans l'équation 2.15. D'autres travaux ont également extrait le libre parcours moyen de mesures de transport à bas voltage, obtenant des valeurs entre 300 nm et 1.6 μm selon l'expérience [29, 31, 107]. L'accord entre les valeurs expérimentales et les calculs est relativement bon : ils sont du même ordre de grandeur, quoiqu'un peu plus faible que les calculs présentés à la précédente section. Cela peut notamment être expliqué s'il existe d'autres processus de diffusion, comme la diffusion sur des défauts ou les phonons du substrat. Récemment, des travaux ont d'ailleurs montré que le libre parcours moyen mesuré change en fonction du substrat [103].

À haut voltage, les mesures expérimentales ajustées avec des modèles similaires à l'Éq. 2.20 donnent des valeurs allant de l'ordre de 10 à 15 nm [31, 107], ce qui est encore une fois cohérent avec les valeurs prédites, quoiqu'un peu plus faible. Du côté du courant de saturation, on rapporte des valeurs de 12 à 25 μA pour les nanotubes longs [29, 31, 107, 111]. Par contre, les nanotubes courts supportent un courant de saturation allant jusqu'à environ 70 μA [31],

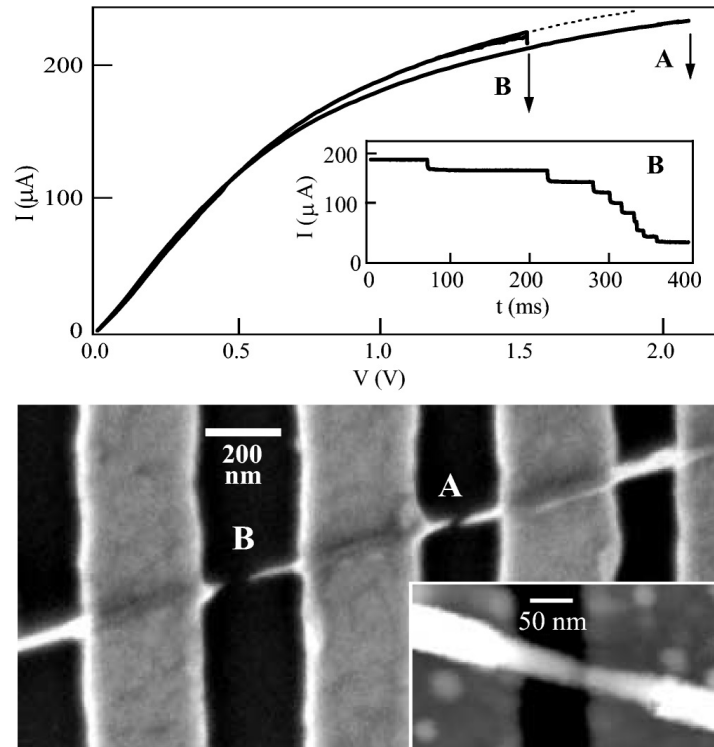


Figure 2.10 – Caractéristique courant-tension de deux segments d'un même nanotube multiparois, une acquise sous haut vide (A) et l'autre en conditions ambiantes (B). Le courant et la tension de claquage varient avec l'atmosphère ambiante. Le panneau du bas montre que le claquage du nanotube est dû à la rupture des parois à mi-longueur du nanotube. Enfin, l'encadré montre des chutes discrètes du courant pendant le claquage séquentiel des différentes parois. La hauteur constante des marches indique que le courant associé à chacune des parois est similaire. Reproduit avec permission de [111], ©2001 the American Physical Society.

et les nanotubes suspendus présentent quant à eux des courants de saturation beaucoup plus bas, de l'ordre de 5 à 10 μA , ainsi qu'une conductance différentielle négative (NDR) [112]. Ce dernier effet est généralement attribué à l'accumulation de phonons chauds due à l'absence du canal de thermalisation par le substrat. Cependant, les calculs théoriques suggèrent que l'accumulation de phonons hors équilibre a également lieu sur substrat [113, 114] et des mesures montrent des évidences de génération de chaleur lors du transport à haut voltage sur substrat [115, 116]. À ce jour, la question de la modélisation du courant de saturation dans un nanotube reste entourée d'une certaine ambiguïté.

Enfin, en poussant davantage la tension appliquée, on peut observer le claquage électrique des nanotubes, c'est-à-dire la chute irréversible de sa conductance, tel qu'illustré à la Figure 2.10 [111]. Les images des dispositifs après claquage montrent la rupture de la paroi du nanotube, le plus souvent à mi-longueur, qui s'avère être considéré comme le point le plus chaud du dispositif [31, 111, 117]. Les études montrent également que la tension et le courant de claquage dépendent de l'atmosphère ambiante [111, 118, 119]. Ces tendances suggèrent la contribution d'une réaction d'oxydation au mécanisme de claquage [120]. Cependant, le processus exact n'est pas clairement identifié et il est difficile de prédire à quelles valeurs de tension et de courant le claquage devrait survenir dans un nanotube. Enfin, les mesures de claquage paroi par paroi des nanotubes multiparoi montrent des chutes constantes de courant, tel qu'illustré à l'encadré de la Figure 2.10. Cela semble indiquer que le courant transmis par chaque paroi est le même, alors que d'autres études suggèrent que le courant devrait augmenter avec le diamètre de la paroi [121]. Ces résultats s'ajoutent aux questionnements soulevés plus haut quant au courant de saturation des nanotubes. Nous reviendrons sur les sujets de la saturation et du claquage électrique au chap. 8.

2.4 Injection aux contacts

2.4.1 Contact électrode-nanotube

Le courant électrique se propageant dans un nanotube de carbone est contrôlé par la différence de potentiel appliquée entre le drain et la source. Des charges électriques sont alors transmises au travers du contact électrique formé entre ces électrodes métalliques et le nanotube de carbone. On réfère à ce processus comme l'injection des porteurs de charge. En pratique, ce contact entre l'électrode métallique et le nanotube peut être formé selon différentes géométries. Le nanotube peut être simplement déposé sur les électrodes métalliques, comme dans les premiers prototypes de transistors tels qu'illustrés à la Figure 1.2 [35, 37]. Aujourd'hui, les nanotubes sont plus fréquemment encastrés dans le contact métallique, limitant ainsi la déformation du nanotube [122]. Dans ces deux cas, le contact électrique se fait par la paroi du nanotube (« side-contact »). Un alliage de carbure peut être formé entre le métal et le nanotube par un recuit à haute température [123, 124] ; on considère alors que le nanotube est connecté par ses extrémités (« end-contact »).

L'injection des porteurs de charge à travers une interface planaire entre deux matériaux macroscopiques est un phénomène très bien maîtrisé [2, 3]. Dans le cas des nanotubes, la dimensionnalité réduite et la dispersion électronique particulière du nanotube doivent être prises en compte, quelle que soit la géométrie exacte du contact.

2.4.2 Nanotubes métalliques

Un contact électrique entre deux matériaux métalliques macroscopiques est typiquement excellent. En effet, les dispersions électroniques tridimensionnelles de deux métaux offrent de multiples recouvrements, ce qui fait que les porteurs de charge peuvent passer d'un matériau à l'autre en conservant à la fois l'énergie et l'impulsion. Dans le cas des nanotubes ou d'autres matériaux de dimensionnalité réduite, l'espace d'états est beaucoup plus restreint, ce qui peut limiter la transmission des porteurs de charge. En effet, pour avoir transmission, il faut qu'il existe de part et d'autre de l'interface des états de même impulsion accessibles aux porteurs de charge près du niveau de Fermi.

Plusieurs travaux se sont penchés sur la transmission à une interface entre un métal et un

nanotube métallique, en fonction de la chiralité du nanotube et de la nature du métal [125–128]. Ces travaux suggèrent que le couplage avec un métal dont le rayon de la sphère de Fermi n’englobe pas les points de Fermi du nanotube devrait être limité, ce qui correspond à un rayon jusqu’à $k_F = 2\pi/3a \sim 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ pour les « armchair ». La majorité des métaux utilisés comme électrodes respectent cette contrainte [108], qui est par ailleurs fortement relaxée par la température, le dopage électrostatique dû à la grille et les processus de diffusion. Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux indiquent aussi que d’autres facteurs liés à la géométrie du contact peuvent affecter la transmission, tels que la longueur du contact ou la rugosité de l’interface [127, 129–132]. En fin de compte, les dispositifs fabriqués expérimentalement montrent qu’il est possible de créer d’excellents contacts électriques avec les nanotubes métalliques, ce qui a notamment permis les mesures de transport balistique présentées précédemment.

2.4.3 Nanotubes semi-conducteurs

L’injection des porteurs de charge dans les nanotubes semi-conducteurs est compliquée par la présence d’une bande interdite dans la dispersion électronique. Typiquement, le niveau de Fermi de l’électrode métallique est aligné avec la bande interdite et il y a formation d’une barrière Schottky à l’interface. Le profil de la barrière Schottky dépend du profil spatial et énergétique des bandes électroniques, déterminé par les potentiels appliqués au drain, à la source et à la grille, ainsi que par l’électrostatique liée aux densités de charge présentes dans le système.

La hauteur de la barrière est déterminée par l’alignement des bandes à l’interface, qui dépend de la bande interdite du nanotube, de la fonction de travail du métal et de la densité d’états d’interface à la jonction entre les deux. Dans les jonctions planaires entre deux matériaux macroscopiques, l’alignement des niveaux électroniques est presque entièrement contrôlé par la densité d’états d’interface, un phénomène qu’on appelle l’« ancrage » du niveau de Fermi [2]. Dans les matériaux 1D comme le nanotube de carbone, des travaux précédents ont montré que la densité d’états d’interface a un effet beaucoup plus limité [133, 134] et par conséquent, que la fonction de travail du métal a une influence sur la hauteur de la barrière Schottky [135, 136]. Si on néglige complètement la contribution des états d’interface, la hauteur de la barrière

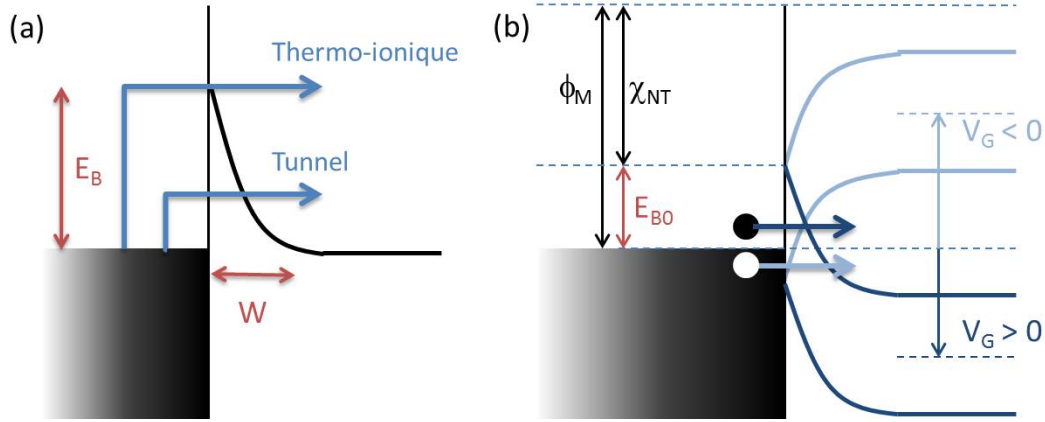


Figure 2.11 – (a) Représentation des mécanismes d’émission thermo-ionique au-dessus de la barrière et d’effet tunnel au travers de celle-ci. La barrière d’injection a un profil proche de triangulaire, caractérisée par une hauteur E_B et une profondeur W . (b) Profil des bandes électroniques à l’interface entre un métal et un nanotube semi-conducteur, pour une tension de grille positive (bleu foncé) et négative (bleu pâle). La première favorise l’injection d’électrons et la seconde de trous. La barrière pour les électrons E_{B0} est donnée par la différence entre la fonction de travail du métal ϕ_M et l’affinité électronique du nanotube χ_{NT} .

Schottky dépend de la différence des fonctions de travail du métal ϕ_M et du nanotube ϕ_{NT} et de la largeur de la bande interdite E_G [3]. Les barrières pour les électrons et les trous sont alors de

$$E_B^e = e\phi_M - e\phi_{NT} + E_G/2, \quad (2.22)$$

$$E_B^h = e\phi_{NT} - e\phi_M + E_G/2. \quad (2.23)$$

On voit que la hauteur de la barrière devrait dépendre de la largeur de la bande interdite et par conséquent du diamètre d_t des nanotubes (car $E_G \propto 1/d_t$). On observe effectivement une amélioration de l’injection chez les nanotubes de grand diamètre [135, 137].

Le profil spatial de la barrière est quant à lui déterminé par la courbure des bandes électroniques alors qu’elles s’éloignent de l’interface. On peut considérer que la profondeur spatiale de la barrière Schottky est représentée par la longueur de la zone de déplétion W . Dans les matériaux traditionnels, l’écrantage dû aux distributions tridimensionnelles de charge empêche les potentiels de varier rapidement, ce qui implique que la courbure des bandes est toujours

plutôt lente, ce qui donne de larges zones de déplétion [138]. Dans les nanotubes, l'écrantage réduit permet de soutenir des champs électriques plus grands et les bandes peuvent varier beaucoup plus rapidement. Les calculs ont montré que dans les états fortement dopés, la zone de déplétion peut devenir très courte, de l'ordre de quelques nanomètres [139, 140]. En l'absence d'un dopage significatif, le potentiel de la grille près des contacts reste cependant écranté par le potentiel des contacts sur une distance de l'ordre de l'épaisseur de la couche isolante entre la grille et le nanotube, ce qui nous donne l'ordre de grandeur de la zone de déplétion [141]. Expérimentalement, la zone de déplétion déterminée par des mesures de photovoltage montre effectivement un profil très étroit à fort dopage et beaucoup plus large à bas dopage [142].

Pour avoir du courant dans le dispositif, il faut que les porteurs de charge franchissent la barrière Schottky. Les deux principaux mécanismes de transmission qui peuvent être considérés sont l'émission thermo-ionique et l'effet tunnel, représentés à la Figure 2.11a. Dans le premier cas, les électrons les plus énergétiques peuvent passer au-dessus de la barrière. Dans le second cas, si la barrière est suffisamment mince, les électrons peuvent passer au travers par effet tunnel. Dans les matériaux macroscopiques, la transmission n'est essentiellement possible que par effet thermo-ionique, car les barrières sont typiquement trop larges pour permettre une contribution de l'effet tunnel. Dans le cas des nanotubes, nous avons vu plus haut que les barrières peuvent devenir très minces dans les cas de fort dopage. Les porteurs de charge peuvent alors être injectés par effet tunnel. C'est un aspect important du mécanisme de fonctionnement des transistors à base de nanotubes de carbone, qui opèrent comme des « transistors à barrière Schottky » [143]. La modulation du courant n'est pas contrôlée par la variation de la concentration des porteurs de charge dans le nanotube, mais plutôt par la variation de la transmission au niveau des barrières Schottky. La Figure 2.11b schématise la situation pour le cas d'un nanotube fortement dopé en électrons ou en trous. Les bandes fortement étirées par la tension de grille favorisent l'injection par effet tunnel des électrons ou des trous. Entre les deux se trouve l'état OFF du transistor, lorsque le nanotube est peu chargé et que les barrières sont larges, limitant ainsi l'injection tunnel des porteurs de charge. La physique de l'injection dans cet état a été beaucoup moins étudiée et des questions demeurent quant à la contribution relative des deux mécanismes. Nous approfondirons cette question au chapitre 4.

2.5 Fonctionnalisation

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone consiste à attacher des groupements moléculaires à la paroi du nanotube de manière à modifier leurs propriétés, en particulier leur affinité avec différents milieux et espèces chimiques ou biologiques. En choisissant adéquatement les groupes fonctionnels, il est possible d'améliorer la dispersion en solution, la séparation et l'assemblage des nanotubes, tel que détaillé au Chap. 1, ainsi que leur biocompatibilité [144]. La fonctionnalisation permet également d'ajouter des propriétés de reconnaissance à la surface des nanotubes, ce qui est un atout majeur pour la fabrication de nanocapteurs [145, 146] ou de nanosondes [147]. Des travaux récents ont d'ailleurs démontré le fonctionnement de nanocapteurs électroniques à base de nanotubes fonctionnalisés, par exemple avec des brins d'ADN, pour en faire un détecteur d'odeurs [148], ou encore avec une enzyme, pour mesurer en temps réel l'activité biologique de celle-ci [149].

2.5.1 Types de fonctionnalisation

Au cours des quinze dernières années, les approches pour la fonctionnalisation des nanotubes de carbone ont été grandement développées, permettant aujourd'hui d'attacher une impressionnante variété de groupements moléculaires par le biais de différents types de liaisons chimiques [84, 151]. La Figure 2.12 illustre différentes catégories de fonctionnalisation. Dans cet éventail d'approches, on distingue notamment les voies non-covalentes et covalentes.

Approches non-covalentes : Basée sur des interactions de type van der Waals ou des interactions π , la voie non-covalente consiste à former un assemblage supramoléculaire de groupements chimiques autour des nanotubes de carbone, tel qu'illustré aux panneaux C et D [84, 151, 152]. Ce type d'approche permet notamment de lier l'ADN, les polymères et les surfactants avec les nanotubes. On retrouve aussi dans cette catégorie l'endo-fonctionnalisation (panneau E), c'est-à-dire l'encapsulation de petites molécules à l'intérieur du nanotube [153, 154].

La voie non-covalente a l'avantage de peu perturber la structure du nanotube, ce qui est intéressant pour préserver ses propriétés électroniques, mais le compromis est que la liaison est peu robuste et dépend d'un fragile équilibre avec le milieu environnant. Ces approches sont

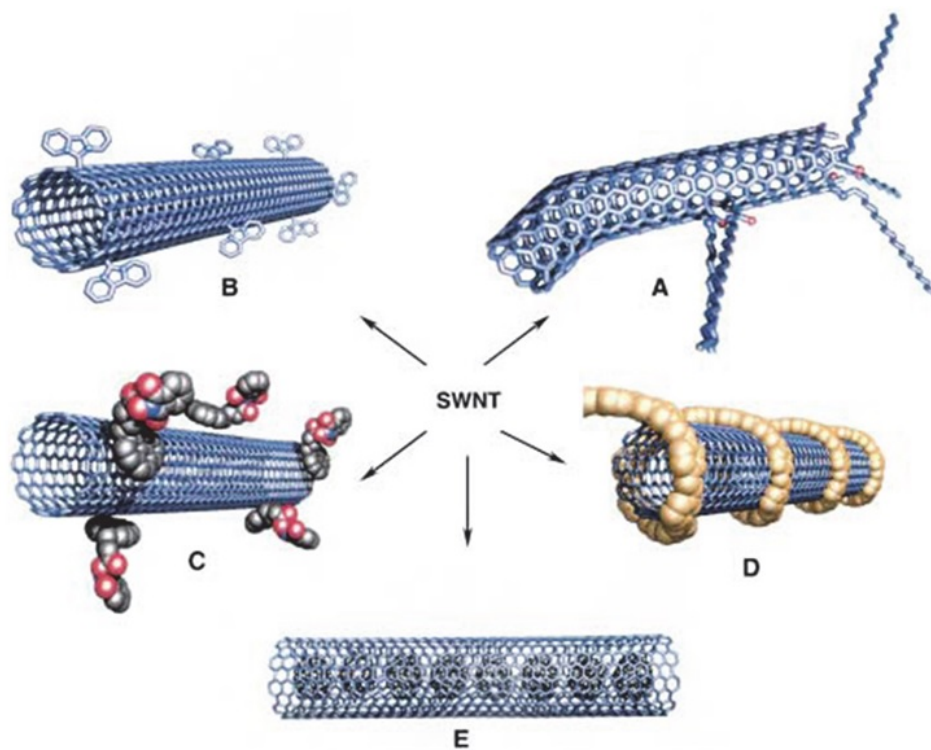


Figure 2.12 – Illustration des différents types de fonctionnalisation des nanotubes de carbone : A) fonctionnalisation des défauts, B) fonctionnalisation covalente, C) interaction- π , D) fonctionnalisation non-covalente, E) encapsulation. Reproduit avec permission de [150], ©2002 John Wiley & Sons, Ltd.

donc bien adaptées pour les traitements en solution, et sont utilisées par exemple pour isoler les nanotubes [155] ou séparer les espèces [156]. Cependant, ces assemblages supramoléculaires sont généralement difficiles à maintenir de façon stable et reproductible dans toutes les étapes d'assemblage des dispositifs à l'état solide, notamment afin d'en tirer profit lors de l'opération des dispositifs.

Approches covalentes : Comme son nom l'indique, la voie covalente implique quant à elle l'addition de groupes moléculaires par des liens covalents avec les atomes de carbone formant la paroi du nanotube [84, 151, 157]. Ce type de fonctionnalisation n'est *a priori* pas aisé à réaliser, car la paroi du nanotube est peu réactive en raison de sa structure entièrement conjuguée [84]. Parmi les différentes réactions d'addition, beaucoup se limitent à attaquer les sites déjà vulnérables dans la structure du nanotube, comme les défauts et les extrémités, tel qu'illustré au panneau B. C'est le cas par exemple des méthodes de purification à l'acide qui reposent sur l'addition de groupes -COOH aux sites les plus réactifs de la paroi [158]. Plusieurs groupes ont cependant développé des approches permettant d'attaquer directement la paroi du nanotube, en utilisant des réactions plus agressives telles que des réactions radicalaires à base de diazonium [159] ou de carbènes [160]. Ce type d'approche permet d'obtenir une grande densité de greffons sur toute la paroi du nanotube, tel qu'illustré au panneau A, pouvant aller jusqu'à une densité d'un greffon par neuf carbones [161]. Parmi les groupes fonctionnels covalents, on distingue deux types sur la base de leur valence, c'est-à-dire sur le nombre de liens qu'ils forment avec la paroi du nanotube : les groupes dits monovalents s'attachent par le biais d'un seul lien avec la paroi du nanotube, alors que les groupes divalents se lient à deux atomes adjacents sur la paroi.

La voie covalente permet un couplage plus fort entre le greffon et le nanotube, et est reconnue pour sa stabilité, sa reproductibilité et sa sélectivité grâce au bon contrôle des réactions chimiques impliquées. Ces avantages sont très intéressants pour les applications en électronique et pour cette raison, nous avons choisi de nous intéresser strictement aux approches covalentes dans le cadre de cette thèse. Malheureusement, ce type d'approche a également un désavantage de taille : les liaisons covalentes sont très invasives pour la structure électronique du nanotube et peuvent significativement perturber leurs propriétés, tel que détaillé dans ce qui

suit.

2.5.2 Effet de la fonctionnalisation covalente sur les propriétés électroniques

La fonctionnalisation est un procédé qui est utilisé couramment pour modifier les propriétés de surface des matériaux massifs, par exemple leur hydrophobicité ou leur réactivité [162]. Quand les dimensions du matériau sont macroscopiques, la fonctionnalisation n'a que peu d'impact sur les propriétés massiques du matériau comme sa conductivité électrique ou thermique. Dans le cas des nanotubes de carbone, la particularité est que ce matériau est entièrement composé de sa surface. En modifiant chimiquement celle-ci, on peut certainement s'attendre à des effets dramatiques sur les propriétés du matériau dans son ensemble.

En particulier, la fonctionnalisation covalente perturbe directement la fonction d'onde électronique du nanotube en impliquant ses électrons dans les liens covalents avec les greffons. De précédents travaux ont rapporté que l'addition d'espèces covalentes à la paroi du nanotube induit une diminution importante de leur réponse optique [56, 157], ainsi que de leur conductivité électrique [57, 163, 164]. Ces effets sont également prédits par des calculs théoriques des états électroniques [104, 165, 166]. Le retrait des groupes fonctionnels permet généralement de restaurer les propriétés électroniques initiales des nanotubes [56, 159], quoiqu'un certain niveau de dommages permanents est rapporté [167].

Dans un contexte d'applications en électronique, l'altération de la conductance est un problème des plus importants. Les études réalisées à ce jour ont clairement permis d'identifier cette problématique, mais restent généralement qualitatives et peu spécifiques quant à l'effet des différents paramètres liés aux caractéristiques des nanotubes, des groupes fonctionnels et des conditions de réaction et d'opération des dispositifs. Des études plus systématiques doivent être entreprises pour bien comprendre et contrôler l'effet de l'addition covalente sur les nanotubes, afin de conclure s'il est possible de l'utiliser dans le contexte de dispositifs électroniques. Nous aborderons ces questions aux chap. 5, 6 et 7 de cette thèse.

2.6 Objectifs de la thèse

Rappelons que la présente thèse a comme objectif général d'améliorer **la compréhension avancée des mécanismes de transport électrique dans les nanotubes de carbone purs et fonctionnalisés**. À travers le présent chapitre, nous avons couvert les grands principes gouvernant les propriétés de transport électrique des dispositifs à base de nanotubes de carbone. Si la majorité d'entre eux sont déjà bien compris, nous avons cependant soulevé différents éléments qui, au moment de commencer cette thèse, restaient hypothétiques ou incompris. Nous avons sélectionné trois de ces problématiques auxquelles nous voulons apporter une contribution dans le cadre de cette thèse. Cette section vise à définir les objectifs spécifiques qui sont rattachés à chacune.

Processus d'injection L'injection des porteurs de charge dans les nanotubes semi-conducteurs est limitée par l'alignement des bandes électroniques à l'interface avec les électrodes métalliques. La géométrie unidimensionnelle des nanotubes permet une contribution par effet tunnel en plus de la composante par émission thermo-ionique. L'importance relative de chacun de ces processus dans l'état OFF des dispositifs reste cependant obscure, de même que la forme fonctionnelle permettant de modéliser le courant électrique injecté. Dans le cadre de cette thèse, nous étudierons expérimentalement ce processus d'injection et nous formulerons un modèle décrivant la contribution des différents mécanismes.

- Caractériser le processus d'injection des porteurs de charge dans les nanotubes de carbone
 - (a) Mesurer l'activation thermique de l'injection dans l'état OFF
 - (b) Modéliser l'injection par émission thermo-ionique et par effet tunnel
 - (c) Comprendre l'importance de chaque mécanisme en fonction des paramètres physiques du dispositif

Fonctionnalisation covalente La fonctionnalisation covalente présente des avantages significatifs pour améliorer la mise en œuvre et la sensibilité des nanotubes de carbone, mais altère

du même coup leur conductivité électrique. La description de cet effet est à ce jour surtout qualitative et limitée aux cas des liens monovalents et de l'état ON du transport. Dans cette thèse, nous étudierons de manière quantitative l'effet de la fonctionnalisation sur le transport électrique dans les nanotubes de carbone, en distinguant les états ON et OFF du transport, ainsi que l'addition d'espèces monovalentes et divalentes, afin de mettre en lumière les différences s'il y a lieu. Ultiment, nous chercherons à comprendre s'il est possible de profiter des avantages de la fonctionnalisation covalente tout en préservant les propriétés électriques des nanotubes.

- Caractériser l'effet de la fonctionnalisation covalente sur le transport électrique dans les nanotubes de carbone
 - (a) Décrire quantitativement l'effet de la fonctionnalisation sur la conductance
 - (b) Distinguer l'effet de la fonctionnalisation dans les états ON et OFF de transport
 - (c) Distinguer l'effet des espèces monovalentes et divalentes
 - (d) Identifier des stratégies permettant de combiner la fonctionnalisation covalente avec une bonne conductance électrique

Régime à haut voltage Lorsqu'on augmente la tension appliquée aux bornes d'un nanotube, on observe une saturation du courant électrique, puis un claquage irréversible du nanotube. Pour compléter cette thèse, nous explorerons certains aspects de ces régimes extrêmes, c'est-à-dire la saturation dans les nanotubes biparois et le claquage des monoparois sous atmosphère variable, et nous vérifierons si ces mesures s'accordent avec les modèles proposés dans la littérature.

- Explorer le régime de transport électrique à haut voltage dans les nanotubes de carbone
 - (a) Mesurer les caractéristiques du courant de saturation dans les nanotubes biparois
 - (b) Mesurer l'effet de l'atmosphère sur le claquage électrique des nanotubes monoparois

CHAPITRE 3

FABRICATION ET CARACTÉRISATION DES DISPOSITIFS

3.1 Fabrication des dispositifs

La fabrication des dispositifs se fait en quatre grandes étapes illustrées à la Figure 3.1 : le choix d'une source de nanotubes, la mise en œuvre et le dépôt des nanotubes, le dépôt des électrodes métalliques et le recuit thermique. Le protocole décrit ici a été développé à travers les années dans le laboratoire Martel, et davantage de précisions techniques sont disponibles dans la thèse de Carla M. Aguirre-Carmona [168].

3.1.1 Sources de nanotubes

Il existe différentes techniques de synthèse des nanotubes de carbone, les plus connues étant la synthèse par arc électrique [169], par ablation laser [170] ou par dépôt chimique en phase vapeur [171]. Les nanotubes de carbone utilisés dans le cadre de cette thèse proviennent de sources produites par des collaborateurs. Deux sources sont principalement utilisées : une pour les nanotubes monoparois et une pour les nanotubes biparois.

Nanotubes monoparois : Cette source a été synthétisée par une méthode d'ablation laser par le groupe de Benoit Simard, de l'Institut Steacie des sciences moléculaires au Conseil National de Recherche du Canada (CNRC) à Ottawa [172]. Les nanotubes ainsi produits ont un diamètre moyen de 1.3 nm avec une distribution étroite (entre 1.1 et 1.5 nm), tel que caractérisé par microscopie électronique à transmission (Fig. 3.2a).

Nanotubes biparois : Cette source a été produite par dépôt chimique en phase vapeur par le groupe d'Emmanuel Flahaut, de l'Université Paul-Sabatier, à Toulouse [173]. Le diamètre médian du tube interne est de 1.35 nm (distribution de 0.53 à 2.53 nm) et celui du tube externe

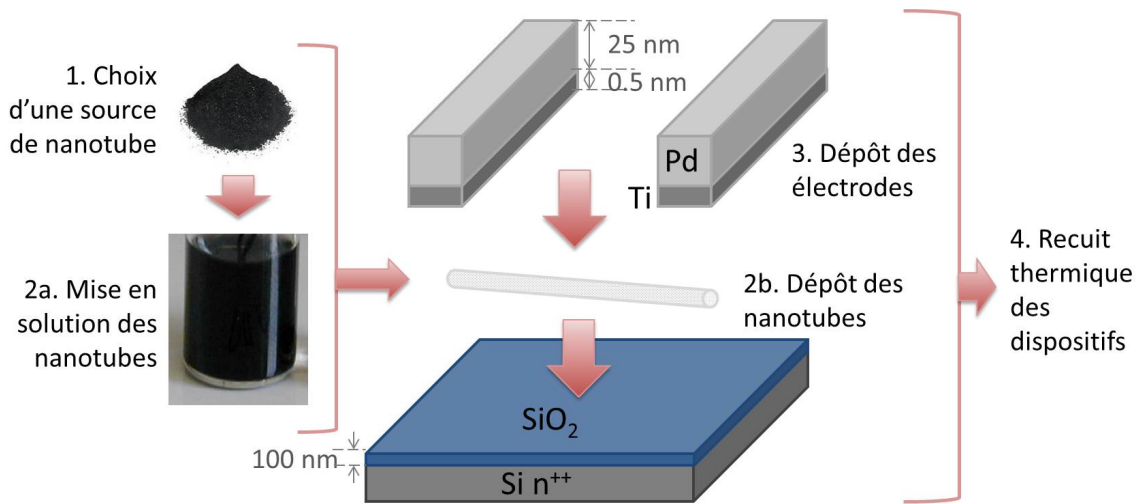


Figure 3.1 – Schéma des étapes de fabrication d'un transistor composé d'un nanotube de carbone individuel. Une source de nanotubes (1) est dispersée en solution (2a) puis déposée sur un substrat formé de silicium fortement dopé recouvert d'une mince couche d'oxyde (2b). Le dépôt est réalisé à la tournette pour favoriser l'alignement des nanotubes et la concentration de la solution est ajustée de manière à avoir un dépôt de nanotubes isolés. Un motif d'électrodes métalliques est ensuite déposé pour connecter les nanotubes (3). Les électrodes sont composées d'une mince couche de titane recouverte d'une couche de palladium. Enfin, les dispositifs sont recuits sous vide (4) afin d'améliorer les contacts électriques et d'éliminer les résidus. Voir le texte pour plus de détails.

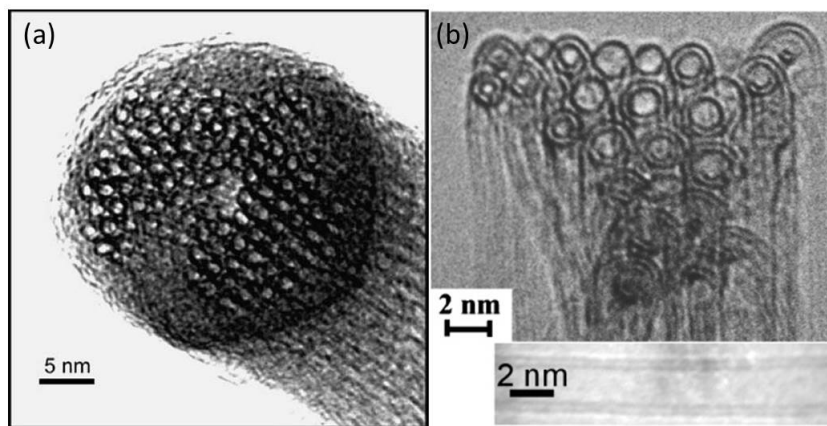


Figure 3.2 – Images par microscopie électronique à transmission des sources de nanotubes (a) monoparois et (b) biparois. Reproduit avec permission respectivement de [172], ©2004 Elsevier, et [173], ©2003 Royal Society of Chemistry.

est de 2.05 nm (distribution entre 1.23 et 3.23 nm). Le diamètre du tube interne est similaire à celui des nanotubes monoparois décrits plus haut. Les diamètres ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission (Fig. 3.2b). Cette source contient 77% de biparois, mais aussi 18% de nanotubes monoparois résiduels et 5% de nanotubes triparoies.

3.1.2 Dépôt des nanotubes

Le dépôt des nanotubes est effectué à partir d'une dispersion diluée, suivi d'un dépôt à la tournette sur un substrat de silicium dopé recouvert d'une mince couche d'oxyde de silicium ($\text{Si } n^{++}/\text{SiO}_2$ 100 nm). La préparation de la dispersion est délicate, car les nanotubes sont très hydrophobes et ont tendance à s'agglomérer en faisceaux. Le procédé à la tournette permet d'aligner les tubes radialement autour du point de dépôt. La concentration de la dispersion et le nombre de gouttes utilisées sont ajustés de manière à obtenir des nanotubes isolés individuellement sur le substrat. Les détails de la mise en dispersion et du dépôt sont présentés ci-dessous pour chaque type de nanotubes.

Dépôt des monoparois : Les nanotubes monoparois bruts sont d'abord purifiés par un reflux dans l'acide nitrique (10 % par volume pendant 24 h), suivi par un reflux dans l'eau pour une durée de 2 h. Les nanotubes ainsi purifiés sont suspendus dans le diméthylformamide (DMF), et la suspension est centrifugée et passée au bain à ultrasons afin de diminuer la concentration de faisceaux de nanotubes. Le substrat est fonctionnalisé à l'aide d'une solution piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ 3 : 1) suivi par une exposition à la vapeur d'aminosilane (APTS), afin de permettre aux nanotubes d'adhérer à la surface [174]. (Note : la solution de piranha réagit violemment avec les matériaux organiques et doit être manipulée avec précaution.) Les nanotubes sont déposés à la tournette sur le substrat, suivi de quelques gouttes de 1,2-dichloroéthane (DCE) pour favoriser l'alignement des nanotubes.

Dépôt des biparois : Pour les nanotubes biparois, les résidus de catalyseur sont d'abord éliminés dans l'acide chlorhydrique (HCl). Les nanotubes sont ensuite dispersés dans le DCE à l'aide du bain à ultrasons. La suspension est décantée pendant 2 semaines, puis le surnageant est récolté. Ce dernier est déposé à la tournette sur un substrat préalablement nettoyé par un

procédé RCA [175]. Le substrat est ensuite rincé 1 min dans l'acétone et passé au bain à ultrasons réglé à faible puissance, de manière à éliminer les résidus de carbone amorphe et les gros faisceaux. Le substrat est enfin rincé dans l'éthanol et séché par un jet d'azote.

3.1.3 Dépôt des électrodes

Deux principales approches peuvent être utilisées pour connecter des électrodes métalliques à un nanotube. La première consiste à repérer un nanotube particulier et y appliquer des électrodes, par exemple par lithographie par faisceau d'électrons. La seconde consiste à déposer un motif prédéfini d'électrodes sur le dépôt de nanotubes. Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons la seconde option, car elle permet d'obtenir rapidement un grand nombre de dispositifs.

Le motif du masque utilisé pour définir les électrodes est composé de 1350 paires d'électrodes identifiées par des repères et séparées de 1, 2 ou 3 μm . Le masque est positionné de manière à ce que l'espacement entre les paires d'électrodes soit aligné avec l'orientation du dépôt de nanotubes, ce qui permet de maximiser le nombre de paires connectées. Le motif est défini dans une couche de résine par lithographie optique (aligneur de masque MA-4 Karl Suss) en salle blanche. Par la suite, les électrodes formées de 0.5 nm de Ti suivi de 20 nm de Pd sont déposées par un évaporateur par faisceau d'électrons (Edwards Auto 306). La mince couche de titane permet une bonne adhérence avec le substrat [116] et le palladium un bon couplage électrique avec les nanotubes [100]. Les résidus de résine et de métal sont éliminés en rinçant dans le n-méthylpyrrolidone (NMP).

3.1.4 Recuit thermique

Les dispositifs sont recuits sous vide à 500°C pendant 45 minutes à une pression inférieure à 5×10^{-5} Torr. Ce recuit sert à permettre aux interfaces de se réorganiser et à désorber les résidus qui auraient pu s'accrocher pendant les étapes de fabrication, de manière à améliorer la qualité des contacts [176].

3.2 Fonctionnalisation des nanotubes

3.2.1 Protocole p-f-d

Pour caractériser l'effet de la fonctionnalisation sur les propriétés de transport électrique des nanotubes de carbone, il faut comparer leur réponse électrique avec et sans la présence des groupes fonctionnels. Le protocole général est présenté à la Figure 3.3 et consiste à mesurer consécutivement la réponse des nanotubes dans l'état pur (p), fonctionnalisé (f) et défonctionnalisé (d). La dernière étape est généralement obtenue par un recuit thermique et sert à vérifier la réversibilité de la fonctionnalisation.

En pratique, il existe deux principales approches pour obtenir des dispositifs à base de nanotubes fonctionnalisés. La première, idéale, consiste à fabriquer les dispositifs avec des nanotubes purs, puis à effectuer la réaction de fonctionnalisation sur le dispositif en entier. On peut alors mesurer les propriétés des nanotubes conformément au protocole p-f-d présenté ci-haut. Certaines réactions chimiques ne peuvent cependant pas être réalisées directement sur les dispositifs. La seconde approche consiste alors à fabriquer les dispositifs à partir de nanotubes déjà fonctionnalisés, qui permet de mesurer uniquement les étapes f-d du protocole.

3.2.2 Procédés de fonctionnalisation

Deux types de fonctionnalisations covalentes sont utilisées dans le cadre de cette thèse : des groupes monovalents et divalents. Les premiers se greffent à la paroi du nanotube en formant un seul lien covalent, et les seconds en formant deux liens covalents avec des atomes hôtes voisins.

Pour l'approche monovalente (symbolisée X-), on utilise la réaction au diazonium pour greffer des unités 4-bromophényles. Cette réaction peut être effectuée directement sur les nanotubes implémentés dans les dispositifs. Pour l'approche divalente (symbolisée X<), nous avons étudié deux groupes fonctionnels, les groupes méthylènes et dichlorométhylènes, qui sont greffés par le biais d'unités de type carbène. Les deux réactions ne sont pas compatibles avec les dispositifs : dans le cas des méthylènes, des impuretés catalytiques insolubles se déposent sur les dispositifs, alors que dans le cas des dichlorométhylènes, l'utilisation d'une base forte endommage les électrodes métalliques et le substrat de SiO₂. Ces deux réactions doivent

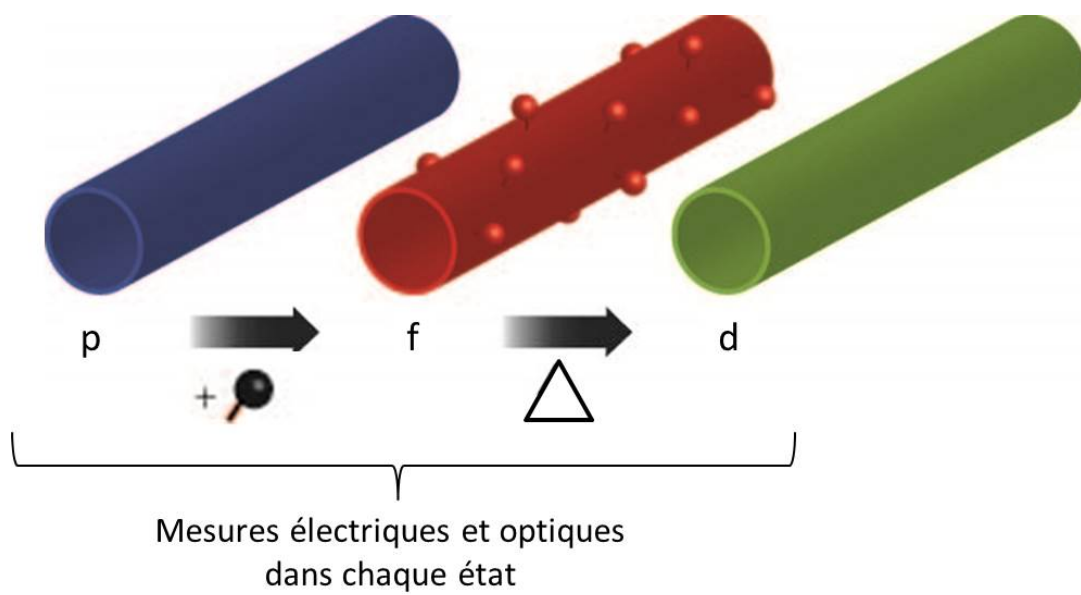


Figure 3.3 – Protocole p-f-d pour étudier l’effet de la fonctionnalisation sur les propriétés électroniques des nanotubes. Les propriétés électriques et optiques des nanotubes sont mesurées consécutivement dans les états pur (p), fonctionnalisé (f) et défonctionnalisé (d). La fonctionnalisation est réalisée par voie chimique et la défonctionnalisation par un recuit thermique sous vide.

être réalisées en solution avant la fabrication des dispositifs.

Les protocoles pour les réactions chimiques sont détaillés ci-dessous. Dans tous les cas, les conditions de réaction sont choisies de manière à maximiser l'efficacité du greffage. Dans le cadre de cette thèse, on ne cherche pas à mesurer des effets de dosage, mais la présence ou l'absence d'un effet perturbatif dû à la fonctionnalisation.

Groupes 4-bromophényles : Les unités 4-bromophényles (4-bromophényle-) sont greffées directement sur les dispositifs en utilisant une réaction au sel de diazonium [177]. Le protocole est adapté de [161]. Dans de l'eau ultrapure déoxygenée, le pH est ajusté à ~ 9 par l'ajout d'hydroxyde de sodium. Le tétrafluoroborate de 4-bromobenzènediazonium y est dissout de manière à obtenir une solution concentrée à 2 mM. Cette concentration élevée de réactif est utilisée pour maximiser le taux de réaction, afin d'outrepasser la sélectivité en chiralité ou en diamètre des nanotubes. Les substrats recouverts de nanotubes sont déposés immédiatement dans la solution et laissés réagir 10 min à la température ambiante. Les substrats sont par la suite rincés à l'eau ultrapure et à l'éther diéthylique.

Groupes méthylènes : Les groupes méthylènes ($\text{CH}_2<$) sont greffés à la paroi des nanotubes par une réaction de cyclopropanation utilisant du bromométhane, inspirée de [178]. Cette réaction doit être réalisée en conditions anhydres. Les nanotubes (10 mg de monoparois) sont chauffés au four à 70°C pendant 30 min. Pendant ce temps, 850 mg de Zn (Sigma-Aldrich, poudre, <10 microns, 98+%) et 130 mg de CuCl (Sigma-Aldrich, grade réactif 97%) sont mélangés dans une flasque de 50 mL reliée à un condenseur. Le tout est placé sous vide pendant 30 min. Par la suite, sous atmosphère d'azote, on y ajoute 0.6 mL de CH_2Br_2 (Sigma-Aldrich, 99%), 5 mL d'éther anhydre (Sigma-Aldrich, réactif A.C.S., $\geq 99\%$) et 1 mL de chlorure d'acétyle (Acros Organics, 99+%) et le mélange est passé au bain à ultrasons à 45°C pendant 40 min. Les nanotubes sont alors sortis du four et ajoutés immédiatement au mélange. L'atmosphère d'azote doit être interrompue brièvement pour permettre d'ajouter les nanotubes, et une nouvelle purge est effectuée aussi vite que possible. Un second 0.6 mL de CH_2Br_2 est ajouté et le mélange est de nouveau laissé au bain à ultrasons à 45°C pendant 1h30. Enfin, les nanotubes sont lavés deux fois dans du tétrahydrofurane (THF) (American Chemicals Inc., grade réactif)

avec 25% v/v de HCl (American Chemicals Inc., grade réactif). Par la suite, ils sont filtrés 4 fois dans le toluène (American Chemicals Inc., grade réactif) avec 0.5% de HCl et 4 fois dans l'eau déionisée.

Groupes dichlorométhylènes : La greffe de groupes dichlorométhylènes ($\text{CCl}_2<$) est effectuée par la déprotonation du chloroforme en utilisant une base forte. La réaction est inspirée de [59]. Les nanotubes (4 mg de monoparois) sont recuits sous vide à 500°C pendant 30 min. Un mélange de 11.4 mL de $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$ (1.8 M, préparé avec 9 g de NaOH (American Chemicals Inc., grade réactif) dans 125 mL de méthanol (Fisher Scientific, certifié A.C.S.)) et 7.2 mL de CHCl_3 (American Chemicals Inc., grade réactif) sont ajoutés. Le tout est chauffé à 65°C et laissé réagir pendant 24 h. Une seconde addition de 6.3 mL de $\text{CH}_3\text{O}^- \text{Na}^+$ et 4 mL de CHCl_3 est effectuée et la réaction est poursuivie pendant un autre 24 h. Le mélange est enfin dilué dans l'eau et filtré dans une membrane de polytétrafluoroéthylène (PTFE) (Sartorius Stedim biotech, $1.2 \mu\text{m}$). Les nanotubes sont nettoyés par des filtrations successives dans le diméthylformamide (DMF), le CHCl_3 , le tétrahydrofurane (THF), le propanol (tous American Chemicals Inc., grade réactif) et l'eau. Entre chaque filtration, la solution est passée 5 min aux ultrasons pour faciliter l'élimination des réactifs résiduels.

3.2.3 Procédé de défonctionnalisation

Il est possible d'éliminer les groupements chimiques attachés à la paroi du nanotube par un recuit thermique à haute température sous vide [179]. Pour ce faire, les dispositifs électroniques sont placés dans un four sous vide (pression inférieure à 5×10^{-5} Torr). La température est portée à 770 K pendant 45 min, puis les dispositifs sont refroidis lentement avant de briser le vide pour les remettre aux conditions ambiantes.

3.3 Caractérisation électrique

3.3.1 Station sous pointes

Une station sous pointes, telle que schématisée à la Figure 3.4, permet de mesurer les caractéristiques électriques des dispositifs. Un plateau mobile dans le plan horizontal supporte l'échantillon et contrôle le voltage appliqué au substrat (grille). Des pointes métalliques supportées par des bras amovibles sur trois axes servent à établir une connexion électrique avec les électrodes drain et source du dispositif. Un microscope optique fournit une vue de dessus du dispositif permettant de faciliter le positionnement manuel du plateau et des pointes. Deux modèles de station sous pointe ont été utilisés dans le cadre de cette thèse.

Station à l'air : Modèle de The Micromanipulator Co. à 4 pointes de tungstène (tête de $7 \mu\text{m}$, American Probe & Technologies). Cette station est opérée en conditions ambiantes, c'est-à-dire à l'air et à la température de la pièce.

Station sous vide : Modèle Lake Shore Desert à 5 pointes béryllium-cuivre (tête de $10 \mu\text{m}$, Metal Specialty Co.). Cette station est opérée dans une enceinte fermée qui permet de contrôler la composition de l'atmosphère, la pression et la température. La station est généralement opérée sous vide à une pression moyenne de $\sim 1 \times 10^{-7}$ Torr. Il est également possible d'injecter des gaz (azote, oxygène, vapeur d'eau...) avec une pression contrôlée. La station peut être refroidie à l'azote liquide (77 K) ou l'hélium liquide (4 K), et le porte-échantillon peut être chauffé jusqu'à ~ 400 K. Cette limite supérieure est due à la présence d'un joint d'indium dont le point de fusion est de 429 K.

3.3.2 Analyseur de paramètres

L'acquisition des mesures électriques est effectuée à l'aide d'un analyseur de paramètres de modèle Agilent B1500A. Cet appareil permet de contrôler et de sonder le potentiel ou le courant appliqué sur les différentes électrodes. Le drain et la source sont connectés par des unités à haute résolution (HR-SMU) complémentées par des amplificateurs « atto-sense » (ASU) conçus pour atteindre une résolution de $0.5 \mu\text{V}$ et 0.1 fA . La grille est connectée par

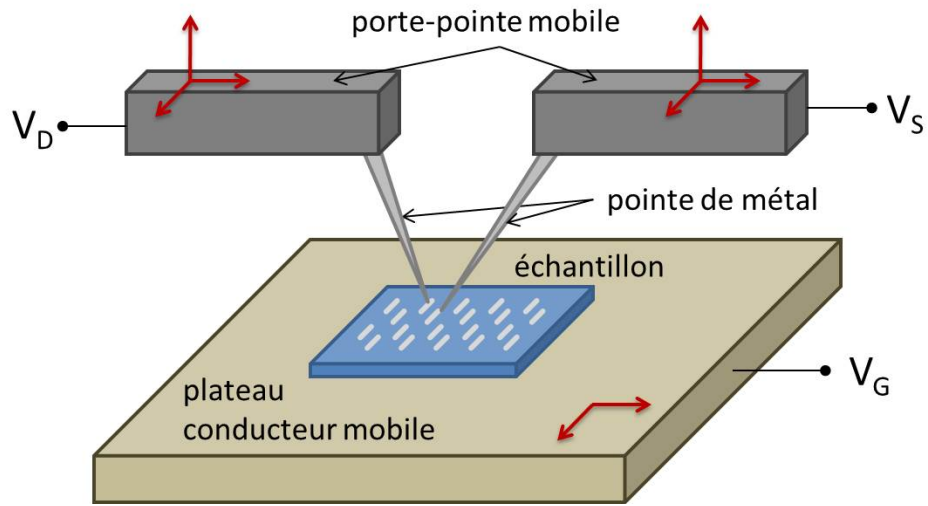


Figure 3.4 – Schéma d'une station sous pointes pour la mesure des caractéristiques électriques des nanotubes de carbone. L'échantillon est déposé sur un plateau mobile dans le plan horizontal et contrôlant la tension de grille appliquée au substrat. Les pointes métalliques, supportées par des bras mobiles en 3D, sont placées en contact avec les électrodes drain et source d'un dispositif afin d'y appliquer une différence de potentiel.

une unité à puissance moyenne (MP-SMU) permettant d'appliquer un voltage de ± 100 V ou un courant de ± 100 mA.

3.3.3 Calibration du montage

Au-delà des spécifications de l'appareil de mesure, le montage lui-même génère du bruit qui limite la résolution des mesures électriques. Le niveau de bruit associé aux composants allant de l'analyseur aux pointes peut être mesuré en effectuant une mesure avec les pointes levées. Le niveau de bruit est de l'ordre du pA dans la station à l'air et de l'ordre de 100 fA dans la station sous vide.

Les pointes sont par la suite déposées sur une même électrode métallique, afin de mesurer la résistance de contact pointe-électrode. On doit obtenir une courbe courant-tension linéaire, avec une résistance électrique de l'ordre de 10 à 25 Ω , sinon c'est un signe que les électrodes ou les pointes sont endommagées. La résistance pointe-électrode est beaucoup plus petite que la résistance d'un nanotube, même dans le cas idéal d'environ 6 k Ω , et peut donc être négligée.

Les pointes sont enfin connectées aux paires d'électrodes associées à un dispositif. Chaque

paire d'électrodes de l'échantillon est testée et la présence d'un courant électrique non-nul indique la connexion par un ou plusieurs nanotubes. On exclut généralement les nanotubes dont le courant est très faible (<1 nA pour $V_{DS} = 1$ V et $V_G = -15$ V), car ils sont considérés comme endommagés ou mal connectés. Chaque dispositif est alors caractérisé par ses caractéristiques de transfert et de sortie.

3.3.4 Caractérisation des dispositifs

3.3.4.1 Caractéristique de transfert

Le courant drain-source est mesuré en fonction de la tension de grille, pour un potentiel drain-source constant. Cette mesure permet d'abord de distinguer les nanotubes métalliques des semi-conducteurs. Pour les premiers, la densité d'état demeure constante sur une vaste gamme de potentiels chimiques, et donc le courant reste essentiellement constant en fonction de la tension de grille. Pour les semi-conducteurs, la présence d'une bande interdite dans la densité d'états se traduit en une modulation importante de l'intensité du courant électrique, de plusieurs ordres de grandeur. Les panneaux (a) et (b) de la Figure 3.5 illustre respectivement les caractéristiques typiques d'un nanotube métallique et d'un semi-conducteur.

Les nanotubes sont des conducteurs ambipolaires, c'est-à-dire que leurs propriétés de transport peuvent être dominées par les trous ou les électrons selon le niveau de dopage. La caractéristique de transfert des semi-conducteurs présente alors trois régimes : la « branche P » (V_G très négatif) où les porteurs majoritaires sont les trous, la « branche N » (V_G très positif) où les porteurs majoritaires sont les électrons, et l'« état OFF » de faible conductance situé entre les deux. Le courant d'électrons est généralement seulement visible dans les mesures sous vide, car le couple redox oxygène-eau qui se forme en conditions ambiantes à la surface du SiO_2 occasionne des pièges qui empêchent le dopage par les électrons [180]. Le courant à l'état OFF peut être très faible selon la largeur de la bande interdite, et sa mesure demande une attention particulière aux sources de bruit. En particulier, la caractéristique de transfert doit être corrigée pour la fuite de grille, mesurée tel qu'expliqué dans la section précédente.

Enfin, il est important de noter que la caractéristique de transfert présente une hystérèse importante, qui est clairement visible quand on effectue un balayage aller-retour de la tension

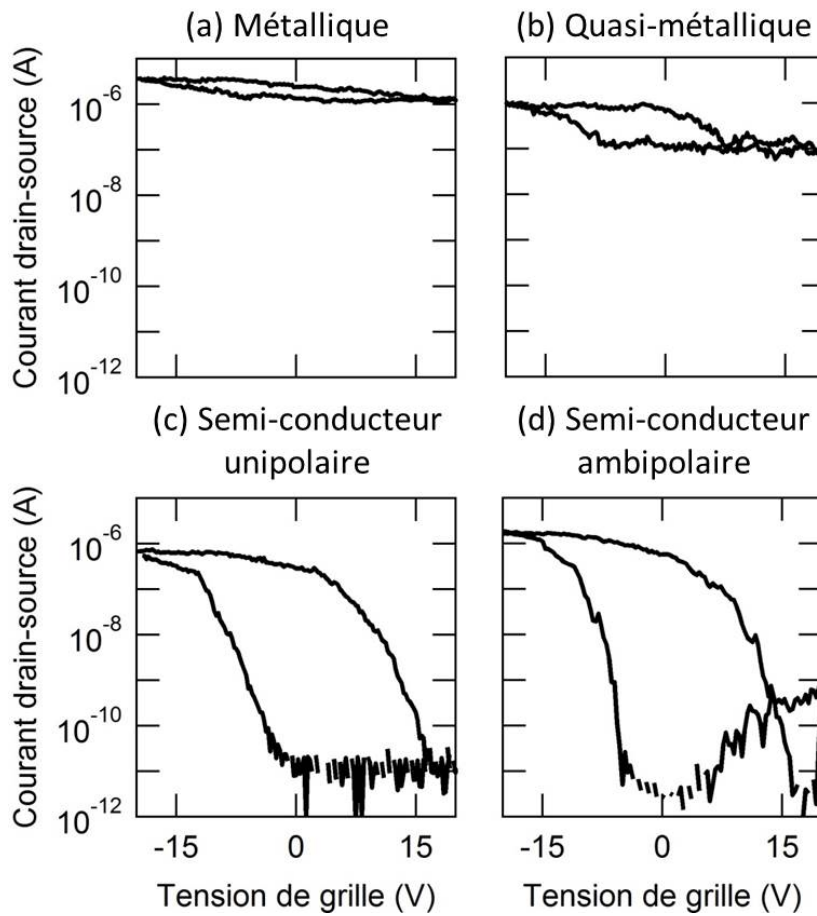


Figure 3.5 – Caractéristiques de transfert typiques pour des nanotubes (a) métalliques, (b) quasi-métalliques et (c/d) semi-conducteurs, qui se distinguent par l’amplitude de la modulation du courant avec la tension de grille. En conditions ambiantes, les nanotubes semi-conducteurs sont généralement unipolaires (c), mais sous haut vide ou chez les nanotubes de gros diamètre, on peut parfois mesurer une caractéristique ambipolaire (d). La tension drain-source est fixée à 1 V.

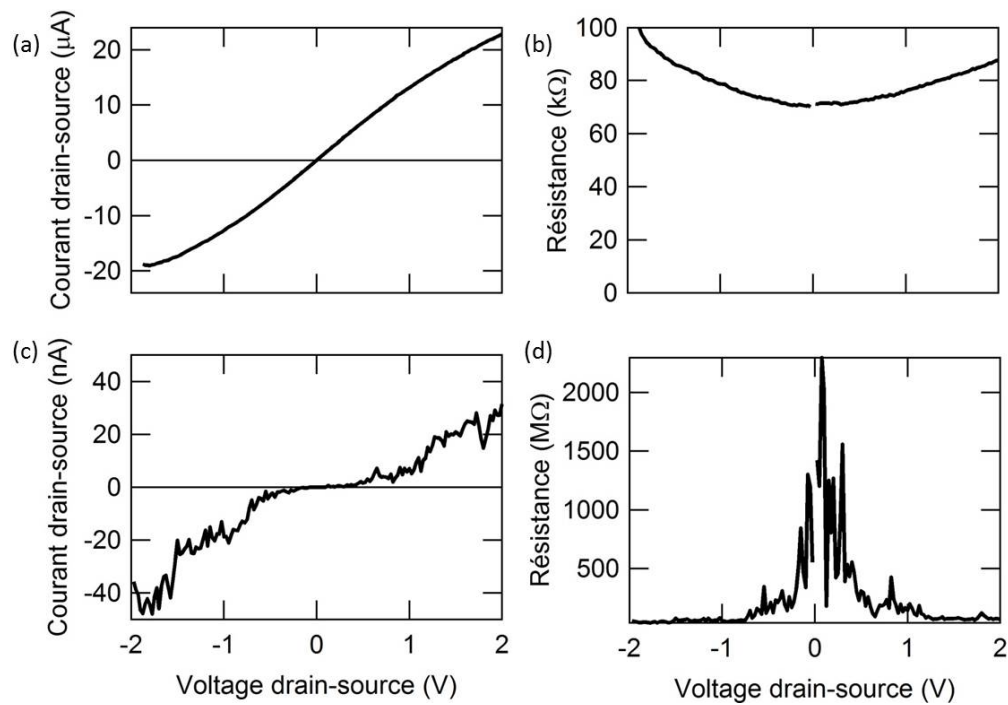


Figure 3.6 – Caractéristique de sortie (a) et résistance électrique associée (b) pour un nanotube avec de bons contacts électriques. Idem en (c) et (d) pour un nanotube avec de mauvais contacts électriques. Un nanotube bien connecté présente une résistance de l'ordre de quelques dizaines de $\text{k}\Omega$ qui augmente avec le voltage appliqué, ainsi qu'une caractéristique de sortie linéaire à bas voltage avec une saturation apparente à haut voltage. La tension de grille est fixée à -20 V , ce qui correspond à un état ON pour les trous (branche P).

de grille. Le décalage qui apparaît vient de la capture de charges à la surface de SiO_2 , et dépend de la vitesse de balayage [181]. Pour s'assurer d'avoir des caractéristiques comparables d'une mesure à l'autre, il faut s'assurer de balayer la grille à vitesse constante.

3.3.4.2 Caractéristique de sortie

Le courant drain-source est cette fois mesuré en fonction du potentiel drain-source, à un potentiel de grille constant, tel qu'illustré à la Figure 3.6a. Cette mesure permet d'observer les régimes de transport à bas et à haut voltage, tels que décrits au chapitre précédent. L'amplitude de la courbe dépend fortement de la tension de grille, selon que le voltage V_G correspond à un dopage favorisant les trous ou les électrons ou plutôt à l'état OFF. Notons qu'il n'est pas possible de mesurer directement I_{DS} - V_{DS} à l'état OFF, car la tension de grille associée à cet état varie en fonction de V_{DS} .

On peut également convertir la caractéristique de sortie pour tracer la résistance $R = V/I$ du dispositif, tel qu'illustré à la Figure 3.6b. La résistance d'un dispositif avec de bons contacts se situe typiquement dans la gamme des 20-100 k Ω à bas voltage et augmente avec ce dernier.

3.4 Autres techniques de caractérisation

Plusieurs autres techniques ont été utilisées dans le cadre de cette thèse pour caractériser les dispositifs à base de nanotubes. Cette section décrit brièvement comment ces techniques sont utilisées. En particulier, on détaille la spectroscopie Raman qui est un outil très puissant de caractérisation des nanotubes de carbone.

Microscopie à force atomique (AFM) : Les dépôts de nanotubes sont imagés par AFM afin de vérifier que la densité est adéquate pour avoir des nanotubes individuels. Les dispositifs sont également imagés afin d'exclure ceux connectés par plusieurs nanotubes et de conserver seulement les nanotubes individuels. L'AFM permet également de mesurer le diamètre et la longueur du nanotube formant le canal de transport. Il faut cependant noter que la résolution de l'AFM permet difficilement de différencier un nanotube individuel d'un faisceau de 2-3 nanotubes. On utilise un AFM de modèle DI Dimension 3100 opéré en mode *tapping* en

conditions ambiantes.

Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) : Les mesures XPS sont utilisées pour quantifier le taux de greffage des groupes fonctionnels sur les nanotubes. En comparant l'intensité des pics associés au carbone et aux autres espèces chimiques présentes dans le greffon, on peut extraire la densité de greffons sur la paroi du nanotube. Cette technique ne peut être utilisée que sur un ensemble de nanotubes, car elle est trop peu sensible pour récolter le signal associé à un tube individuel. Pour ce faire, les nanotubes fonctionnalisés sont déposés sur un substrat d'or. La mesure XPS est effectuée à l'aide d'un appareil VG ESCALAB 3 Mark II utilisant un faisceau de rayons X Mg K (1253.6 eV) opéré à 15 kV et 20 mA avec un angle de 0° par rapport à la normale de la surface. Les spectres ont été calibrés à l'aide du pic 4f de l'or.

Spectroscopie d'absorption : Le spectre d'absorption des nanotubes de carbone comprend notamment des bandes associées aux transitions électroniques E_{ij} entre les singularités de van Hove de la densité d'états. En comparant les spectres d'absorption avant et après fonctionnalisation, on peut mesurer son effet sur les propriétés optiques des nanotubes. La mesure ne peut être faite que sur un ensemble de nanotubes, car l'appareillage n'a pas la sensibilité nécessaire pour détecter l'absorption par un tube individuel. Les spectres d'absorption sont acquis sous un vide primaire à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Bruker Vertex 80v équipé d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Une source de tungstène et un séparateur de faisceau de CaF_2 sont utilisés, de même qu'une ouverture de 0.5 mm, une résolution de 4 cm^{-1} et une fréquence de balayage de 20 kHz. Chaque spectre est composé de l'accumulation de 1024 balayages. Le faisceau ouvert tenait lieu de spectre de référence I_0 , et le spectre de l'échantillon I était acquis à différents points sur l'échantillon, tel que défini par l'ouverture de 2 mm devant l'échantillon. L'absorbance est calculée comme $A = -\log(I/I_0)$ et néglige donc la réflectance du film. Le spectre du substrat de quartz est soustrait du spectre de l'échantillon pour éliminer les bandes associées au substrat. Le spectre final est moyenné sur ~ 7 différents points sur le substrat pour atténuer les effets d'inhomogénéité du film.

Spectroscopie Raman en résonance : La spectroscopie Raman permet de mesurer les modes de vibration des nanotubes de carbone, et d'obtenir de l'information sur leur type électrique, leur diamètre et leur chiralité. La condition de résonance est obtenue lorsque la longueur d'onde du laser correspond à une transition E_{ii} entre deux singularités de van Hove de la densité d'états du nanotube. La densité d'états très élevée en ces points et la nature excitonique de la transition permettent d'obtenir assez de sensibilité pour acquérir le spectre Raman d'un nanotube individuel.

La combinaison du critère de résonance et des caractéristiques du spectre Raman est utilisée pour caractériser le nanotube. Le diagramme de Kataura associe les valeurs des transitions E_{ii} avec le diamètre du nanotube pour chaque chiralité [88], et permet par conséquent de faire le lien entre une longueur d'onde laser et les chiralités des nanotubes pouvant entrer en résonance. La Figure 3.7 présente un diagramme de Kataura, ainsi que le spectre Raman typique d'un nanotube de carbone, incluant les trois pics Raman pertinents dans le cadre de cette thèse.

- La bande RBM (pour « radial breathing mode ») est associée au mode de vibration radial du nanotube. Située dans la gamme des $100\text{-}350\text{ cm}^{-1}$, la fréquence de ce mode dépend inversement du diamètre du nanotube. Sur un substrat de SiO_2 , la relation entre les deux est donnée par

$$\omega_{RBM} = \frac{248}{d_t}, \quad (3.1)$$

où ω_{RBM} est la fréquence en cm^{-1} et d_t est le diamètre en nm [183].

- La bande G est associée à un mode optique tangentiel et est formée de deux sous-bandes G^+ et G^- , dont la première est située à environ de 1590 cm^{-1} . La position de la sous-bande G^- dépend du diamètre du nanotube et son profil permet de reconnaître un type métallique (profil large) ou semi-conducteur (profil étroit) [93].
- La bande D est associée aux défauts du nanotube. Située autour de 1300 cm^{-1} , son intensité augmente avec la quantité de défauts [93], ce qui permet notamment de confirmer la présence de groupes fonctionnels covalents à la surface du nanotube.

Les spectres Raman de nanotubes individuels ont été acquis sur un système de spectroscopie Raman de haute performance construit dans le groupe Martel [184] doté de lignes laser

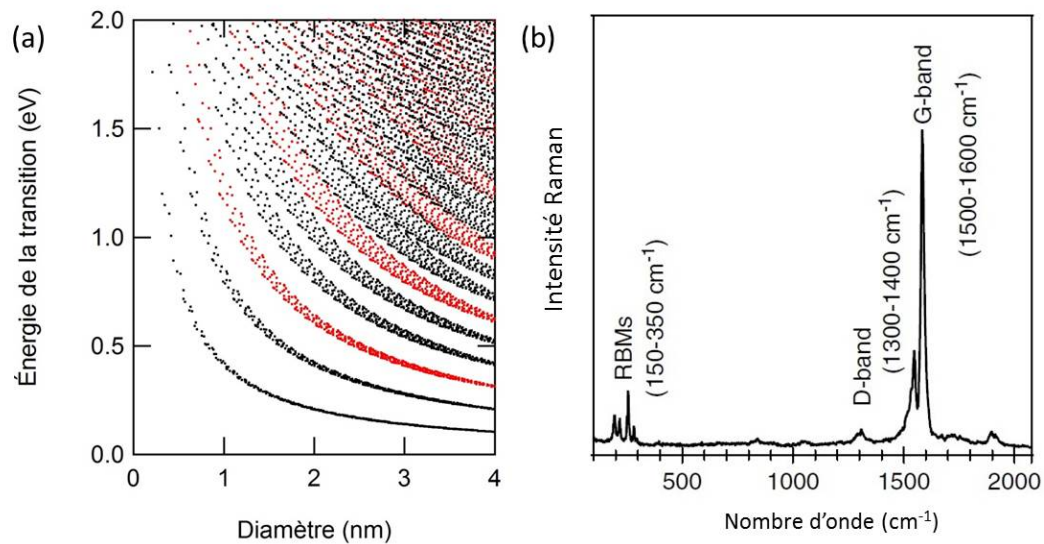


Figure 3.7 – (a) Diagramme de Kataura montrant l'énergie des transitions optiques des nanotubes en fonction du diamètre, en rouge pour les métalliques et en noir pour les semi-conducteurs. (b) Spectre Raman typique d'un nanotube de carbone, montrant les modes RBM, D et G. Reproduit avec permission de [182], ©2007 John Wiley & Sons, Ltd.

fixes de 488, 532, 632.8 et 785 nm. Le montage permet des déplacements horizontaux par des pas de 25 nm et la largeur du faisceau sur le substrat est entre 500 et 800 nm. La position des échantillons a été choisie de manière à aligner la polarisation du laser le long du nanotube et à placer le faisceau entre les deux électrodes métalliques. Les spectres ont été acquis dans les régions du mode RBM (~ 125 à ~ 800 cm^{-1}) et des modes D et G (~ 1200 à ~ 1700 cm^{-1}) avec une précision de ± 1 cm^{-1} .

CHAPITRE 4

ACTIVATION THERMIQUE DE L'INJECTION DES PORTEURS DE CHARGE DANS LES NANOTUBES DE CARBONE

L'injection des porteurs de charge dans un matériau 1D est étudiée en utilisant des nanotubes de carbone monoparois individuels. La forme fonctionnelle des mécanismes d'émission thermo-ionique et d'effet tunnel thermiquement assisté est développée en fonction de la dimensionnalité, de l'alignement des bandes électroniques à l'interface et de la longueur de la zone de déplétion. L'activation thermique de la caractéristique de sortie dans l'état OFF est mesurée, et diffère de la dépendance attendue pour l'émission thermo-ionique. En modélisant les deux mécanismes d'injection, on explique la tendance expérimentale par une contribution significative d'injection par effet tunnel thermiquement assisté dans l'état OFF. On montre enfin que la barrière effective extraite par les mesures d'activation thermique diminue rapidement à mesure que la longueur de la zone de déplétion est réduite, et est fortement sous-estimée par rapport à la hauteur réelle de la barrière Schottky.

4.1 Injection en 1D : le cas des nanotubes de carbone

Les circuits électroniques sont formés d'un assemblage complexe de composants semi-conducteurs et d'interconnexions métalliques, comportant conséquemment une abondance d'interfaces entre ces types de matériaux. La transmission au niveau des contacts métal/semi-conducteur influence alors fortement le flux des porteurs de charge à travers les circuits, et est très bien modélisée pour les matériaux macroscopiques traditionnels [2, 3]. La tendance en électronique est cependant à la miniaturisation, avec le développement de dispositifs à base de composants aux dimensions réduites : hétérostructures à confinement [4], matériaux 2D [16, 185], nanofils [186], nanotubes [35, 37]. L'impact de cette réduction dimensionnelle sur le fonctionnement des composants, en particulier des contacts électriques, soulève des questions intéressantes sur la robustesse des modèles habituels [187].

Parmi les nouveaux matériaux de basse dimensionnalité, les nanotubes de carbone sont particulièrement intéressants pour étudier l'injection des porteurs de charge. Leur géométrie quasi-1D présente une dimensionnalité fortement réduite par rapport aux matériaux massifs. Ce sont également d'excellents conducteurs électriques dans lesquels les processus de diffusion sont limités, ce qui permet au transport d'être dominé par les processus d'injection. Dans la présente étude, nous revisitons expérimentalement et théoriquement l'injection des porteurs de charge en utilisant les nanotubes monoparois comme matériau-type unidimensionnel.

Plusieurs travaux se sont penchés sur l'injection des porteurs de charge entre une électrode métallique et un nanotube semi-conducteur, et plusieurs principes sont déjà établis. Les nanotubes de carbone étant des conducteurs ambipolaires [124], les électrons et les trous ont chacun leur barrière Schottky dont la somme des hauteurs correspond à la largeur de la bande interdite. Les hauteurs respectives dépendent de l'alignement des bandes électroniques à l'interface : dans les jonctions planaires, la grande densité d'états d'interface contrôle quasi-entièrement les hauteurs des barrières [2]. Dans le cas des nanotubes, cet ancrage est plus modéré en raison de la géométrie 1D de l'interface, donc la différence entre les fonctions de travail contribue plus fortement à définir la hauteur des barrières [133, 135]. Il a été établi que deux mécanismes contribuent à l'injection des porteurs de charge dans un nanotube de carbone. Comme c'est le cas dans les matériaux macroscopiques, les porteurs les plus énergétiques sont injectés au-dessus de la barrière par émission thermo-ionique. Cependant, les porteurs peuvent également franchir l'interface par effet tunnel au travers de la barrière, car celle-ci est significativement plus mince que dans le cas tridimensionnel [124, 139]. En effet, la géométrie 1D limite l'écrantage électrostatique, ce qui fait que la zone de déplétion diminue rapidement avec le dopage, pour atteindre une épaisseur de l'ordre du nanomètre à fort dopage [139]. L'intensité du courant tunnel dépend du profil de la barrière, qui est lui-même modulé par la tension de grille, tel qu'illustré à la Figure 4.1. Lorsque les bandes électroniques sont plates (état OFF), la largeur de la barrière tend vers l'infini et le courant est essentiellement dû à la contribution de l'effet thermo-ionique. Lorsque les bandes sont fortement étirées (état ON), la barrière s'amincit ce qui permet une contribution du courant tunnel [124, 143, 188–190].

Si ces principes font consensus dans la communauté scientifique, la contribution relative de chacun des mécanismes reste plutôt ambiguë. Les études séparent les régimes thermique

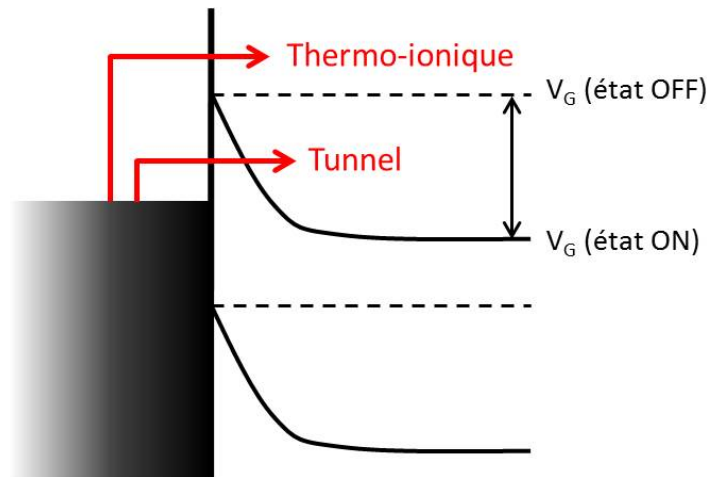


Figure 4.1 – Illustration des mécanismes d’injection à un contact métal-nanotube. Lorsque les bandes électroniques sont plates (V_G en état OFF), la barrière est infiniment profonde et les porteurs ne peuvent être injectés que par émission thermo-ionique. Lorsque les bandes électroniques sont étirées (V_G en état ON), la barrière s’affine et les porteurs de charge peuvent passer au travers par effet tunnel.

et tunnel en fonction de la température [124] ou de la tension de grille [189]. Dans les régimes considérés comme thermiques, plusieurs formes fonctionnelles différentes sont utilisées pour décrire l’activation thermique du courant [124, 191, 192]. De plus, les hauteurs obtenues pour les barrières Schottky par l’analyse d’activation thermique sont systématiquement sous-estimées considérant la largeur de la bande interdite du nanotube, ce qui suggère une contribution d’effet tunnel même dans ces régimes dits thermiques [124].

Dans cette étude, on s’intéresse à déterminer la forme fonctionnelle adéquate du régime d’injection régi par l’émission thermo-ionique, ainsi que la relation entre la hauteur de la barrière Schottky et le courant injecté dans les dispositifs. La forme fonctionnelle attendue est développée en fonction de la dimensionnalité puis testée expérimentalement. On trouve alors que l’émission thermo-ionique est insuffisante pour décrire l’injection des porteurs de charge, même dans l’état OFF généralement considéré comme dominé par les effets thermiques. En développant un modèle basé sur le formalisme de Landauer, on montre l’importance de la contribution de l’effet tunnel thermiquement assisté, et on explique pourquoi la barrière d’activation effective mesurée expérimentalement est généralement inférieure à la hauteur réelle de la barrière Schottky.

4.2 Formalisme pour l'émission thermo-ionique

Pour développer la forme fonctionnelle, on utilise un formalisme similaire à celui présenté au Chapitre 2 généralisé pour inclure N dimensions. Le courant électrique injecté de l'électrode métallique au nanotube semi-conducteur, nommé I^+ en référence à la directionnalité du transport, est donné par

$$I^+ = \sum_{\text{bandes}} e \int v_{\perp}(\mathbf{k}) n(\mathbf{k}) d\mathbf{k}, \quad (4.1)$$

où l'intégrale est sur tous les états d'énergie cinétique $mv_{\perp}^2/2$ supérieure à la hauteur de la barrière E_B .

À un niveau normal de dopage électrostatique, seulement deux bandes électroniques équivalentes contribuent au transport électrique dans les nanotubes, tel que $\sum_{\text{bandes}} \rightarrow 2$. La vitesse perpendiculaire à l'interface est donnée par

$$v_{\perp} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial k_{\perp}}, \quad (4.2)$$

et la densité de porteurs par le produit de la densité d'états en N dimensions, de la fonction de Fermi-Dirac pour l'occupation thermique et de la transmission, telle que

$$n(\mathbf{k}) = g(\mathbf{k}) f(\varepsilon(\mathbf{k})) \tilde{T}(\varepsilon(\mathbf{k})), \quad (4.3)$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^N} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{k_B T}\right)} \tilde{T}(\varepsilon(\mathbf{k})). \quad (4.4)$$

Dans le cas de l'émission thermo-ionique, les porteurs qui ont une énergie cinétique plus grande que l'énergie de la barrière subissent une transmission parfaite $\tilde{T} = 1$ alors que les autres ne sont pas transmis. Si l'énergie de la barrière est significativement plus grande que l'énergie thermique des porteurs ($E_B \gg k_B T$), on peut approximer l'occupation thermique par la distribution de Maxwell-Boltzmann. Comme l'énergie des porteurs est généralement séparable additivement

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon(k_{\perp}) + \varepsilon(k_{\parallel 1}) + \varepsilon(k_{\parallel 2}) + \dots, \quad (4.5)$$

alors l'occupation thermique peut être séparée en un produit

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{k_B T}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon(k_{\perp})}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon(k_{\parallel 1})}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{\varepsilon(k_{\parallel 2})}{k_B T}\right) \dots, \quad (4.6)$$

et, si on considère toutes les dispersions parallèles comme équivalentes, on peut alors séparer l'intégrale telle que

$$I^+ = \frac{4e}{h} \frac{1}{(2\pi)^{N-1}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon(k_{\parallel})}{k_B T}\right) dk_{\parallel} \right)^{N-1} \int_{E_B}^{\infty} \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_{\perp}} \exp\left(-\frac{\varepsilon(k_{\perp})}{k_B T}\right) dk_{\perp}. \quad (4.7)$$

Si on suppose une dispersion parabolique pour les composantes parallèles $\varepsilon(k_{\parallel}) = \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m^*$, où m^* est la masse effective des porteurs, la première intégrale donne

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m^* k_B T}\right) dk_{\parallel} = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2}}, \quad (4.8)$$

et la seconde intégrale se simplifie comme

$$\int_{E_B}^{\infty} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = k_B T \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right). \quad (4.9)$$

En combinant le tout, on obtient la forme fonctionnelle pour le courant généré par émission thermo-ionique à une interface avec un matériau à N dimensions

$$I^+ = \frac{4e}{h} \left(\frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2} \right)^{\frac{N+1}{2}} k_B T \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (4.10)$$

ou sa forme linéarisée

$$\ln\left(\frac{I^+}{(k_B T)^{\frac{N+1}{2}}}\right) = -E_B \left(\frac{1}{k_B T}\right) + \ln\left(\frac{4e}{h} \left(\frac{2\pi m}{\hbar^2}\right)^{\frac{N+1}{2}}\right), \quad (4.11)$$

qui peut être facilement ajustée sur un ensemble de données (I, T) de telle sorte que la pente donne la hauteur de la barrière. La Figure 4.2 présente l'influence de la dimensionnalité et de l'énergie de la barrière sur le courant transmis.

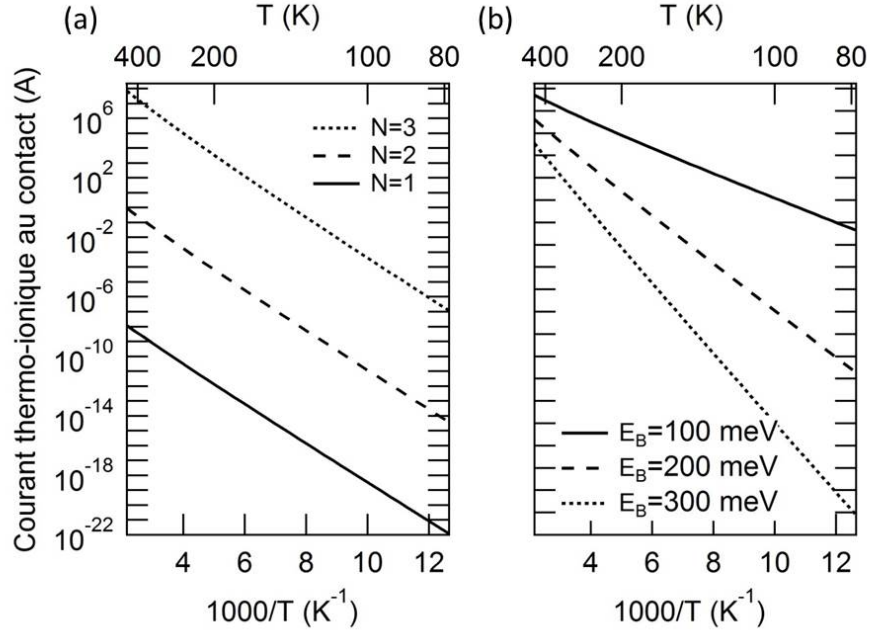


Figure 4.2 – Calcul du courant injecté par émission thermo-ionique d'un métal vers un semi-conducteur en fonction de a) la dimensionnalité et b) l'énergie de la barrière.

Pour les dimensionnalités usuellement rencontrées dans les matériaux, soit 3D, 2D et 1D, on a

$$I_{3D}^+ = \frac{4e}{h} \frac{2\pi m}{h^2} (k_B T)^2 \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (4.12)$$

$$I_{2D}^+ = \frac{4e}{h} \sqrt{\frac{2\pi m}{h^2}} (k_B T)^{3/2} \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (4.13)$$

$$I_{1D}^+ = \frac{4e}{h} k_B T \exp\left(\frac{E_B}{k_B T}\right). \quad (4.14)$$

La forme en 3D correspond à la version habituelle de l'équation de Richardson dans les matériaux tridimensionnels [3]. Dans un matériau unidimensionnel comme les nanotubes de carbone, on s'attend plutôt à voir la forme 1D. Dans la littérature, plusieurs formes sont utilisées, dont également une forme sans préfacteur de température [124, 191, 192].

4.3 Expérience

Le but de cette expérience est de caractériser l'activation thermique des porteurs de charge dans le régime d'émission thermo-ionique, afin de vérifier l'effet de la dimensionnalité réduite des nanotubes. Or le courant mesuré dans un nanotube vient en général d'une addition indistincte des contributions d'émission thermo-ionique et d'effet tunnel. Pour cibler spécifiquement le régime thermo-ionique, on choisit de mesurer l'injection dans l'état OFF, afin de minimiser la courbure des bandes et par conséquent la contribution tunnel.

Pour ce faire, on utilise des dispositifs à base de nanotubes monoparois individuels, fabriqués selon la procédure décrite dans le Chapitre 3. Les nanotubes, synthétisés par ablation laser avec un diamètre moyen de $d_t = 1.3$ nm [172], sont déposés sur un substrat de Si fortement dopé recouvert d'une mince couche de SiO_2 de $t_{ox} = 100$ nm d'épaisseur. Des électrodes métalliques sont formées par le dépôt de 0.5 nm de Ti suivi de 25 nm de Pd. La longueur du nanotube est de $L = 1.1$ μm d'une électrode à l'autre. Les dispositifs sont recuits sous vide à 500°C avant l'expérience afin d'améliorer la qualité des contacts. Les mesures électriques sont acquises dans une station sous pointe sous vide, avec une pression autour de 1×10^{-7} Torr. La température de l'échantillon est contrôlée sur une gamme entre 77 K et 400 K. Dans ce qui suit, on décrit la procédure développée pour acquérir la caractérisation en température de l'état OFF, ainsi que l'analyse d'activation thermique de ce régime.

4.3.1 Acquisition du courant dans l'état OFF

La mesure de la caractéristique de sortie d'un nanotube à l'état OFF n'est pas triviale pour plusieurs raisons. D'abord, le courant à l'état OFF est souvent très faible, inférieur au picoampère, ce qui le rend difficilement détectable même avec un appareillage sensible jusqu'au femtoampère. De plus, la tension de grille associée à l'état OFF d'un nanotube n'est pas constante, mais varie proportionnellement avec la tension drain-source pour compenser la courbure des bandes électroniques. Enfin, ajoutons l'effet de l'hystérèse dû aux pièges de charge à la surface de SiO_2 qui empêche de stabiliser le niveau de dopage sous l'application d'une tension de grille [181]. Deux aspects de notre méthodologie nous ont permis de contourner ces problèmes.

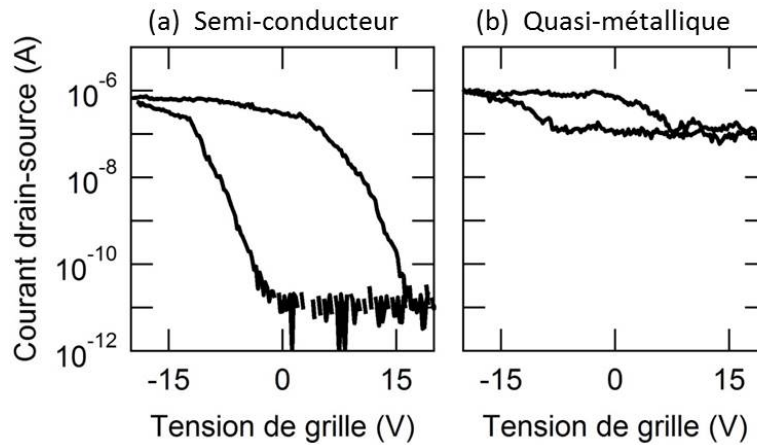


Figure 4.3 – Caractéristique de transfert typique pour un nanotube (a) semi-conducteur et (b) quasi-métallique. Le courant dans l'état OFF est beaucoup plus élevé dans le second. La tension drain-source est fixée à 1 V.

En premier lieu, nous avons choisi d'utiliser des nanotubes avec une faible bande interdite, aussi appelés quasi-métalliques. Comme le courant dans l'état OFF augmente rapidement à mesure que la largeur de la bande interdite diminue, les nanotubes quasi-métalliques présentent un courant OFF très élevé, typiquement de l'ordre du nanoampère ou plus à température ambiante. La Figure 4.3 illustre la caractéristique de transfert typique d'un nanotube semi-conducteur et d'un autre quasi-métallique. On voit que la modulation du courant dans le semi-conducteur est très forte, avec une variation de plusieurs ordres de grandeur, et que le courant à l'état OFF est perdu dans le bruit de la mesure. En comparaison, le nanotube quasi-métallique présente une modulation plus modeste, d'environ un ordre de grandeur, ce qui mène à un courant OFF aisément mesurable.

En second lieu, nous avons développé un protocole d'acquisition permettant d'extraire la caractéristique de sortie à l'état OFF, malgré les variations inhérentes de la tension de grille qui y sont associées. Pour ce faire, on mesure la caractéristique de transfert complète, c'est-à-dire un aller-retour entre une tension de grille très négative (- 15 V) et très positive (+ 15 V). Le balayage se fait avec un pas fixe et à vitesse constante, de manière à s'affranchir des fluctuations reliées à l'hystérèse. La tension drain-source est incrémentée à chaque balayage, de 0 V jusqu'à 4 V. La première courbe de transfert à $V_{DS} = 0$ V correspond à la fuite de grille et sert à corriger les suivantes. L'acquisition complète prend typiquement une vingtaine de minutes

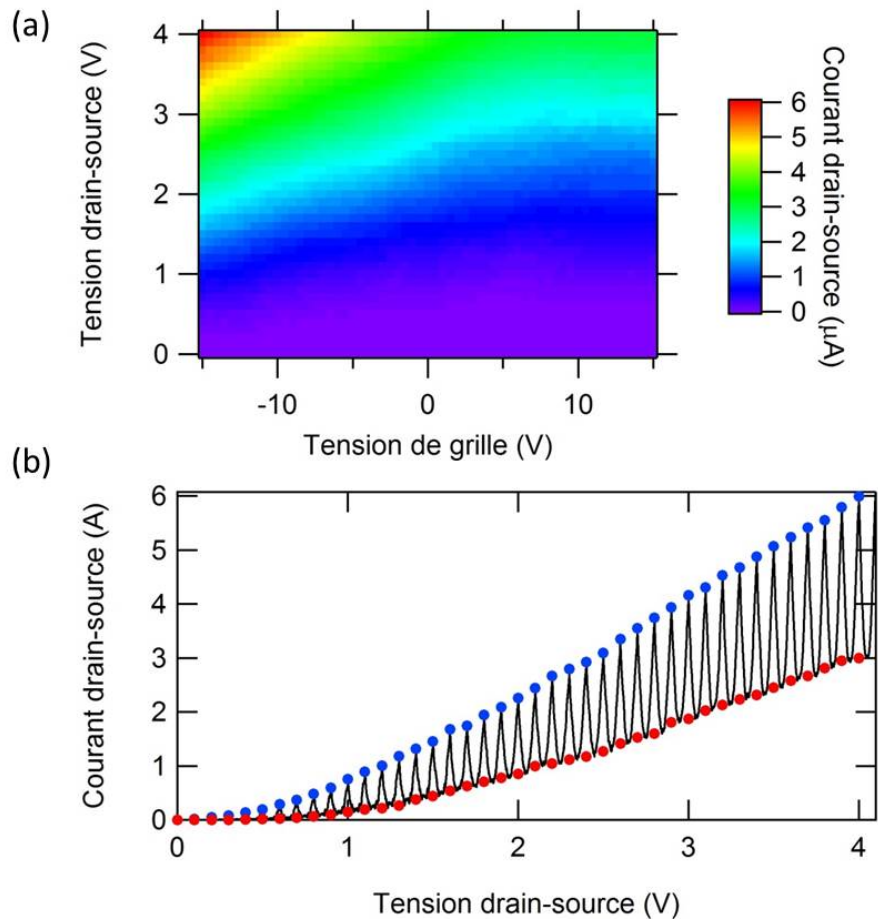


Figure 4.4 – (a) Caractéristiques de transfert et de sortie combinées d'un nanotube individuel quasi-métallique. (b) Même caractéristique qu'en (a), tracée en noir en fonction de la tension drain-source, où chaque oscillation correspond à un balayage aller-retour de la tension de grille. Les points rouges et bleus correspondent respectivement aux caractéristiques de sortie dans l'état OFF et ON.

pour un dispositif.

La Figure 4.4a présente un exemple de mesure selon le protocole décrit ci-dessus. Le courant drain-source est présenté dans un graphe 3D en fonction de la tension de grille et de la tension drain-source. L'échelle de couleur représente l'intensité du courant mesuré. On voit que le courant augmente avec la tension drain-source et ce, avec une amplitude plus grande pour une tension de grille très négative. Il s'agit là de l'état ON, qui correspond à un fort courant de trous. Dans les tensions de grille positives, le courant augmente également, mais de façon plus limitée, ce qui correspond à l'état OFF. La branche associée au courant d'électrons est inhibée par les pièges induits par la présence de résidus d'oxygène et d'eau à la surface du SiO_2 [180]. La même mesure peut également être présentée dans un graphe 2D en fonction de la tension drain-source, tel qu'illustré à la Figure 4.4b. À chaque pas de la tension drain-source, la mesure présente une oscillation qui correspond à la modulation due au balayage aller-retour de la tension de grille. À l'intérieur de chaque oscillation, on peut extraire les courants minimum et maximum. Tracés en fonction de la tension drain-source, on obtient respectivement les caractéristiques de sortie dans les états OFF et ON du dispositif, telles qu'illustrées par les points rouges et bleus dans la figure.

En répétant la mesure complète pour différentes températures, on obtient la dépendance thermique de la caractéristique de sortie de l'état OFF, présentée à la Figure 4.5a. À basse tension drain-source, le courant augmente exponentiellement avec l'augmentation de la température, conformément à un régime activé thermiquement. La tendance disparaît à haut voltage drain-source, où le courant apparaît plutôt comme indépendant de la température. À partir de cet ensemble de données $I_{DS}(V_{DS}, T)$, on peut analyser l'activation thermique des porteurs de charge.

Juste avant de passer à cette analyse, prenons un moment pour examiner la Figure 4.5b, qui donne la valeur de tension de grille associée à l'état OFF pour chaque valeur de tension drain-source. En théorie et en négligeant la capacitance de la grille, le rapport entre les deux devrait être $V_G^{OFF} = 0.5 V_{DS}$, car l'état OFF devrait être obtenu lorsque le quasi-niveau de Fermi du nanotube est positionné à mi-chemin entre ceux du drain et de la source, minimisant ainsi l'injection des porteurs de charge. Si la tension de grille pour atteindre l'état OFF augmente effectivement avec la tension drain-source, un ajustement linéaire des données donne plutôt la

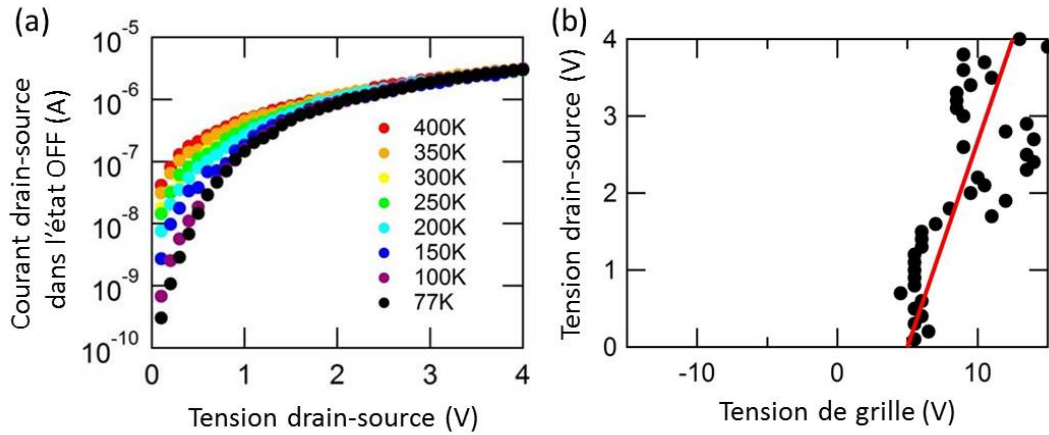


Figure 4.5 – (a) Caractéristique de sortie d'un nanotube quasi-métallique dans l'état OFF pour différentes températures allant de 77 à 400 K. On voit que le courant est activé par la température, en particulier à bas voltage. (b) Tension drain-source et tension de grille associées à l'état OFF pour $T = 77$ K.

relation

$$V_G^{OFF} = \beta V_{DS} + V_{G0}^{OFF}, \quad (4.15)$$

avec $\beta = (1.9 \pm 0.3)$ et $V_{G0}^{OFF} = (5.0 \pm 0.7)$ V. Le premier terme β indique le taux réel auquel il faut augmenter la tension de grille pour maintenir l'état OFF à mesure que la tension drain-source augmente. Le rapport avec le schéma idéal de $\beta = 0.5$ nous donne la valeur effective du taux de conversion du potentiel appliqué à la grille en potentiel ressenti par le nanotube, soit $c_G^{eff} = (0.26 \pm 0.02)$. Cette valeur est 2.5 fois plus élevée que la valeur attendue, qui est plutôt de $c_G = 2\pi\epsilon_{ox}\epsilon_0 h v_F / 8e^2 \ln(4t_{ox}/d_t) = 0.10$, où $\epsilon_{ox} = 3.9 \epsilon_0$ et $t_{ox} = 100$ nm sont la fonction diélectrique et l'épaisseur de l'oxyde, v_F est la vitesse de Fermi des électrons dans le nanotube et d_t le diamètre du nanotube [83, 193]. La différence entre les deux indique probablement la présence de charges d'interface aux contacts ou de charges résiduelles à la surface de l'oxyde. La valeur non-nulle du second terme V_{G0}^{OFF} est d'ailleurs un autre symptôme de la présence de charges parasites. Ce terme donne la tension de grille qu'il faut appliquer pour minimiser la conductance à $V_{DS} = 0$, qui dépend de l'alignement des bandes aux contacts et de la densité de charges résiduelles à la surface de l'oxyde. En supposant que tout l'effet est dû aux charges de surface, un calcul de capacitance de plaques parallèles $C = Q/V = \epsilon_{ox}A/t_{ox}$ donne une densité de charges résiduelles de $Q/A = 1 \times 10^{12}$ charges par cm^2 . La présence de ces charges est

importante, car elles affectent nécessairement le profil du potentiel dans le dispositif, et donc la courbure des bandes électroniques. Nous reviendrons plus loin sur l'importance de cet effet.

4.3.2 Analyse d'activation thermique

L'analyse d'activation thermique consiste à ajuster les données de la Figure 4.5a avec l'équation de Richardson linéarisée, telle qu'exprimée dans l'équation 4.11. Pour ce faire, on reprend les données $I_{DS}(V_{DS}, T)$ dans un graphe adapté du modèle d'Arrhenius : on trace le logarithme du courant sur une puissance de la température en fonction de l'inverse de la température, c'est-à-dire $\ln(I/T^\alpha)$ vs $1/T$ et ce, pour chaque valeur de tension drain-source. La Figure 4.6 présente le graphe obtenu pour différentes valeurs de l'exposant α . Le panneau de gauche pour $\alpha = 2$ correspond à l'équation de Richardson pour un matériau 3D et celui du centre pour $\alpha = 1$ à l'équation de Richardson pour un matériau 1D. Le panneau de droite représente un graphe d'Arrhenius avec $\alpha = 0$. Cette puissance ne correspond à aucune dimensionnalité physiquement possible, et nous y reviendrons plus loin.

Dans chaque panneau, on obtient une série de droites. Chaque droite est associée à une valeur de tension drain-source, laquelle augmente lorsqu'on monte verticalement dans le graphe. Le fait qu'on obtienne des droites traduit un bon ajustement du modèle, ce qui est le cas pour l'ensemble des panneaux. On note que les données présentent une légère courbure positive qui semble s'accroître à mesure qu'on diminue l'exposant α , mais cet effet demeure mineur. Ce qui différencie fortement les différents panneaux est la pente des droites, qui est associée à l'énergie de la barrière. La Figure 4.7 trace l'énergie de barrière extraite en fonction de la tension drain-source, pour chaque valeur de l'exposant α . Les deux modèles associés aux équations de Richardson ($\alpha = 1, 2$) donnent une barrière positive à bas voltage, mais qui diminue rapidement pour tendre vers une valeur négative à haut voltage. Ce résultat est tout à fait surprenant, car incompatible avec la physique du processus d'injection. La présence d'une barrière vient de l'alignement du niveau de Fermi du métal dans la bande interdite du nanotube, qui implique que les porteurs doivent avoir une certaine énergie cinétique supplémentaire due à l'agitation thermique pour être transmis dans les bandes électroniques du nanotube. Une contribution due à l'effet tunnel au travers de la barrière peut avoir pour effet de diminuer la hauteur effective de la barrière, mais ne peut *a priori* pas expliquer une barrière négative.

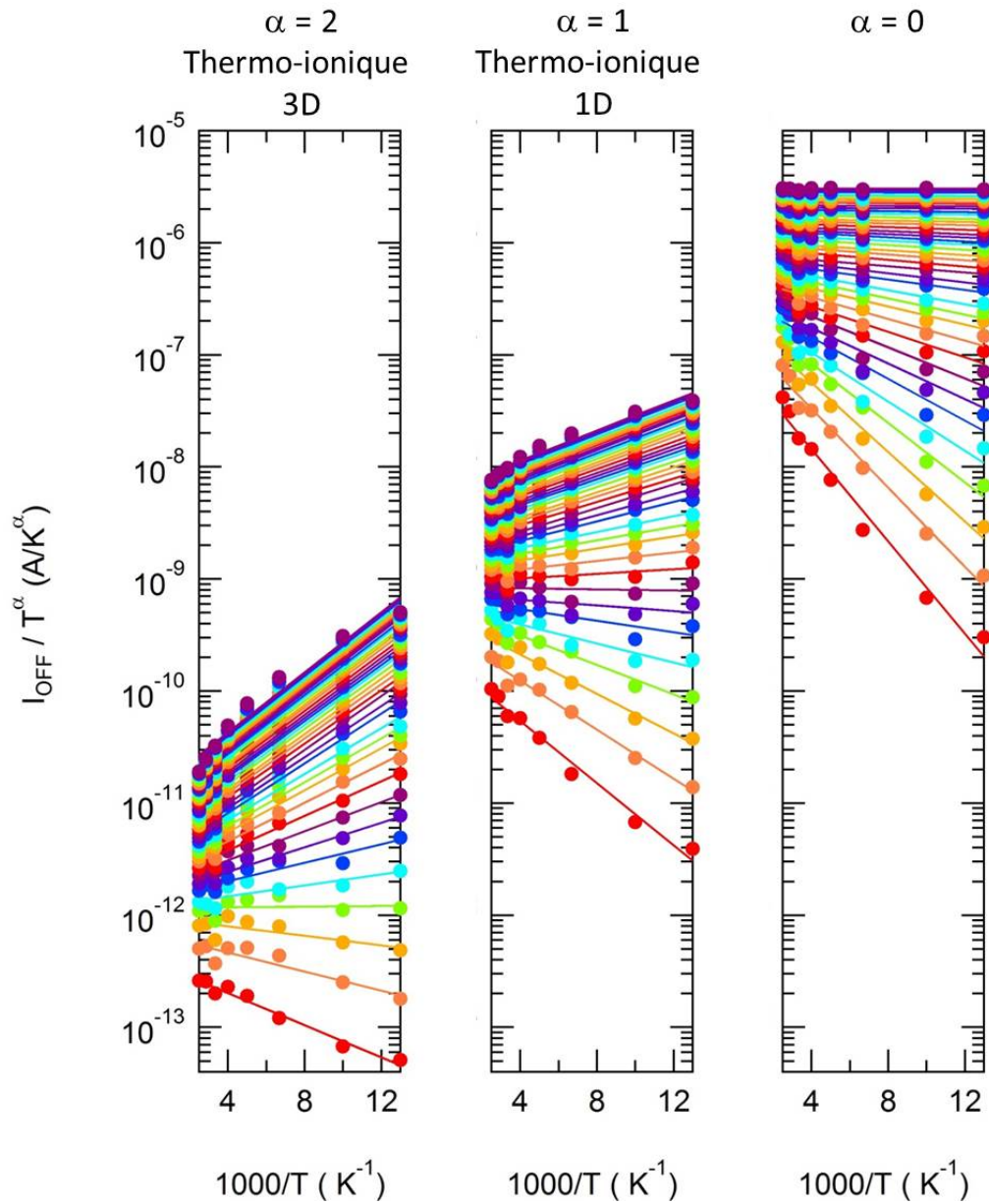


Figure 4.6 – Ajustement linéaire des données $I_{OFF} - V_{DS} - T$ dans un graphe de type Arrhenius pour les dimensionnalités 3D ($\alpha=2$) et 1D ($\alpha=1$), ainsi qu’avec un coefficient $\alpha=0$. Les points forment des droites dont la pente permet d’extraire la hauteur de la barrière effective pour l’injection des porteurs de charge.

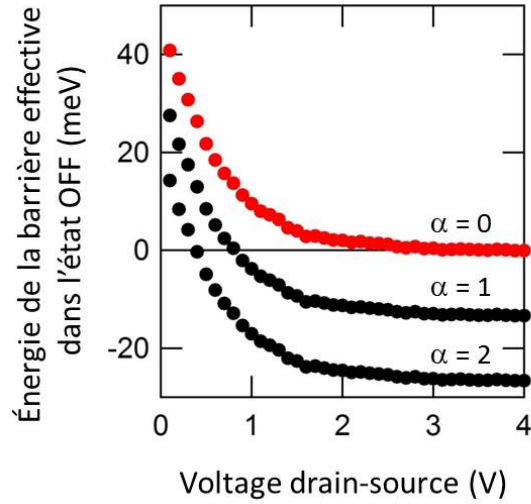


Figure 4.7 – Énergie de la barrière d’activation effective extraite de l’ajustement linéaire des données expérimentales à la Figure 4.6 pour différents coefficients α . Seule la courbe pour un coefficient $\alpha=0$ donne une valeur positive de barrière effective.

En fait, c’est le modèle basé sur $\alpha = 0$ qui se comporte comme attendu, avec une barrière positive à bas voltage qui diminue pour tendre vers zéro à mesure qu’on augmente la tension drain-source, et donc qu’on favorise l’effet tunnel en accentuant la courbure des bandes électroniques. Le courant se comporte donc plutôt comme une exponentielle pure sans préfacteur de température, soit

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E_B^{eff}}{k_B T}\right), \quad (4.16)$$

où E_B^{eff} est la barrière effective pour l’activation de l’injection des porteurs de charge. Or, tel que mentionné plus haut, ce modèle diffère des modèles associés à l’émission thermo-ionique pour des dimensionnalités physiques du système.

On observe donc de façon inattendue que l’émission thermo-ionique ne semble pas décrire adéquatement l’injection des porteurs de charge dans le nanotube dans l’état OFF. L’autre mécanisme possible est la transmission par effet tunnel, qu’on avait considéré comme négligeable dans l’état OFF. Si cette approximation est inexacte, alors la dépendance en $\alpha = 0$ pourrait venir de la forme fonctionnelle de l’effet tunnel, qui reste pour l’instant à déterminer. Pour y voir plus clair, nous allons nous baser sur une modélisation de ces différents mécanismes.

4.4 Modélisation

4.4.1 Formalisme pour l'effet tunnel thermiquement assisté

Avant de décrire le modèle lui-même, examinons le formalisme permettant de décrire l'injection par effet tunnel. Dans ce processus, les porteurs de charge peuvent franchir la barrière en la traversant, avec une probabilité de transmission qui dépend du profil de la barrière. Par l'approximation WKB, on peut exprimer la transmission comme

$$\tilde{T}^{WKB} = \exp \left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - \varepsilon)} dx \right), \quad (4.17)$$

où ε et m sont l'énergie et la masse des porteurs de charge, $V(x)$ est le profil spatial de la barrière, et x_1 et x_2 délimitent l'étendue spatiale de cette dernière [194].

La largeur des barrières Schottky est généralement étroite au haut de la barrière et s'épaissit à mesure qu'on diminue en énergie, tel qu'illustré précédemment à la Figure 4.1. La transmission des porteurs est d'autant plus facilitée qu'ils possèdent de l'énergie thermique, d'où la désignation d'effet tunnel assisté thermiquement. Le profil de la barrière est approximé ici par un profil triangulaire, qui est la plus simple approximation s'approchant du profil réel des bandes électroniques. Cela permet d'obtenir une forme analytique pour la transmission, soit

$$\tilde{T}(\varepsilon) = \exp \left(-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{4W}{3(E_B - E_{base})} (E_B - \varepsilon)^{3/2} \right), \quad (4.18)$$

où E_{base} est l'énergie de la base de la barrière, E_B celle de son sommet et W est sa largeur à la base. Le courant injecté du métal au semi-conducteur est alors donné par

$$I^+ = \frac{4e}{h} \int_{E_{base}}^{E_B} \tilde{T}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (4.19)$$

où $f(\varepsilon)$ est la fonction de Fermi-Dirac. Il n'existe à notre connaissance pas de solution analytique à cette intégrale, mais on peut la résoudre numériquement.

La Figure 4.8 montre que le courant tunnel ne dépend que faiblement de la hauteur de la barrière, mais chute drastiquement quand on augmente sa largeur. Les tracés présentent égale-

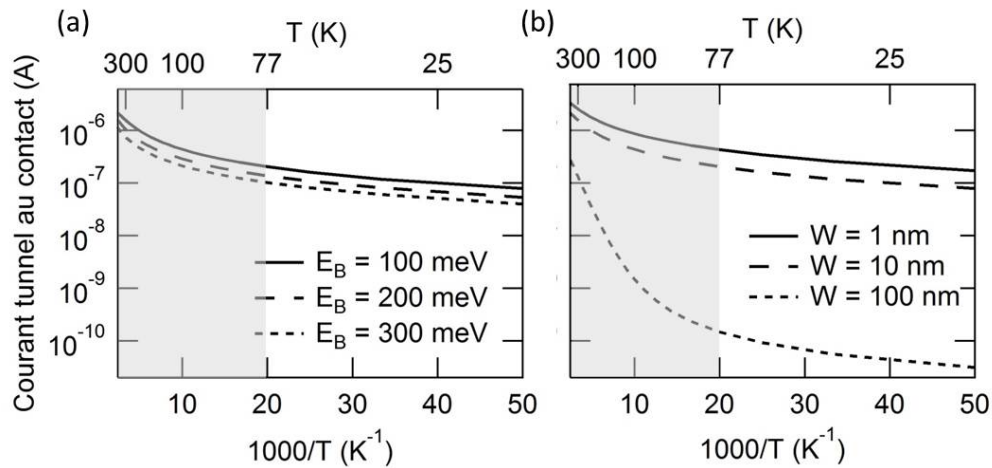


Figure 4.8 – Calcul du courant injecté par effet tunnel thermiquement assisté d'un métal vers un semi-conducteur en fonction de (a) l'énergie de la barrière et (b) la largeur de la barrière, pour un profil de barrière triangulaire.

ment une nette courbure positive dans le graphe d'Arrhenius, qui indique une dépendance en température bien différente de l'émission thermo-ionique pour laquelle on obtient des droites (voir Fig. 4.2). Rappelons que dans le graphe des données expérimentales (Fig. 4.6), on avait précédemment noté la présence d'une faible courbure positive, en particulier avec $\alpha=0$, qui à la lumière de ces derniers calculs suggère une contribution de l'effet tunnel au courant mesuré. La courbure présente dans nos données est faible en raison de la gamme de températures couverte (77-400 K), qui correspond à la zone ombragée de la Figure 4.8. Une forte courbure telle que calculée ici est cependant visible dans les précédentes études réalisées sur une large gamme de températures [124]. Il est intéressant de noter que dans la littérature cette courbure est plutôt interprétée comme la jonction de deux régimes : un premier dominé par l'émission thermo-ionique avec une forte dépendance en température et un second dominé par l'effet tunnel presque indépendant de la température. Les calculs présentés ici montrent que cette dépendance, observée expérimentalement, peut simplement être expliquée par la forme fonctionnelle de l'effet tunnel thermiquement assisté, ce qui suggère une contribution significative de ce mécanisme.

4.4.2 Conception du modèle

Jusqu'à maintenant, nous avons décrit la physique du processus d'injection par la transmission des porteurs de charge à une seule interface. Or pour bien modéliser le courant dans un nanotube, il faut modéliser le dispositif au complet, incluant les deux interfaces avec les électrodes drain et source, ainsi que l'influence de la tension de grille sur les bandes électroniques du nanotube. La Figure 4.9 illustre les différents concepts intégrés dans la construction du modèle. Les bandes électroniques d'un nanotube de diamètre d_t et de longueur L relient deux électrodes métalliques formant le drain et la source. Les quasi-niveaux de Fermi μ_D et μ_S associés au drain et à la source sont décalés selon le potentiel drain-source appliqué V_{DS} . Le quasi-niveau de Fermi μ_G du nanotube sur sa longueur est ajusté selon le potentiel appliqué à la grille V_G corrigé par le facteur c_G^{eff} associé à la capacitance de la grille et du nanotube et mesuré à l'Éq. 4.15. On considère un nanotube intrinsèque, où les bandes de valence et de conduction E_c et E_v sont réparties également autour de μ_G et séparées par la largeur de la bande interdite E_G . La courbure des bandes est concentrée à l'interface avec les contacts, dans une zone de longueur W associée à la zone de déplétion. Le point d'ancrage des bandes du nanotube avec le métal est ajusté par la différence entre leurs fonctions de travail ϕ_M et ϕ_{NT} .

Le courant dans le dispositif est calculé à partir de l'équation 2.6 pour un système 1D,

$$I_{DS} = \frac{4e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{T}(\varepsilon) (f^D(\varepsilon) - f^S(\varepsilon)) d\varepsilon, \quad (4.20)$$

c'est-à-dire en considérant l'occupation thermique des porteurs de charge dans chaque électrode, ainsi que la probabilité de transmission à travers le dispositif en fonction de leur énergie. L'occupation est donnée par la fonction de Fermi-Dirac, et la fonction de transmission est calculée en fonction du mécanisme d'injection applicable à l'énergie considérée. Pour les énergies qui correspondent à la bande interdite le long du nanotube, aucune transmission des porteurs n'est possible et $\tilde{T}=0$. Au-dessus de la bande de conduction, les électrons sont injectés, avec une transmission de $\tilde{T}=1$ au-dessus des barrières et de $\tilde{T}=\tilde{T}_{tunnel}(\varepsilon)$ (Éq. 4.18) au travers des barrières. L'équivalent pour les trous est également calculé pour les énergies sous la bande de valence. Pour étudier spécifiquement l'effet de l'injection, le transport le long du nanotube est considéré comme balistique, c'est-à-dire qu'on néglige les processus de diffusion des porteurs

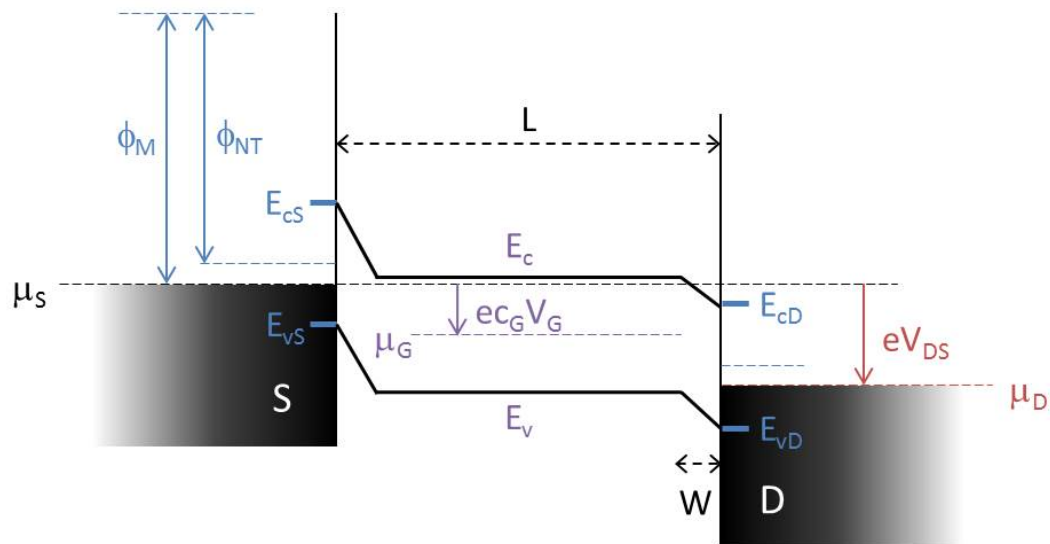


Figure 4.9 – Schéma d'un dispositif fait d'un nanotube de carbone illustrant les quantités pertinentes pour sa modélisation. Les quasi-niveaux de Fermi associés à la source et au drain, μ_S et μ_D , sont décalés par le voltage drain-source V_{DS} . Le voltage de grille V_G décale le quasi-niveau de Fermi du nanotube μ_G . Si le nanotube est intrinsèque, les bandes de conduction E_c et de valence E_v sont positionnées également de part et d'autre de μ_G . La différence entre la fonction de travail du métal ϕ_M et celle du nanotube ϕ_{NT} détermine l'ancrage des bandes électroniques aux contacts (E_{cS} , E_{cD} , E_{vS} et E_{vD}). La largeur de la zone de déplétion est nommée W .

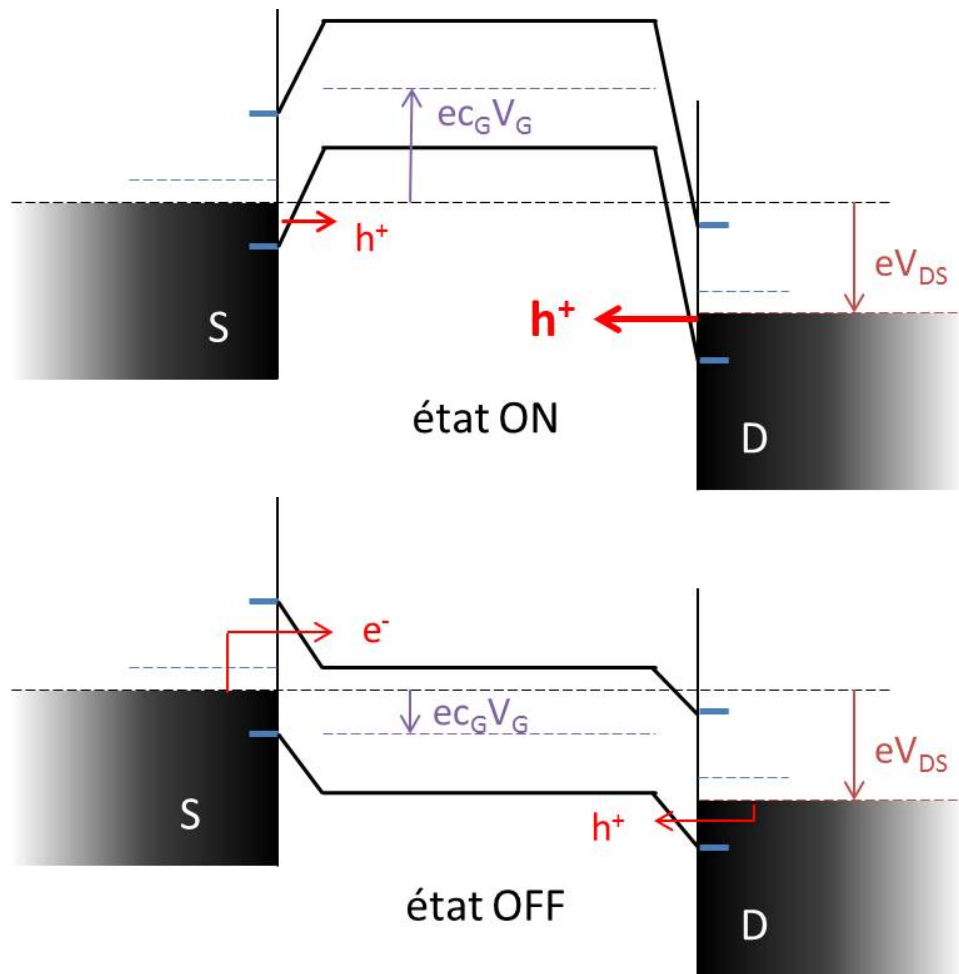


Figure 4.10 – Illustration des bandes électroniques du nanotube dans les états ON et OFF du dispositif, pour un V_{DS} positif. Dans l'état ON, la tension de grille est très négative, ce qui tire les bandes du nanotube vers le haut. L'injection d'électrons est négligeable et le courant est dominé par l'injection tunnel de trous depuis le drain. Dans l'état OFF, la tension de grille est modérément positive de façon à minimiser la courbure des bandes aux deux électrodes. L'injection est faible et ambipolaire, c'est-à-dire par des trous depuis le drain et des électrons depuis la source. Dans les deux cas, le courant net du drain à la source est positif.

de charge.

La Figure 4.10 illustre comment le courant peut être modulé par l'application des voltages drain-source et de grille. Dans l'état ON, la tension de grille très négative hisse les bandes électroniques du nanotube vers le haut, ce qui rend la contribution des électrons négligeable. Le courant est principalement dû au flux de trous, dominé par l'injection à partir du drain en raison de l'étirement de la bande par la tension drain-source. L'état OFF correspond à la tension de grille qui minimise la courbure des bandes aux deux électrodes pour une tension drain-source donnée. L'injection est alors ambipolaire, et le courant est faible, car les barrières sont larges. On voit déjà que, pour un V_{DS} non-nul, il ne peut pas y avoir un état de bandes plates aux deux électrodes, ce qui présuppose la présence d'une contribution tunnel dans l'état OFF.

4.4.3 Simulations et analyse thermique

Les simulations sont effectuées en reproduisant autant que possible les paramètres expérimentaux. La longueur du nanotube est fixée à $L = 1.1 \mu\text{m}$, son diamètre à $d = 1.3 \text{ nm}$ et sa fonction de travail à $\phi_{NT} = 4.8 \text{ eV}$ [180, 195]. Pour le dispositif, l'épaisseur de l'oxyde est fixée à $t_{ox} = 100 \text{ nm}$ et sa fonction diélectrique à $\epsilon_{ox} = 3.9$ pour le SiO_2 . La fonction de travail du métal ϕ_M , la longueur de la zone de déplétion W et la largeur de la bande interdite du nanotube E_G sont des paramètres ajustables. D'abord, le paramètre ϕ_M contrôle l'alignement des bandes à l'interface dans les simulations. Étant donné le fait que le courant de trous est typiquement favorisé dans nos dispositifs, on s'attend à une valeur plus grande que la fonction de travail des nanotubes. La valeur exacte à utiliser est cependant difficile à déterminer étant donné que les électrodes sont composées d'un mélange de titane ($\phi = 4.3 \text{ eV}$) et de palladium ($\phi = 5.1 \text{ eV}$) et qu'on doit tenir compte de l'effet effectif des états d'interface. Dans les simulations, on utilisera donc des valeurs de ϕ_M supérieures à 4.8 eV jusqu'à un maximum de 5.1 eV . Ensuite, le paramètre W contrôle la largeur de la base de la barrière triangulaire. Lorsque le nanotube est dopé dans l'état ON, on sait que la présence de porteurs libres dans un environnement faiblement écranté favorise des zones de déplétion très courtes, de l'ordre de quelques nanomètres [139]. Cependant, pour comparer les simulations à nos données expérimentales, c'est l'état OFF qu'on cherche ici à bien modéliser. Dans cet état on suppose que le nanotube

est vide de charges, alors on s'attend à ce que les contacts écrantent le potentiel de la grille sur une longueur de l'ordre de $t_{ox} = 100$ nm [141]. Cependant, la présence de charges parasites dans le nanotube, telles que celles qui pourraient être induites par les états de surface du SiO_2 , pourrait venir diminuer cette distance. On utilisera donc des valeurs de W entre 2 nm et 100 nm dans les simulations. Enfin, pour la largeur de la bande interdite, on s'attend à une valeur de l'ordre de 50 meV qui correspond à la bande interdite d'un nanotube quasi-métallique de 1.3 nm de diamètre. Aux fins de comparaison, on simule également le cas d'un nanotube semi-conducteur de 1.3 nm de diamètre, avec une bande interdite de 650 meV. Le courant dans le nanotube est simulé pour les mêmes valeurs de tension de grille, de tension drain-source et de température que les mesures expérimentales.

Commençons par considérer un ensemble de paramètres choisis de manière à s'approcher des résultats expérimentaux, soit le cas d'un nanotube quasi-métallique ($E_G = 50$ meV), avec $W = 50$ nm et $\Delta\phi = 80$ meV. Les panneaux de gauche de la Figure 4.11 montrent la caractéristique électrique complète du nanotube : le panneau (a) présente la simulation n'incluant que la contribution thermo-ionique, c'est-à-dire sans aucun courant tunnel à travers les barrières, et le panneau (b) présente la simulation incluant les contributions par émission thermo-ionique et par effet tunnel. Enfin, le panneau (c) reproduit la caractéristique expérimentale telle que mesurée plus haut dans ce chapitre. De prime abord, on constate que les simulations tenant compte des deux contributions, thermo-ionique et tunnel, présentent un bien meilleur accord avec l'expérience que les simulations basées uniquement sur l'émission thermo-ionique. La combinaison des deux mécanismes permet de reproduire les tendances générales de la caractéristique expérimentale, notamment un fort courant de trous aux tensions de grille très négatives qui diminue progressivement vers un état OFF situé dans les tensions de grille positives. Cette forme générale est principalement capturée dans le modèle par le choix d'un paramètre $\phi_M > \phi_{NT}$, qui favorise l'injection des trous dans la bande de valence. Les simulations combinées présentent cependant quelques différences notables avec la caractéristique expérimentale. À haute tension de grille positive, les simulations combinées montrent une remontée du courant qui est plus prononcée que dans les mesures expérimentales : c'est le courant d'électrons. Or ce dernier est typiquement inhibé dans les dispositifs réels par la présence des pièges associés au couple redox oxygène-eau, ce qui explique le désaccord apparent de la simulation. De

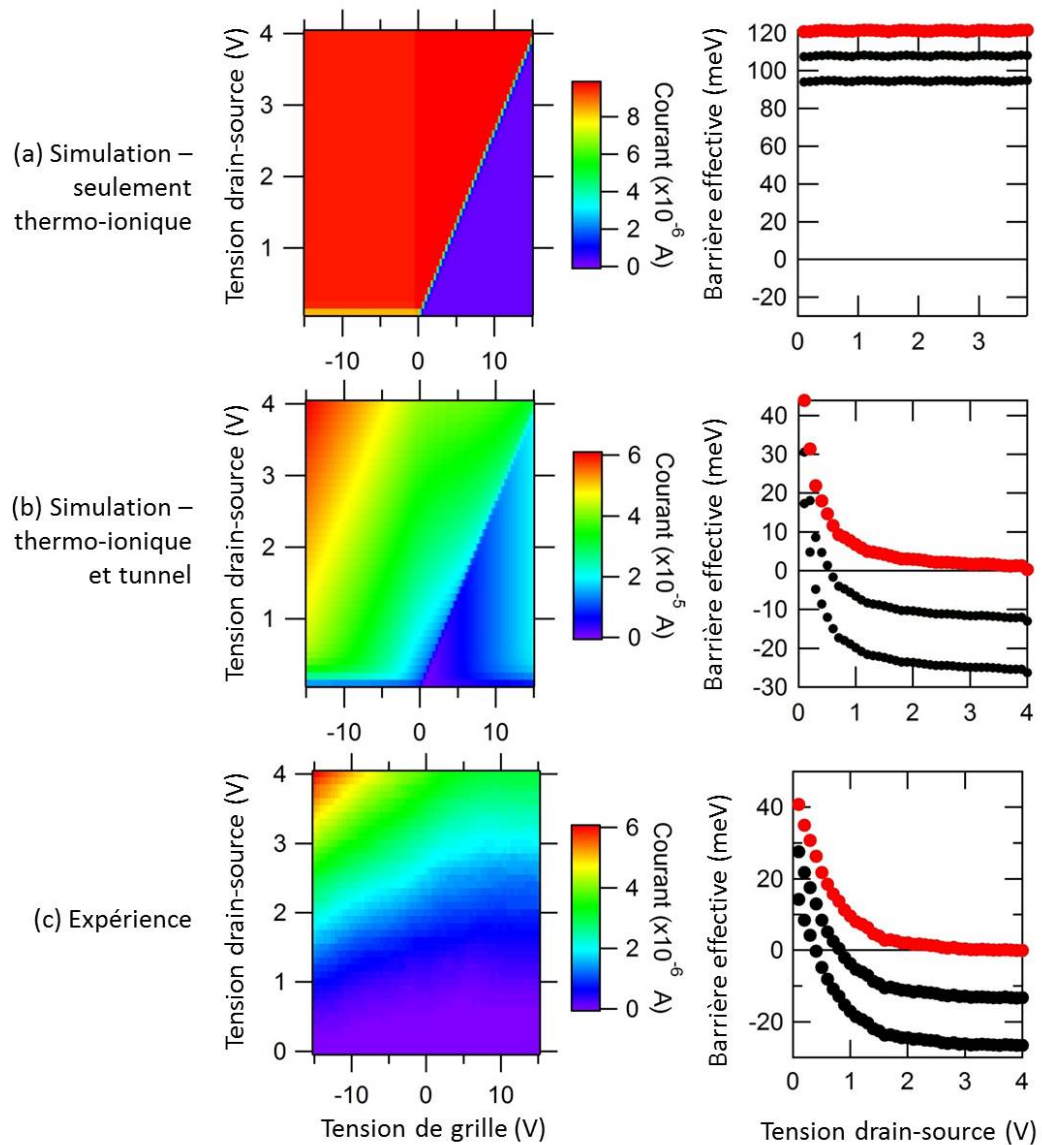


Figure 4.11 – Caractéristique électrique complète et barrière effective associée. (a) Simulation pour un nanotube quasi-métallique ($E_G = 50$ meV) en utilisant seulement l'émission thermo-ionique. (b) Idem en ajoutant la contribution de l'effet tunnel. (c) Mesure expérimentale (voir Figures 4.4 et 4.7).

plus, l'amplitude du courant simulé est nettement plus élevée et la résistance à bas voltage plus faible que dans les données expérimentales. Ces deux différences s'expliquent aisément par le fait d'avoir négligé respectivement les processus diffusion et la résistance de contact du dispositif. Des calculs non présentés ici montrent qu'il est possible d'inclure ces effets en ajoutant respectivement un terme de diffusion à la transmission (basé sur le libre parcours moyen des processus de diffusion) et une résistance de contact en série avec le dispositif, ce qui permet de ramener le courant électrique dans l'état ON à une amplitude qui correspond aux données expérimentales. Cependant, ces corrections simples capturent mal le couplage avec les processus d'injection qui dominant dans l'état OFF, en particulier au niveau de leurs dépendances en température. Comme on cherche ici à isoler la dépendance thermique des mécanismes d'injection des porteurs de charge, on exclut les autres processus de la simulation.

Afin d'analyser la dépendance thermique des mécanismes, les simulations sont répétées sur la même gamme de température que dans l'expérience. On applique ensuite aux données simulées la même analyse d'activation thermique que celle effectuée sur les données expérimentales, c'est-à-dire en traçant le courant dans un graphe de type Arrhenius avec une puissance α de 0, 1 ou 2 (non présenté ici). À partir de la pente, on extrait alors la barrière effective simulée pour l'injection des porteurs de charge dans l'état OFF, présentée dans les panneaux de droite de la Figure 4.11. Encore une fois, le panneau (a) représente la simulation uniquement basée sur l'émission thermo-ionique, le panneau (b) la simulation basée à la fois sur l'émission thermo-ionique et l'effet tunnel et le panneau (c) les données expérimentales. En premier lieu, on remarque que pour les deux simulations comme pour l'expérimental, on obtient trois courbes décalées verticalement en fonction du paramètre α . L'amplitude du décalage vertical entre les courbes s'avère être identique dans les deux simulations et dans l'expérience, soit d'environ 13,2 meV. Cette valeur correspond en fait à la pente d'un graphique de $\ln(1/T)$ en fonction de $1/T$, ce qui indique que ce décalage vertical est strictement dû à la forme fonctionnelle de l'injection. Cela étant dit, l'observation la plus significative est à nouveau que l'émission thermo-ionique seule ne permet pas de reproduire la tendance expérimentale : cette simulation donne une barrière effective élevée qui ne chute pas avec l'augmentation de la tension drain-source. Les simulations incluant l'effet tunnel montrent quant à elles une tendance fortement similaire à l'expérience, avec une barrière effective simulée de quelques dizaines de

meV qui décroît avec la tension drain-source. Pour ces simulations, on constate que les valeurs de $\alpha = 1$ ou 2 mènent à des barrières effectives négatives, ce qui est similaire à l'observation expérimentale et qui n'a pas de sens physique. Seul le paramètre $\alpha = 0$ permet d'obtenir une barrière positive ou nulle. Rappelons que le paramètre $\alpha = 0$ implique une forme fonctionnelle pour le courant injecté qui va comme

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{E_B^{eff}}{k_B T}\right), \quad (4.21)$$

où E_B^{eff} est la hauteur de la barrière effective ressentie par le dispositif. Les simulations réalisées ici permettent de montrer que ce comportement, observé expérimentalement, peut être reproduit par la prise en compte de la contribution d'effet tunnel thermiquement assisté dans l'état OFF, ce qui permet également de conclure que l'état OFF n'est pas strictement dominé par l'effet thermo-ionique. À tension drain-source finie, il est en effet impossible d'avoir un profil de bandes plates aux deux contacts simultanément et les bandes électroniques présentent nécessairement un étirement qui favorise une contribution significative par effet tunnel thermiquement assisté. L'effet est d'autant plus important que la tension drain-source est grande, alors que les bandes sont de plus en plus étirées, ce qui cause une diminution progressive de la barrière effective ressentie par les porteurs de charge.

Les simulations permettent également de discuter de l'impact des différents paramètres sur la valeur de la barrière effective. Les Figures 4.12 et 4.13 présentent les caractéristiques électriques complètes simulées pour différentes valeurs de ϕ_M et de W à 300 K, respectivement pour un nanotube quasi-métallique et un semi-conducteur, et les Figures 4.14 et 4.15 présentent les barrières effectives extraites de ces simulations répétées sur une gamme de température entre 77 K et 400 K. Dans chacune des figures, l'effet de la fonction de travail peut être constaté en comparant les simulations sur une même rangée, celui de la longueur de la zone de déplétion en comparant les simulations sur une même colonne et celui de la largeur de bande interdite en comparant le même graphe d'une figure à l'autre. D'abord, on peut constater que tous ces paramètres ont un impact sur la hauteur de la barrière effective. Évidemment, celle-ci augmente avec la bande interdite du nanotube et avec la fonction de travail du métal, ce qui

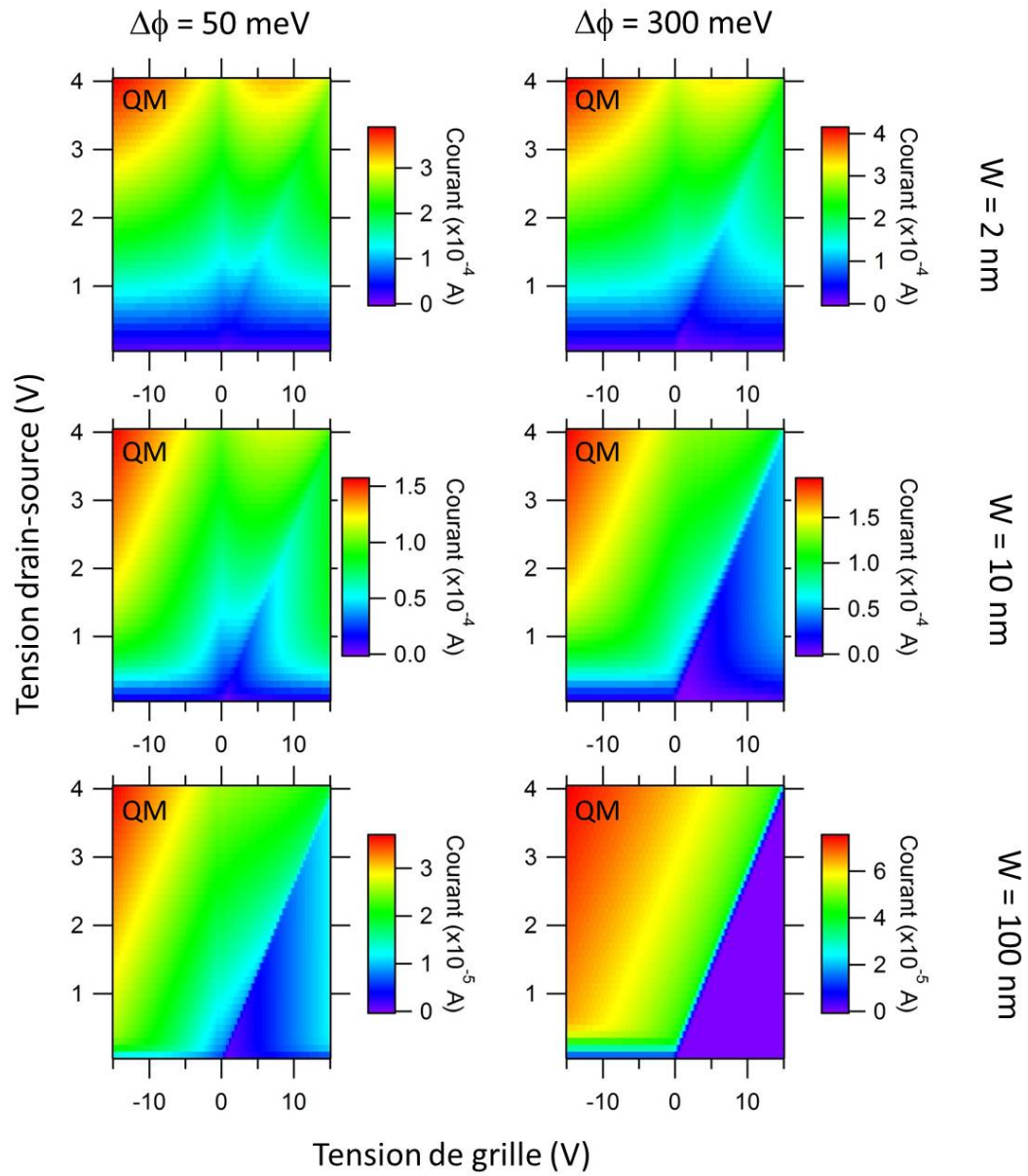


Figure 4.12 – Simulation de la caractéristique électrique complète pour un nanotube quasi-métallique ($E_G = 50$ meV) en fonction de la différence de fonction de travail et de la longueur de la zone de déplétion.

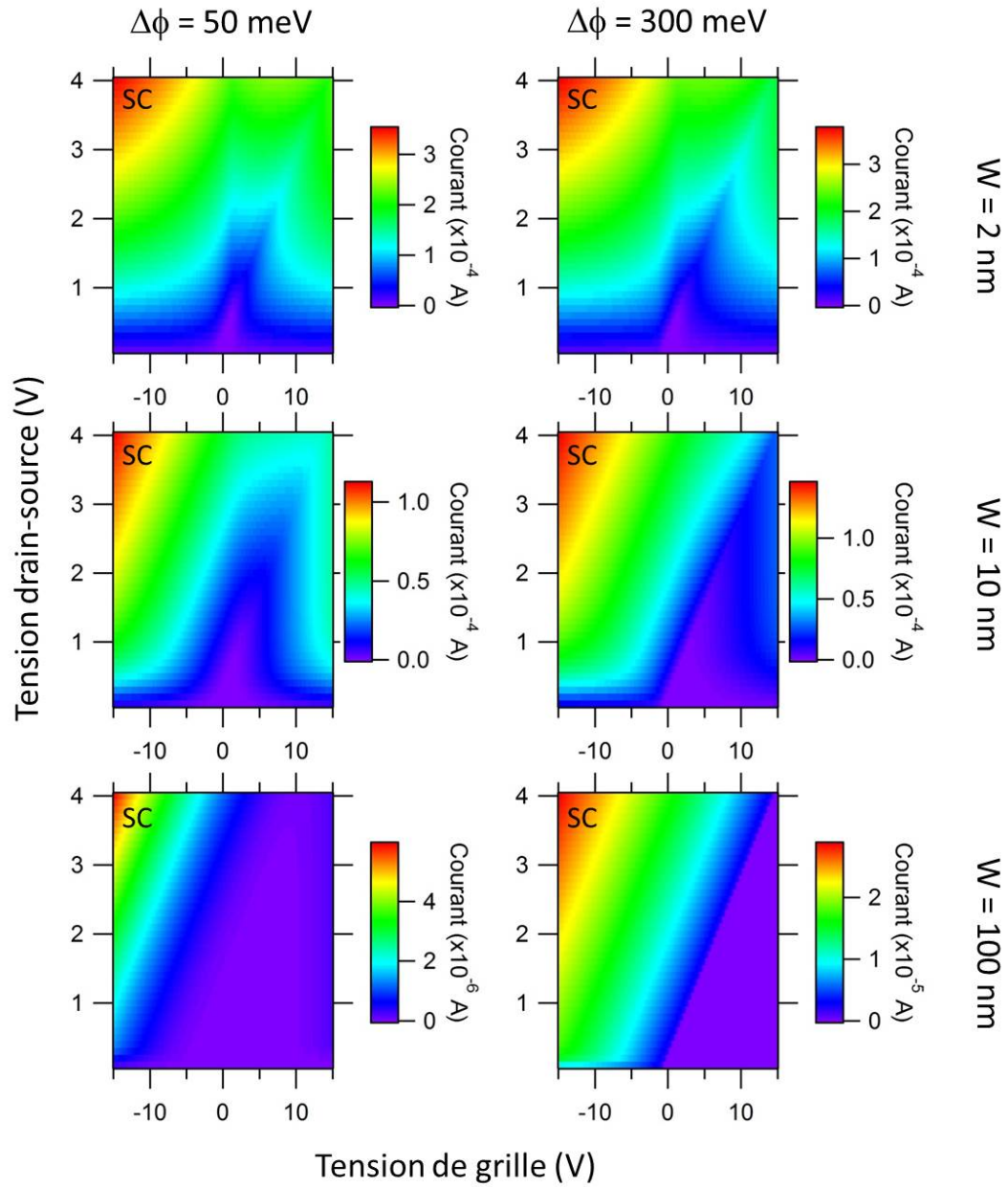


Figure 4.13 – Simulation de la caractéristique électrique complète pour un nanotube semi-conducteur ($E_G = 650 \text{ meV}$) en fonction de la différence de fonction de travail et de la longueur de la zone de déplétion.

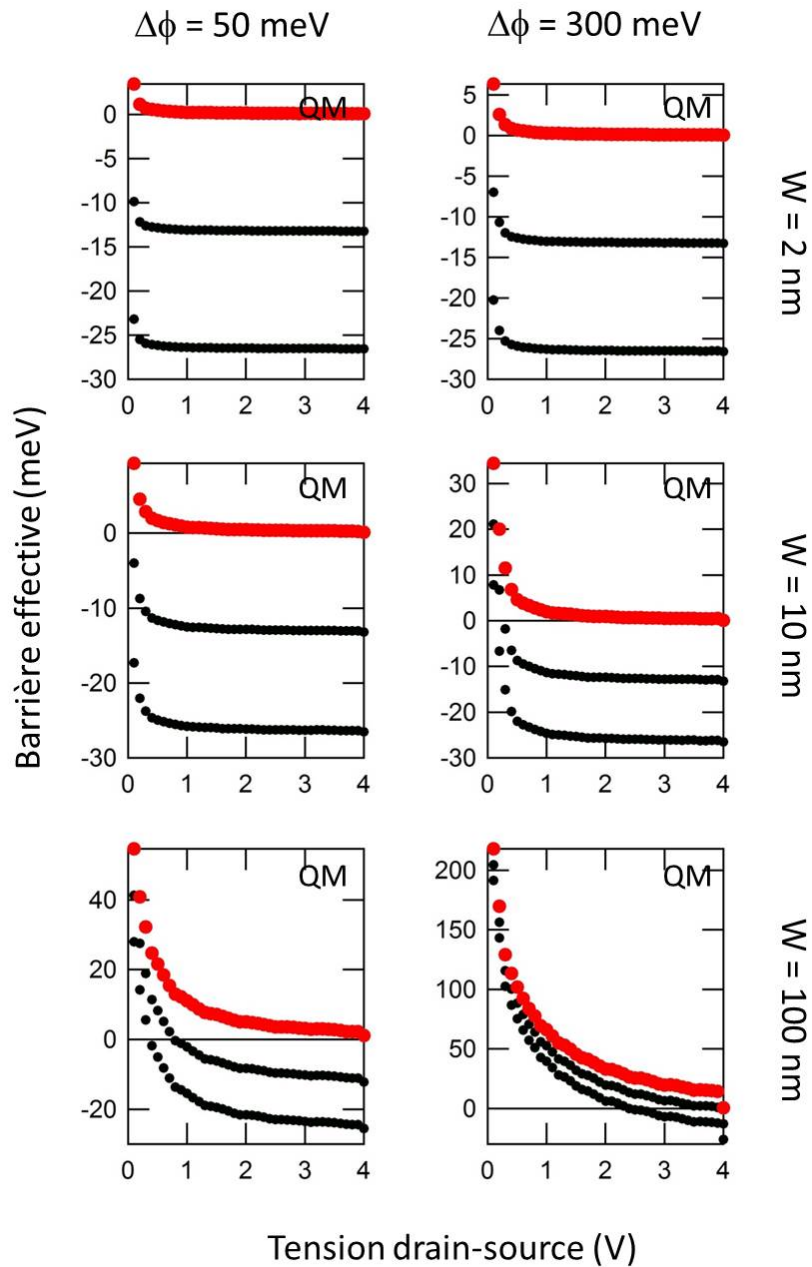


Figure 4.14 – Barrière effective simulée extraite par l'analyse d'activation thermique avec $\alpha=0,1,2$ sur les simulations de la Figure 4.12, en fonction de la différence de fonction de travail et de la longueur de la zone de déplétion pour un nanotube quasi-métallique ($E_G = 50$ meV). Les trois courbes dans chaque panneau sont de haut en bas pour $\alpha=0, 1$ et 2 .

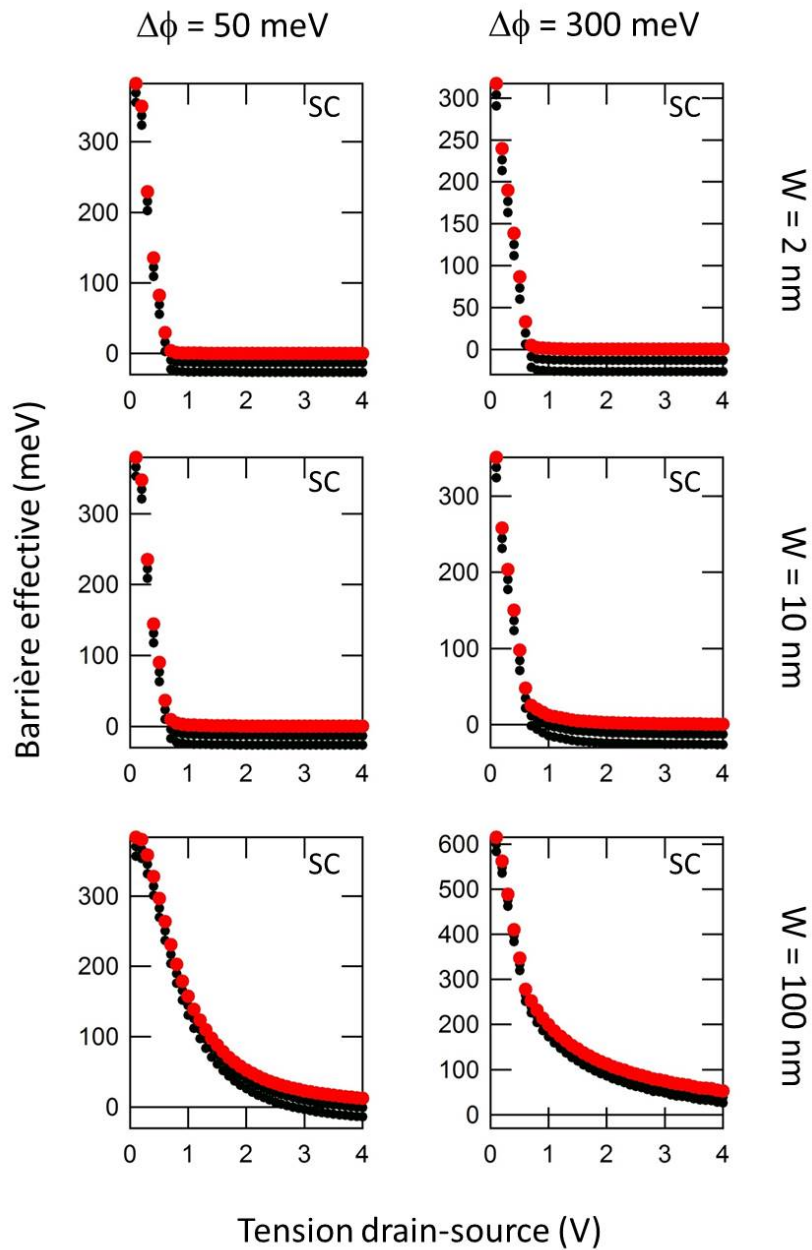


Figure 4.15 – Barrière effective simulée extraite par l’analyse d’activation thermique avec $\alpha=0,1,2$ sur les simulations de la Figure 4.13, en fonction de la différence de fonction de travail et de la longueur de la zone de déplétion pour un nanotube semi-conducteur ($E_G = 650 \text{ meV}$). Les trois courbes dans chaque panneau sont de haut en bas pour $\alpha= 0, 1$ et 2 .

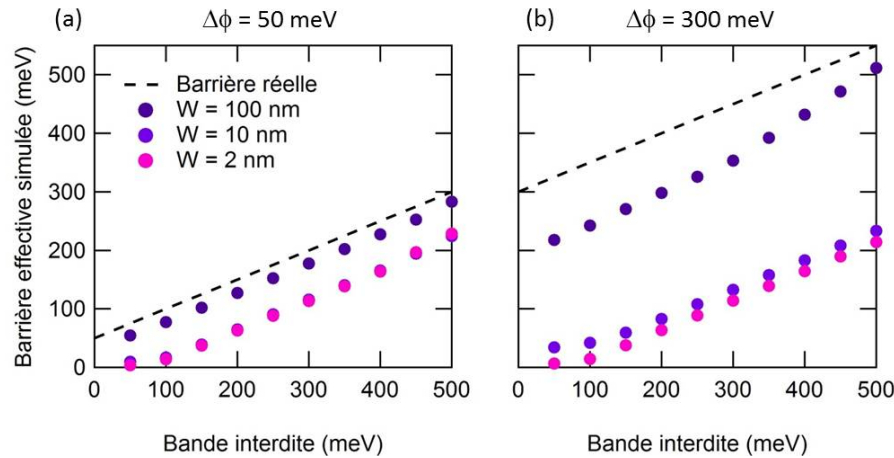


Figure 4.16 – Hauteur de la barrière effective simulée à $V_{DS} = 100$ mV avec $\alpha = 0$ en fonction de la largeur de bande interdite E_G , pour différentes valeurs de fonction de travail du métal ϕ_M et de zone de déplétion W . La ligne pleine représente la valeur attendue de la barrière Schottky, soit $E_G/2 + \Delta\phi$.

n'est pas surprenant, car la hauteur réelle de la barrière augmente avec ces paramètres. La hauteur de la barrière effective augmente également avec la longueur de la zone de déplétion, ce qui s'explique par le fait que plus la base de la barrière triangulaire est large, plus ce sont seulement les porteurs très énergétiques qui sont transmis. La hauteur apparente de la barrière se rapproche alors de sa valeur réelle. Dans tous les cas, la hauteur de la barrière effective est inférieure à la hauteur réelle de la barrière, qui correspond à la somme de la moitié de la bande interdite et de la différence entre les fonctions de travail du nanotube et du métal, tel qu'illustré par les lignes pleines à la Figure 4.16. Dans cette figure, on trace la barrière effective simulée à $V_{DS} = 100$ mV avec $\alpha = 0$, pour différentes valeurs de E_G et de W , pour deux valeurs de ϕ_M . On voit que si la zone de déplétion est très grande, de l'ordre de 100 nm, alors la hauteur de la barrière effective tend vers la hauteur de la barrière réelle. Par contre, si la zone de déplétion est plus étroite, la valeur effective de la barrière chute rapidement. Cela explique pourquoi la barrière extraite expérimentalement est toujours fortement sous-estimée par rapport à la valeur réelle des barrières Schottky dans les dispositifs.

Les simulations permettent aussi d'étudier l'effet de la tension drain-source sur la hauteur effective de la barrière. Dans tous les cas, la hauteur de la barrière effective diminue avec la tension drain-source. Le rythme de cette décroissance ne montre pas de dépendance signifi-

cative avec la fonction de travail ni avec la largeur de bande interdite, ce qui indique que cet effet n'est pas contrôlé par l'alignement des bandes à l'interface. Le taux de décroissance est cependant fortement dépendant de la largeur de la zone de déplétion : plus W est grand, plus la barrière effective diminue lentement avec V_{DS} . Cela signifie que plus la base de la barrière réelle est large, plus la différence de potentiel nécessaire pour étirer les bandes suffisamment pour abaisser la barrière apparente est élevée. Toutes ces tendances sont conformes à ce qu'on s'attend d'un mécanisme par effet tunnel thermiquement assisté : la barrière effective est d'autant plus haute que la barrière réelle est haute et large.

En terminant, nous nous sommes interrogé quant à savoir si le modèle conçu ici peut être ajusté sur les données expérimentales, de manière à extraire des grandeurs physiques propres au dispositif, comme la largeur de la bande interdite du nanotube. Malheureusement, le nombre d'inconnues est trop grand pour arriver à une conclusion robuste. En particulier, l'effet des états d'interface et de surface sur le profil réel des bandes électroniques n'est pas bien connu, en particulier son effet sur les valeurs effectives de la fonction de travail du métal et de la longueur de la zone de déplétion. On sait cependant que ces effets sont présents, tel que montré au début du chapitre par le désaccord entre la relation $V_G^{OFF} - V_{DS}$ attendue et mesurée (voir Fig. 4.5 et la discussion associée). Le présent modèle pourrait être bonifié par un calcul électrostatique du profil des bandes électroniques incluant les effets tridimensionnels des charges environnantes, selon les paramètres expérimentaux extraits de la Figure 4.5 ; on pourrait alors entrer les valeurs appropriées pour l'alignement des bandes à l'interface et pour la largeur de la barrière réelle et ainsi diminuer le nombre de paramètres libres. En attendant, on peut cependant tirer quelques tendances qualitatives. D'abord, le nanotube mesuré est bien un nanotube quasi-métallique, car les simulations pour les semi-conducteurs donnent des barrières effectives simulées un ordre de grandeur plus grand que la barrière effective mesurée, telle que présentée à la Figure 4.7. Ensuite, le taux de décroissance de la barrière effective avec V_{DS} observé expérimentalement correspond à une longueur de zone de déplétion plus grande que 10 nm, mais inférieure à 100 nm. Cela corrobore encore une fois la présence de charges parasites, car la zone de déplétion réelle semble plus courte que celle attendue pour un nanotube exempt de charges, soit $W \sim t_{ox}$. Enfin, même en déterminant par ce moyen la longueur W , il reste tout un espace de valeurs possibles pour $\{E_G, \phi_M\}$ permettant de reproduire les données

expérimentales.

4.5 Conclusions

Cette étude a permis de montrer que l'injection des porteurs de charge dans un objet 1D comme le nanotube de carbone se produit par une combinaison d'émission thermo-ionique au-dessus de la barrière Schottky et d'effet tunnel thermiquement assisté au travers de celle-ci, incluant dans l'état OFF du transport. Dans cet état, la courbure des bandes est certes minimisée, mais reste différente du cas des bandes plates, ce qui permet une contribution par effet tunnel thermiquement assisté. Cette contribution augmente avec la tension drain-source, alors que les bandes électroniques sont de plus en plus étirées. La combinaison des deux mécanismes donne un courant électrique avec une dépendance thermique purement exponentielle, sans préfacteur dépendant de la température, tel qu'énoncé à l'équation 4.16. La barrière effective ressentie par les porteurs de charge dépend à la fois de l'alignement des bandes à l'interface, c'est-à-dire de la hauteur réelle de la barrière, et de la profondeur de la zone de déplétion, c'est-à-dire de la largeur de la barrière réelle. Lorsque la zone de déplétion est courte, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres ou moins, la barrière effective mesurée est typiquement beaucoup plus basse que la barrière réelle, en raison d'une importante injection des porteurs de charge par effet tunnel au travers de celle-ci. Enfin, puisque le modèle construit ici est essentiellement fonction des dimensions spatiales du système, et non des propriétés physiques propres aux nanotubes de carbone, on peut s'attendre à ce que la physique discutée dans ce chapitre puisse être généralisée à d'autres systèmes unidimensionnels, comme les nanofils.

CHAPITRE 5

FONCTIONNALISATION MONOVALENTE DES NANOTUBES MONOPAROIS

L'effet de la fonctionnalisation monovalente sur les propriétés de transport électrique des nanotubes est étudié via l'addition d'unités 4-bromophényle- par une réaction au sel de diazonium. Pour les nanotubes métalliques et l'état ON des nanotubes semi-conducteurs, la conductance diminue d'environ un ordre de grandeur suite à la perturbation de la fonction d'onde par l'addition des groupes fonctionnels, avec une distribution attribuable à l'hétérogénéité de la source de nanotubes. Dans l'état OFF des nanotubes semi-conducteurs, la conductance subit plutôt une augmentation allant jusqu'à deux ordres de grandeur, laquelle est attribuée à l'apparition d'un courant de fuite dans la bande interdite du nanotube via des états électroniques localisés associés aux greffons. L'intérêt et les limites de la réversibilité de la fonctionnalisation dans une perspective d'applications en électronique sont discutés.

5.1 Fonctionnalisation monovalente

La fonctionnalisation chimique est une voie efficace pour remédier aux défis liés à la mise en œuvre des nanotubes de carbone, en permettant d'améliorer leur dispersion [196], leur séparation [56], leur assemblage [70], leur sensibilité [30, 147] et leur biocompatibilité [144]. Depuis son introduction à la fin des années 1990, la chimie des nanotubes s'est beaucoup développée, permettant aujourd'hui la fonctionnalisation par d'innombrables groupements moléculaires et via différents types de liaisons chimiques [84, 151]. Parmi cette variété, l'addition covalente est préférée pour sa stabilité et le fort couplage qu'elle apporte entre le nanotube et le greffon. Dans la plupart des cas, la greffe est monovalente, c'est-à-dire par le biais d'une seule liaison covalente, comme dans le cas des réactions d'hydrogénation [197, 198], d'halogénéation [199, 200] ou de la très répandue addition via un sel de diazonium [159]. Cependant, le lien covalent s'avère invasif pour la fonction d'onde électronique du nanotube.

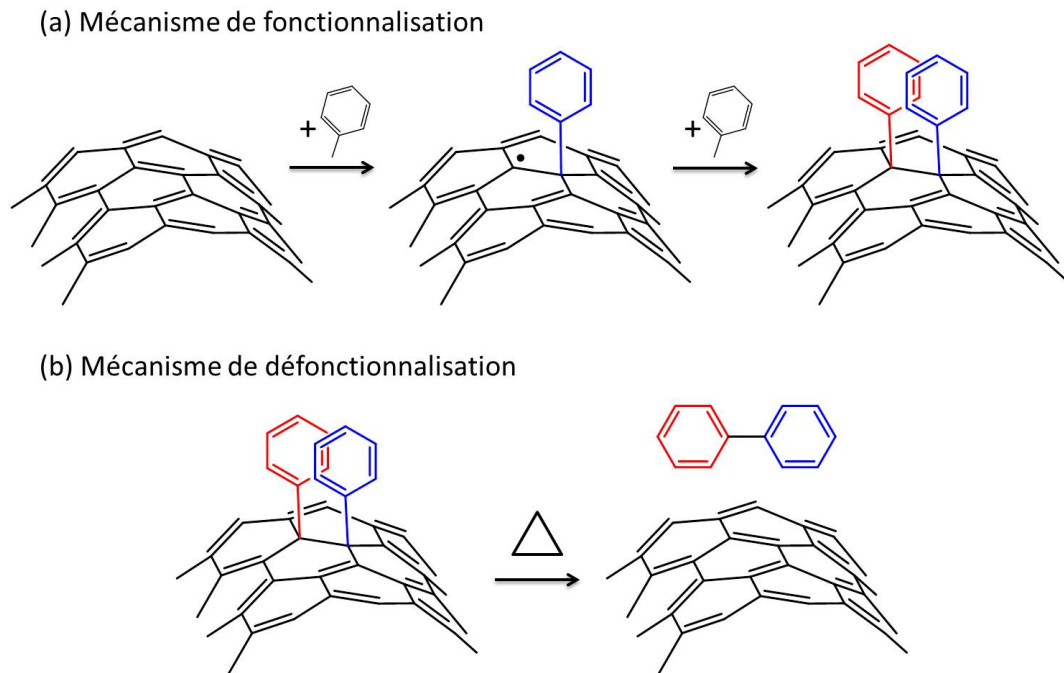


Figure 5.1 – (a) Illustration du processus de fonctionnalisation d'un nanotube de carbone par des groupes monovalents de type phényle-. La liaison d'un premier greffon brise la conjugaison locale en créant un lien covalent, ce qui laisse un radical instable sur un carbone voisin. Ce dernier site devient alors favorable à la greffe d'un second groupe phényle- sur la paroi. (b) Illustration du processus de défonctionnalisation. Le recuit thermique permet aux groupes phényles- de se détacher de la paroi et d'être libérés en formant des paires biphényles.

De nombreux travaux ont montré que la fonctionnalisation monovalente altère significativement les propriétés électroniques des nanotubes de carbone. L'addition des greffons résulte généralement en une réduction dramatique de la réponse optique des nanotubes, observable notamment en spectroscopie d'absorption optique [157]. En spectroscopie Raman, les modes associés au nanotube diminuent également en intensité, alors que les modes de défauts sont amplifiés [157]. Parallèlement, on observe une diminution importante de la conductivité électrique [57, 163, 164]. L'amplitude de l'altération augmente généralement avec la densité de greffons, et, à basse concentration de réactifs, on peut souvent observer une sélectivité avec le diamètre, la chiralité ou le type électrique [56, 57, 164]. Ce dernier cas est souvent envisagé comme une voie prometteuse pour sélectionner les nanotubes métalliques ou semi-conducteurs dans les procédés d'assemblage de dispositifs électroniques [57, 201], mais cette sélectivité

disparaît à haute densité de greffage [57, 164].

L'altération des propriétés électroniques peut être expliquée en considérant la structure électronique du nanotube. Dans l'état pur, chaque carbone a une hybridation sp^2 et trois des quatre électrons de valence forment des liens covalents de symétrie σ . L'électron restant est engagé dans une liaison π délocalisée dont est issue la structure de bandes électroniques du nanotube, qui gouverne ses propriétés optiques et électriques [87]. L'addition d'un lien covalent avec le greffon localise un des électrons π dans cette liaison chimique et change l'hybridation du carbone hôte vers une forme plus proche de sp^3 . L'addition laisse également un radical sur un carbone voisin qui devient un site réactif pour l'addition d'un second greffon [202]. La Figure 5.1 illustre les étapes menant à la liaison des groupes fonctionnels. La localisation des électrons impliqués dans la liaison chimique perturbe fortement la fonction d'onde de l'orbitale π et par conséquent les propriétés électroniques du nanotube. Une altération de la conductivité électrique est notamment prédite par les calculs théoriques [104, 165, 166].

Les groupes fonctionnels peuvent généralement être retirés de la paroi des nanotubes par un recuit thermique sous vide ou sous atmosphère inerte [56, 159]. Les travaux théoriques prédisent que les groupes fonctionnels se détachent alors par paires [202], tel qu'illustré à la Figure 5.1 et confirmé par spectroscopie de thermodésorption [179]. Cependant, les propriétés électroniques des nanotubes ne sont généralement pas complètement restaurées à leur niveau initial après la défonctionnalisation [167], ce qui suggère que la réaction de fonctionnalisation ou le retrait thermique des groupes fonctionnels créent des dommages irréversibles à la structure électronique du nanotube. Il a également été montré que ces défauts résiduels et leur effet s'accroissent à chaque cycle de fonctionnalisation/défonctionnalisation [167].

Au fil des récentes études, on comprend aujourd'hui assez bien l'effet de la fonctionnalisation monovalente sur les propriétés de transport des nanotubes, ainsi que sa réversibilité. Cependant, ce portrait est essentiellement qualitatif et bénéficierait à être décrit par des métriques quantitatives. Enfin, la description de l'effet des groupes fonctionnels porte à ce jour exclusivement sur le transport dans l'état ON, et l'état OFF des nanotubes fonctionnalisés n'a quant à lui jamais été étudié spécifiquement.

5.2 Expérience

Le but de cette étude est de mesurer quantitativement l'effet de l'addition monovalente sur les états ON et OFF du transport électrique. Pour ce faire, on utilise une source de nanotubes monoparois par ablation laser [172] assemblés individuellement en configuration transistor. Les dispositifs sont fabriqués sur un substrat de Si fortement dopé recouvert de 100 nm de SiO_2 sur lequel sont déposés les nanotubes puis des électrodes métalliques composées de 0.5 nm de Ti recouvert de 25 nm de Pd et séparées de 1 à 3 μm . Les nanotubes sont fonctionnalisés par des unités 4-bromophényle- via une réaction au sel de diazonium réalisée directement sur les dispositifs, avec une concentration élevée de réactifs. La défonctionnalisation est effectuée par un recuit thermique à 500°C pendant 45 min à une pression inférieure à 5×10^{-5} Torr. Les caractéristiques électriques des dispositifs sont mesurées en conditions ambiantes selon le protocole p-f-d, c'est-à-dire avant et après fonctionnalisation, ainsi qu'après défonctionnalisation. Les détails concernant la fabrication des dispositifs et les procédés de fonctionnalisation/défonctionnalisation sont disponibles au Chapitre 3.

5.2.1 État ON : altération de la conductance

L'état ON d'un nanotube semi-conducteur est obtenu en appliquant une tension de grille très négative ($V_G = -15$ V), de manière à permettre une forte injection des porteurs de charge. Les nanotubes métalliques sont quant à eux toujours dans l'état ON, peu importe la tension de grille appliquée. La courbe bleue de la Figure 5.2a montre la caractéristique de sortie typique d'un nanotube, c'est-à-dire une conductance de quelques μS . Suite à la fonctionnalisation monovalente du nanotube (courbe rouge), on remarque que la conductance s'effondre dramatiquement. Cette chute de conductance dans l'état ON est également visible dans la caractéristique de transfert, présentée à la Figure 5.2b pour un nanotube métallique et un semi-conducteur. Sous l'effet de la fonctionnalisation, la conductance du nanotube métallique diminue d'entre un et deux ordres de grandeur. On observe le même effet pour la conductance du semi-conducteur dans l'état ON.

Pour obtenir un portrait quantitatif de l'effet de l'addition des groupes fonctionnels, les mesures sont répétées sur un ensemble de 27 dispositifs. Pour chacun, on calcule le ratio

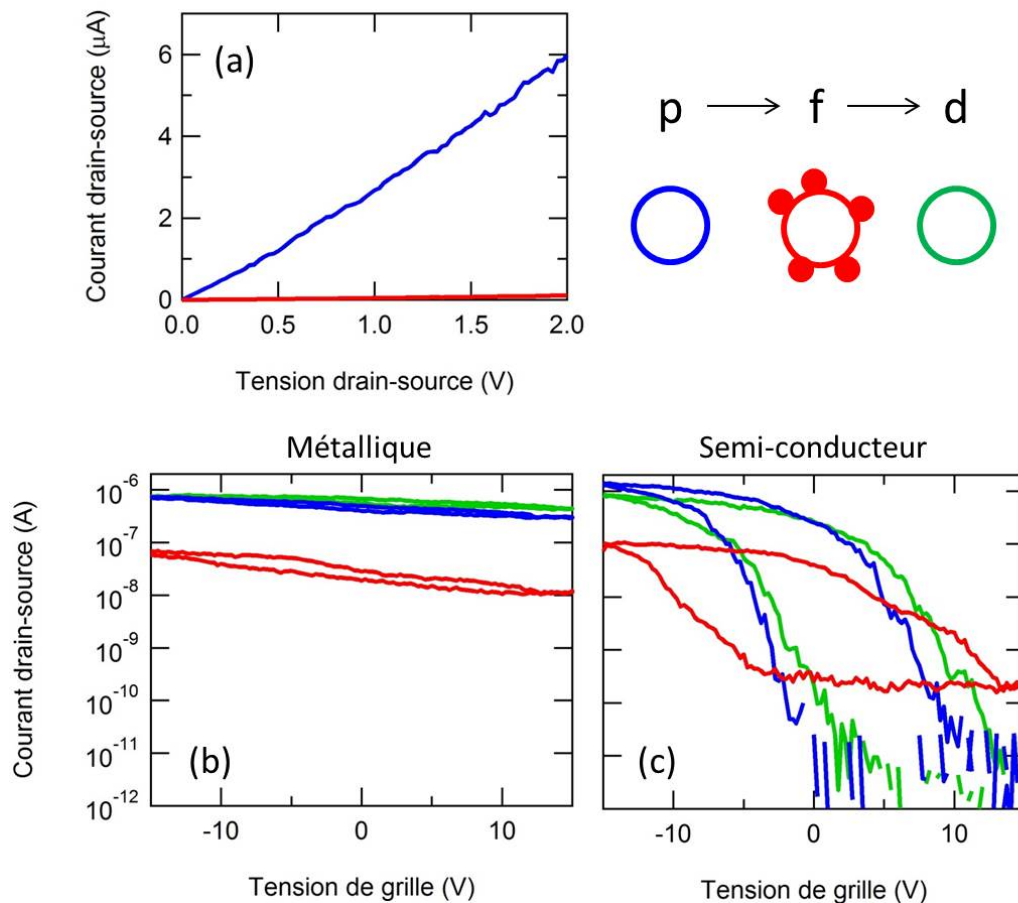


Figure 5.2 – Effet de la fonctionnalisation monovalente sur les caractéristiques de transport des nanotubes monoparois. (a) Caractéristique de sortie d'un nanotube monoparois individuel à l'état ON ($V_G = -15$ V), dans l'état pur (bleu) et fonctionnalisé (rouge), montrant la forte chute de la conductance après l'addition des greffons. (b et c) Caractéristiques de transfert d'un nanotube métallique à gauche et semi-conducteur à droite, dans l'état pur (bleu), fonctionnalisé (rouge) et défonctionnalisé (vert), pour une tension drain-source de 1 V. On voit que la fonctionnalisation induit une chute de la conductance pour le métallique et l'état ON du semi-conducteur, ainsi qu'une hausse de conductance pour l'état OFF du semi-conducteur, et que ces effets sont essentiellement réversibles.

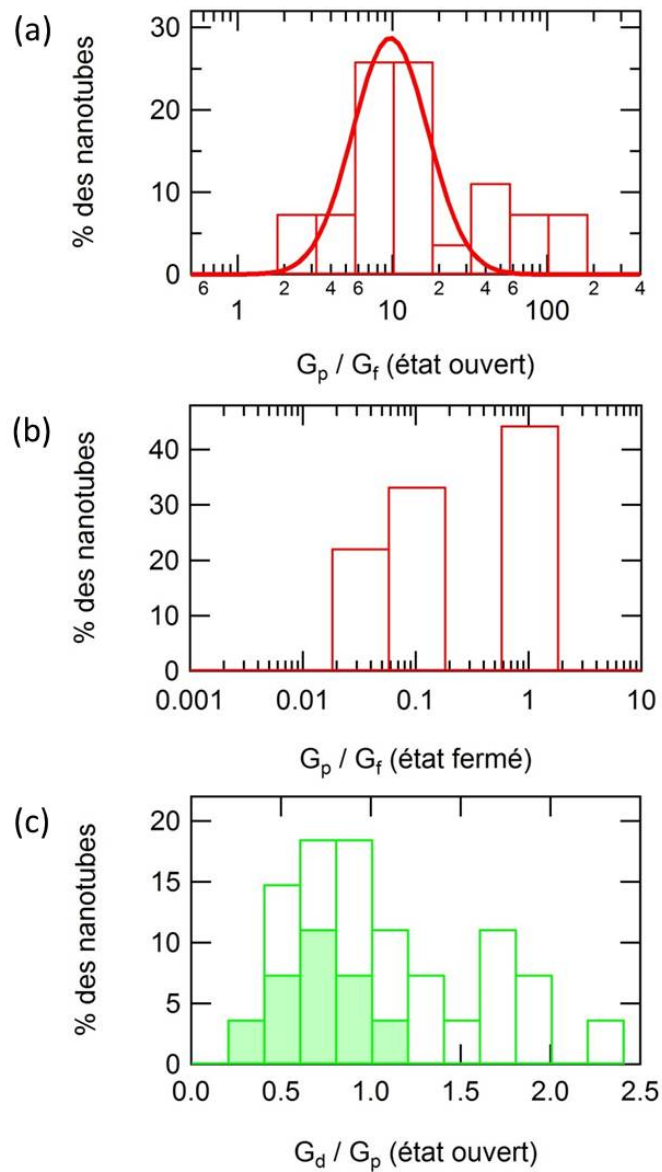


Figure 5.3 – (a) Distribution du ratio G_p/G_f (voir texte) sur un ensemble de nanotubes monoparois, pour les métalliques et l'état ON des semi-conducteurs ($V_G = -15$ V), montrant une perte de conductance moyenne d'un ordre de grandeur suite à la fonctionnalisation. (b) Distribution du ratio G_p/G_f des semi-conducteurs dans l'état OFF ($V_G = +15$ V), montrant une hausse de conductance allant jusqu'à deux ordres de grandeur suite à la fonctionnalisation. (c) Distribution du ratio G_d/G_p (voir texte) pour les métalliques et l'état ON des semi-conducteurs ($V_G = -15$ V), montrant une grande variabilité dans le degré de réversibilité de la conductance après défonctionnalisation. La distribution propre aux nanotubes semi-conducteurs est hachurée.

G_p/G_f , défini comme I_p/I_f à $V_{DS} = 1$ V. Ce ratio représente l'intensité du changement de conductance suite à la fonctionnalisation : un ratio de 10 signifie une diminution d'un ordre de grandeur, alors que 0.1 signifie un gain d'un ordre de grandeur. La distribution statistique du ratio G_p/G_f dans l'état ON est présentée à la Figure 5.3a. Toute la distribution est située au-dessus de 1, ce qui indique que l'ensemble des dispositifs subissent une diminution de la conductance suite à la fonctionnalisation, en concordance avec la tendance observée par d'autres groupes [57, 163, 164]. La distribution peut être ajustée par une courbe log-normale, permettant d'extraire un ratio moyen de $9,7 \pm 0,4$ et un écart-type de $2,2 \pm 0,3$. La majorité des dispositifs perd donc autour d'un ordre de grandeur de conductance, mais certains subissent une perte plus faible ou plus forte allant d'un facteur 2 à un facteur de 2000. La largeur de la distribution est principalement attribuable à l'hétérogénéité de l'ensemble de nanotubes. La source de nanotubes monoparois présente un éventail de chiralités dont la réactivité peut être variable, et certains nanotubes peuvent également être plus endommagés, et donc plus réactifs que d'autres. La distribution ne présente pas de tendance particulière en fonction du positionnement des dispositifs sur l'échantillon, ce qui exclut l'hypothèse d'une hétérogénéité des réactifs à l'échelle de l'échantillon. Elle est également similaire pour les nanotubes métalliques et semi-conducteurs, ce qui indique l'absence de sélectivité en fonction du type électrique, tel qu'attendu considérant la concentration des réactifs utilisés [57, 164].

5.2.2 État OFF : évidence d'états dans la bande interdite

L'effet de la fonctionnalisation est complètement différent dans l'état OFF des nanotubes semi-conducteurs, tel qu'illustré à la Figure 5.2b. Dans cet état, la conductance n'est pas diminuée, mais plutôt *augmentée* suite à l'addition des groupes fonctionnels. L'intensité de cette hausse peut aller jusqu'à deux ordres de grandeur, tel qu'illustré à la Figure 5.3b qui montre la distribution du ratio G_p/G_f calculé dans l'état OFF pour tous les nanotubes semi-conducteurs. L'ensemble présente soit un ratio égal à 1 signifiant une absence d'effet mesurable, soit un ratio inférieur à 1 indiquant une hausse de la conductance. Rappelons que les mesures électriques dans l'état OFF sont limitées par la résolution du montage en conditions ambiantes, soit ± 10 pA ; à l'état pur, le courant dans l'état OFF est inférieur à cette limite pour tous les nanotubes semi-conducteurs testés. Pour les dispositifs dont le courant reste indétectable après

fonctionnalisation, il est en fait impossible de se prononcer sur l'effet de la fonctionnalisation ; ce sont les dispositifs avec $G_p/G_f=1$. Pour les nanotubes qui présentent une hausse de conductance à l'état OFF ($G_p/G_f<1$), il est également possible que l'amplitude de la hausse dépasse les deux ordres de grandeur mesurés.

L'augmentation de la conductance de l'état OFF suite à la fonctionnalisation est une observation surprenante. En effet, le nanotube se trouve être un meilleur conducteur dans cet état après l'introduction de désordre dans sa structure, ce qui semble de prime abord contre-intuitif. Une première hypothèse serait que le phénomène soit causé par un transfert de charge entre le greffon et le nanotube, générant une augmentation de la densité des porteurs de charge dans le nanotube. Un tel effet devrait pouvoir être décelé par un décalage latéral dans la caractéristique de transfert après fonctionnalisation. Or la forme des caractéristiques de transfert obtenues, tel qu'illustré à la Figure 5.2b, ne permet pas de conclure fermement quant à la présence ou l'absence d'un tel décalage. En effet, il est aisé de confondre un simple rehaussement de la caractéristique dans l'état OFF avec un décalage vers la gauche de la courbe. Cela est dû premièrement à l'abaissement simultané de la conductance dans l'état ON et surtout deuxièmement au caractère unipolaire du transport en conditions ambiantes qui étend l'état OFF à toute la gamme des tensions de grille positives [180]. Cette question de la présence d'un transfert de charge peut être clarifiée en effectuant la même mesure sur des nanotubes de plus gros diamètre, comme les nanotubes biparois, qui permettent le transport ambipolaire des porteurs de charge. L'effet de la fonctionnalisation sur les nanotubes biparois sera couvert en détail au Chapitre 7, mais on peut déjà observer la caractéristique de transfert d'un de ces nanotubes à la Figure 5.4a. L'état OFF est clairement identifiable par un minimum étroit dans la caractéristique de transfert. Comme dans le cas des nanotubes monoparois, la fonctionnalisation hausse la conductance de l'état OFF, mais cette fois on peut clairement constater l'absence de décalage latéral associé à un transfert de charge avec le greffon.

Si la hausse de conductivité n'est pas due à un transfert de charge, elle traduit tout de même nécessairement une augmentation de la quantité de charges transmises par le nanotube. Or, chez les nanotubes de carbone, on sait que l'intensité du courant transmis est principalement contrôlée par la transmission des porteurs de charge à l'interface avec les électrodes métalliques [143]. L'état OFF, soit le minimum de conductance, survient lorsque le dopage

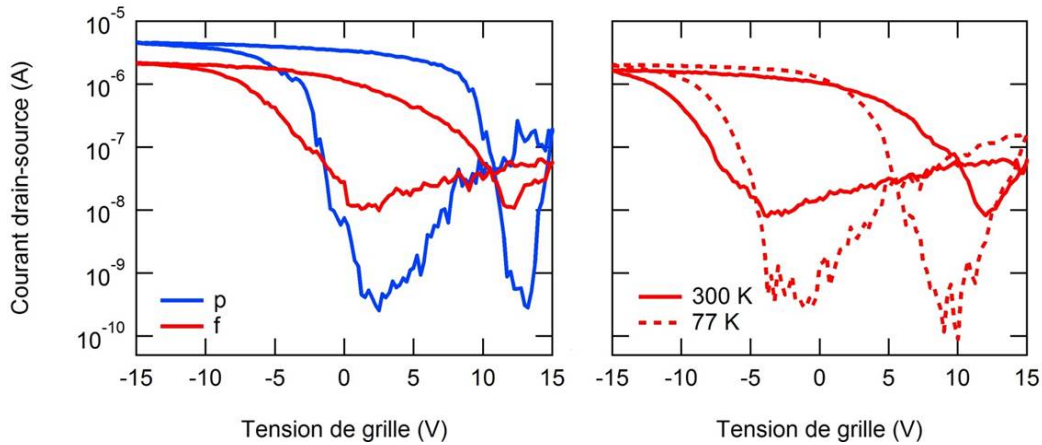


Figure 5.4 – (a) Caractéristique de transfert d’un nanotube biparoï avant (bleu) et après (rouge) fonctionnalisation, montrant l’augmentation du courant dans l’état OFF suite à la fonctionnalisation. (b) Caractéristique de transfert d’un nanotube biparoï dans l’état fonctionnalisé, à 300 K (rouge) et 77 K (noir). Dans tous les cas, la tension drain-source est fixée à 1 V.

électrostatique généré par la grille minimise la courbure des bandes électroniques du nanotube de façon à maximiser la barrière limitant l’injection des porteurs de charge dans ces bandes. Il est possible de reproduire la hausse de conductance observée dans les mesures par une réduction des barrières d’injection ou similairement par une réduction effective de la bande interdite. L’hypothèse la plus probable est que la fonctionnalisation induit des états électroniques dans la bande interdite qui permettent la transmission des porteurs de charge. Le courant de fuite ainsi permis est alors détectable dans l’état OFF du nanotube où le transport par bandes est négligeable. On s’attend normalement à ce que les états associés aux greffons soient fortement localisés spatialement, et donc que le transport électrique se produise via un mécanisme par sauts (« hopping ») entre ces états localisés.

Plusieurs observations expérimentales supportent l’hypothèse du transport par sauts entre des états localisés dus aux greffons dans la bande interdite du nanotube. D’abord, l’intensité modérée du courant de fuite concorde avec ce type de mécanisme fortement résistif, en comparaison avec un transport par bandes qui permet la transmission d’un courant de loin supérieur. La probabilité de transmission associée à un mécanisme par sauts dépend de l’espacement spatial et énergétique des états électroniques par rapport à l’énergie thermique des porteurs de

Tableau 5.I – Positionnement du dernier état occupé (HOMO) et du premier état inoccupé (LUMO) par rapport au niveau de Fermi pour un nanotube (13,0) fonctionnalisé avec une paire de groupes 4-bromophényle- dans diverses configurations. L'énergie de liaison de la paire de groupes 4-bromophényle- avec le nanotube est également donnée.

	<i>pur</i>	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para 0°</i>	<i>para 60°</i>
HOMO (eV)	-0.35	-0.21	-0.01	-0.36	-0.24
LUMO (eV)	0.35	0.21	0.01	0.36	0.24
Énergie de liaison (eV)	-	-1.59	-1.08	-2.41	-2.57

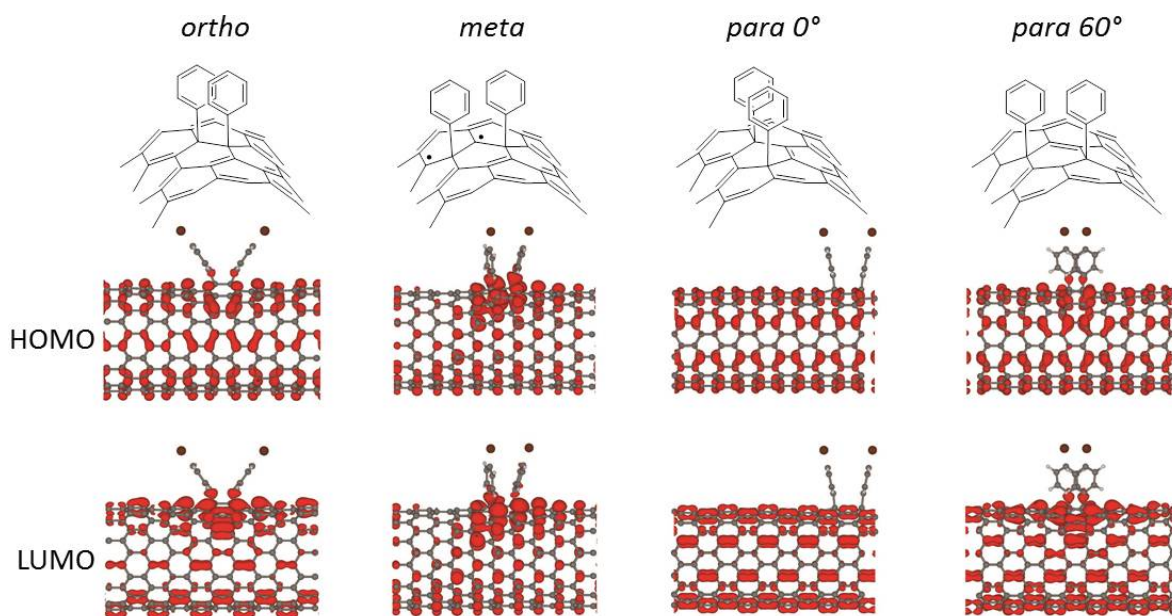


Figure 5.5 – Fonction d'onde du dernier état occupé (HOMO) et du premier état inoccupé (LUMO) par rapport au niveau de Fermi pour un nanotube (13,0) fonctionnalisé avec une paire de groupes 4-bromophényle- dans diverses configurations. On peut voir que la fonction d'onde s'étend sur une distance de plusieurs liens C-C autour du greffon.

charge [102]. Dans le cadre de la présente expérience avec un diamètre moyen des nanotubes de 1.3 nm et une densité de greffons de l'ordre de 1 par 100 carbones [179], on forme un état localisé tous les 0.75 nm le long du nanotube, ce qui est fortement rapproché. Enfin, on constate à la Figure 5.4b que le courant de fuite est activé par la température, ce qui concorde également avec un mécanisme par sauts. Pour poursuivre la caractérisation de ce courant de fuite, nous avons également tenté de mesurer l'effet de la fonctionnalisation sur la caractéristique de sortie ainsi que sur la barrière effective d'injection dans l'état OFF, par les techniques présentées au chapitre précédent. Ces mesures se sont cependant avérées infructueuses, car l'amplitude des courants impliqués est très faible et devient rapidement indétectable à mesure qu'on abaisse la température.

L'hypothèse d'une conduction via les états localisés induits par la fonctionnalisation est également appuyée par les calculs *ab-initio* réalisés par notre collègue Jonathan Laflamme-Janssen, du groupe du Prof. Michel Côté à l'Université de Montréal. Basés sur la théorie de la fonctionnelle de densité, les calculs simulent la structure électronique d'un nanotube semi-conducteur (13,0) auquel est greffée une paire de groupes 4-bromophényle-, en position *ortho*, *meta* ou *para* [203]. En configuration *para* parallèle avec l'axe du nanotube, la liaison des groupes fonctionnels ne cause pas de modification de la bande interdite du nanotube. Cependant, en position *ortho* et *meta*, de même qu'en position *para* non-parallèle à l'axe du nanotube, il y a effectivement formation d'états électroniques à l'intérieur de la bande interdite du nanotube, et ces états sont associés aux groupes fonctionnels. Étant donnée la plus grande stabilité énergétique de la position *para* non-parallèle à l'axe du nanotube, cette dernière devrait être présente dans les dispositifs étudiés et ces derniers devraient posséder une quantité substantielle d'états à l'intérieur de leur bande interdite. Les calculs permettent aussi de visualiser l'étendue de la fonction d'onde associée à ces états, qui s'étend sur une superficie de plusieurs longueurs de lien carbone-carbone. Étant donné la séparation expérimentale entre les greffons estimée plus haut, la transmission des porteurs de charge d'un état à l'autre est donc fortement probable. Les simulations et les données expérimentales appuient donc la thèse d'un transport électronique via des états localisés associés aux groupes fonctionnels, états qui sont situés dans la bande interdite du nanotube pur.

5.2.3 Réversibilité

La fonctionnalisation par des groupes phényles est généralement considérée comme réversible après un recuit thermique. En effet, on peut typiquement observer que la conductance dans les états ON et OFF revient à son état initial après le retrait des groupes fonctionnels, tel qu'illustré par les courbes après défonctionnalisation de la Figure 5.2b. Cependant, on constate que le niveau de réversibilité est variable d'un nanotube à l'autre. Pour quantifier la réversibilité, on calcule pour chaque nanotube le ratio G_d/G_p , défini comme le rapport I_d/I_p à $V_{DS}=1$ V dans l'état ON. Ce ratio représente la fraction du courant initial récupéré après la défonctionnalisation : un ratio de 0.9 signifie que le courant après défonctionnalisation est à 90% de sa valeur initiale. La Figure 5.3c montre que la distribution du ratio G_d/G_p est très large allant de 20% à 240%. La zone hachurée correspond aux nanotubes semi-conducteurs, dont la distribution est plutôt différente des métalliques. Chez les nanotubes métalliques, la distribution est très étendue : plus des trois quarts retrouvent au moins 80% de leur conductance initiale et plusieurs dispositifs montrent même une conductance améliorée. Cela s'explique par le fait que la conductance des dispositifs à base de nanotubes monoparois est fortement limitée par la résistance de contact, qui est typiquement améliorée par le recuit thermique [176] ; on mesure alors une amélioration apparente de la conductance, qui n'est pas vraiment reliée à celle du nanotube. Pour les semi-conducteurs, aucun ne voit sa conductance améliorée après le recuit par rapport à son état initial. La distribution est concentrée dans les ratios inférieurs à un, ce qui indique que la réversibilité n'est que partielle. Seulement un tiers de ces nanotubes retrouvent 80% de leur conductance initiale, alors que les autres restent avec une conductance significativement altérée après la défonctionnalisation.

L'effet cumulatif de plusieurs cycles de fonctionnalisation et défonctionnalisation a été étudié dans une précédente étude par notre collègue Janie Cabana (voir réf. [167]), dont les résultats sont présentés à la Figure 5.6. La moyenne sur plusieurs dispositifs de la conductance normalisée par la conductance initiale est mesurée avant et après trois cycles de fonctionnalisation et défonctionnalisation. Le panneau du haut est mesuré à $V_G = -15$ V et représente donc les métalliques et l'état ON des semi-conducteurs. À chaque étape de défonctionnalisation, on voit que les dispositifs retrouvent un peu moins de leur conductance initiale, ce qui indique que

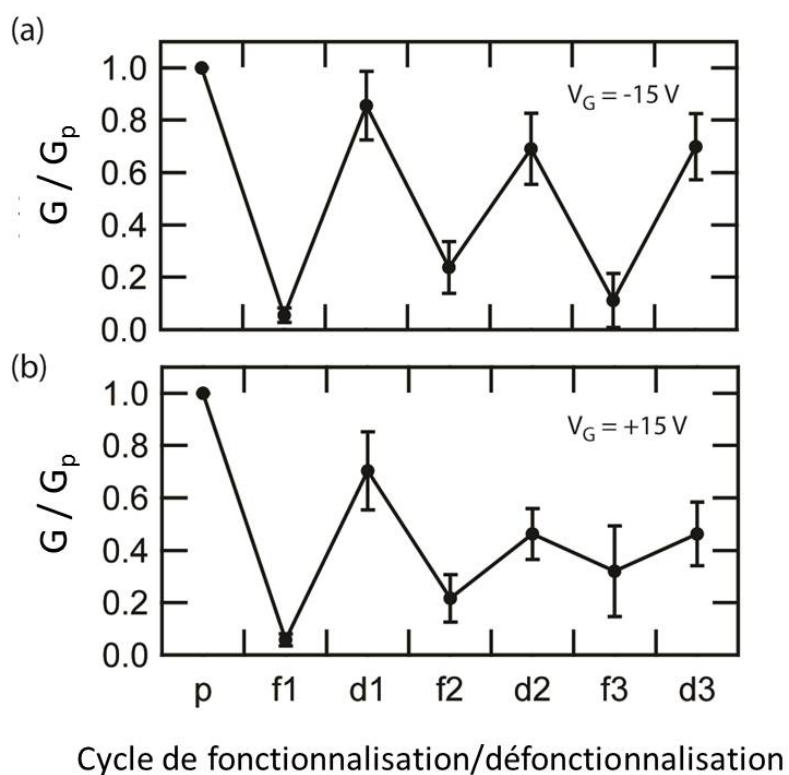


Figure 5.6 – Conductance moyenne d’un ensemble de nanotubes monoparois après des étapes successives de fonctionnalisation (f) et défonctionnalisation (d), normalisée par la conductance moyenne dans l’état pur (p). Le panneau du haut présente la conductance de l’état ON ($V_G = -15 \text{ V}$) : la conductance restaurée (états d) diminue après chaque cycle, signe de l’accumulation de défauts. Le panneau du bas présente la conductance de l’état OFF et des métalliques ($V_G = +15 \text{ V}$) : la conductance restaurée (états d) montre la même tendance et la conductance dans l’état fonctionnalisé (états f) augmente également après chaque cycle, signe de l’accumulation d’états localisés dans la bande interdite favorisant un transport par sauts. Adapté suite à la publication dans [204].

les défauts résiduels laissés lors du processus de défonctionnalisation s'accumulent à chaque cycle. Le panneau du bas présente les mesures à $V_G = + 15 \text{ V}$; la mesure dans les états pur et défonctionnalisés est alors dominée par les espèces métalliques, car le transport dans les semi-conducteurs est fermé. Pour ces états, on observe la même tendance que dans le panneau du haut, soit une diminution progressive de la conductance des espèces métalliques à mesure qu'on effectue des cycles de fonctionnalisation/défonctionnalisation. Cependant, on observe également dans ce panneau que la conductance dans l'état fonctionnalisé augmente à mesure qu'on accumule les cycles de fonctionnalisation. Ce résultat n'avait pas pu être expliqué à l'époque de cette expérience, mais prend maintenant tout son sens à la lumière des résultats présentés plus haut sur l'effet de la fonctionnalisation sur l'état OFF des semi-conducteurs. On peut en effet expliquer cette hausse du courant dans l'état fonctionnalisé par la hausse du courant dans l'état OFF des semi-conducteurs, attribué à la présence d'états électroniques dans la bande interdite du nanotube induits par la fonctionnalisation. Une augmentation du courant est compatible avec une augmentation de la densité de ces états dans une perspective de transport par sauts. On voit que l'effet est cumulatif, ce qui indique que ces états s'accumulent dans le nanotube à mesure des cycles de fonctionnalisation/défonctionnalisation.

5.3 Conclusions

Nos travaux ont permis de montrer que la fonctionnalisation monovalente par des groupes 4-bromophényle- altère significativement la conductance des nanotubes de carbone. Pour les espèces métalliques et l'état ON des semi-conducteurs, la conductance chute dramatiquement, typiquement d'un ordre de grandeur, suite à l'addition des groupes fonctionnels, dû à la perturbation de la fonction d'onde de l'orbitale π par les liaisons chimiques covalentes. Dans l'état OFF des semi-conducteurs, la conductance augmente suite à la fonctionnalisation. Cette conductance est activée en température et augmente avec les cycles de fonctionnalisation, ce qui est compatible avec une conductance par saut entre des états électroniques localisés situés dans la bande interdite du nanotube. Les effets de la fonctionnalisation sont principalement réversibles après un recuit thermique permettant de désorber les groupes fonctionnels. Cependant, un certain niveau de défauts résiduels s'accumule à chaque cycle de fonctionna-

lisation/défonctionnalisation, ce qui empêche de restaurer complètement les caractéristiques initiales de la conductance des nanotubes.

Nous avons mentionné au tout début de ce chapitre que la fonctionnalisation est appréciée pour ses effets positifs sur la manipulation des nanotubes. Mais compte tenu de son impact sur la conductance, la fonctionnalisation est-elle une avenue intéressante pour la fabrication de dispositifs électroniques ? Nos résultats montrent que dans l'état fonctionnalisé, l'effet dramatiquement négatif des groupes fonctionnels supplante les gains qui pourraient être faits dans la mise en œuvre des nanotubes. On pourrait considérer manipuler les nanotubes dans l'état fonctionnalisé, puis utiliser la défonctionnalisation pour retrouver la conductance des nanotubes une fois assemblés en dispositifs. Cependant, on a également vu que ce procédé laisse une partie des nanotubes endommagés. De plus, ce n'est pas utile pour les applications de type nanocapteur, pour lesquelles on cherche à bénéficier simultanément de la sensibilité du groupe fonctionnel et de la conductance du nanotube. Il faut alors considérer d'autres avenues pour combiner fonctionnalisation et électronique, ce que nous ferons dans les deux prochains chapitres.

CHAPITRE 6

FONCTIONNALISATION DIVALENTE DES NANOTUBES MONOPAROIS

L'effet de la fonctionnalisation divalente sur les nanotubes de carbone monoparois est étudié via l'addition de groupes à base de carbène. Les nanotubes fonctionnalisés par des groupes méthylènes et dichlorométhylènes ($>\text{CH}_2$ et $>\text{CCl}_2$) présentent des caractéristiques électriques identiques aux nanotubes non-fonctionnalisés, autant pour les espèces métalliques que semi-conductrices, au contraire de la fonctionnalisation monovalente qui cause typiquement une réduction de la conductance d'un ordre de grandeur. La fonctionnalisation divalente préserve la conductance électrique des nanotubes, et peut être utilisée pour contrôler la réactivité de la paroi des nanotubes sans altérer leurs propriétés de transport électrique.

6.1 Fonctionnalisation divalente vs monovalente

Parmi les différentes voies disponibles pour la fonctionnalisation des nanotubes de carbone, l'approche covalente est préférée pour sa stabilité et le fort couplage qu'elle procure entre le greffon et le nanotube. La majorité des groupes fonctionnels testés à ce jour se lient de façon monovalente à la paroi du nanotube, c'est-à-dire par la formation d'un seul lien covalent, tel qu'illustré à la Figure 6.1a. Ce type de liaison entraîne cependant un changement d'hybridation de l'atome hôte de sp^2 à sp^3 , qui altère fortement les propriétés électroniques du nanotube (voir Chapitre 5). Cet inconvénient majeur a jusqu'à maintenant limité la possibilité de combiner simultanément les avantages de la fonctionnalisation covalente avec les remarquables propriétés électroniques des nanotubes, telles que leur conductivité électrique. Cette combinaison serait fortement désirable pour améliorer la séparation et l'assemblage des dispositifs électroniques à base de nanotubes, ou encore pour concevoir des dispositifs fonctionnels comme des nanocapteurs, tout en préservant leurs performances électriques.

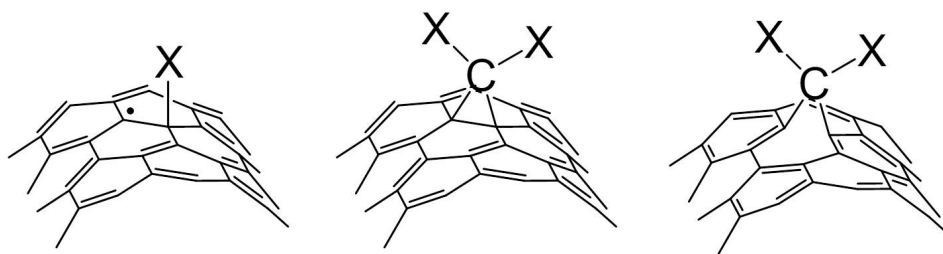


Figure 6.1 – Représentation de la liaison d'un groupe fonctionnel avec la paroi d'un nanotube pour le cas d'une liaison (a) monovalente, (b) divalente en configuration fermée, et (c) divalente en configuration ouverte.

Plusieurs travaux théoriques prédisent cependant que l'addition de groupes fonctionnels divalents devrait préserver la conductance électrique des nanotubes, à tout le moins pour les espèces métalliques [104, 165, 166, 205]. L'addition covalente se produit par la liaison du groupe fonctionnel avec deux atomes adjacents sur la paroi du nanotube. Les deux atomes hôtes se retrouvent alors en hybridation quasi- sp^3 en étant liés à leurs trois voisins en plus du groupe fonctionnel ; c'est la configuration dite « fermée » illustrée à la Figure 6.1b. La structure peut également relaxer dans une configuration dite « ouverte », illustrée à la Figure 6.1c, où le lien entre les deux carbones hôtes est rompu ce qui permet de maintenir leur caractère sp^2 . La configuration ouverte est généralement considérée comme la plus stable [104, 205–212] et devrait prévenir l'altération des propriétés électroniques du nanotube.

Du côté expérimental, on ne retrouve qu'une seule étude sur l'effet de la fonctionnalisation divalente [213]. Ces travaux concluent que l'addition d'espèces dichlorocarbènes préserve la conductivité des nanotubes métalliques, mais altère significativement celle des semi-conducteurs. Cependant, l'étude ne présente des résultats que sur deux nanotubes individuels (un métallique et un semi-conducteur), ce qui l'expose aux variabilités inhérentes aux échantillons de nanotubes, et sur un réseau de nanotubes, dans lequel la conduction est limitée par les jonctions tube-tube plutôt que par la conductance des nanotubes. Une étude plus systématique est requise pour pouvoir conclure sans ambiguïté quant à l'effet de la fonctionnalisation divalente sur la conductance des nanotubes de carbone.

6.2 Expérience

Le but de cette expérience est de caractériser l'effet de la fonctionnalisation divalente sur la conductance électrique des nanotubes de carbone monoparois, autant pour les espèces métalliques que semi-conductrices. Deux groupes fonctionnels divalents différents, soient les méthylènes ($>\text{CH}_2$) et les dichlorométhylènes ($>\text{CCl}_2$), sont greffés à des nanotubes monoparois générés par ablation laser [172]. Étant donné que les deux réactions de fonctionnalisation ne peuvent être réalisées directement sur des dispositifs, les nanotubes sont d'abord fonctionnalisés en solution puis assemblés individuellement en configuration transistor. Les dispositifs sont fabriqués sur un substrat de $\text{Si } n^{++}/\text{SiO}_2$ 100 nm avec un dépôt d'électrodes de Ti (0.5 nm) + Pd (25 nm) séparées de 1 à 3 μm . Plus de détails sur la fabrication des dispositifs et les réactions de fonctionnalisation sont disponibles au Chapitre 3. Les dispositifs sont caractérisés électriquement en conditions ambiantes. Seules les deux dernières étapes du protocole p-f-d sont appliquées, c'est-à-dire la mesure des caractéristiques électriques dans l'état fonctionnalisé puis défonctionnalisé via par un recuit thermique sous vide à 500° pendant 45 min. Afin de séparer l'effet du recuit des dispositifs de l'effet du retrait des groupes fonctionnels, le même protocole est appliqué à un ensemble de nanotubes non-fonctionnalisés. Les mesures sont répétées sur un large échantillonnage de nanotubes afin de s'affranchir des possibles variabilités d'un nanotube à l'autre.

6.2.1 Évidence de fonctionnalisation

Sachant qu'on s'attend à observer une préservation de la conductance des nanotubes suite à la fonctionnalisation, il est important de s'assurer de la liaison des groupes fonctionnels avec la paroi des nanotubes. En premier lieu, on effectue des mesures de spectroscopie Raman en résonance, dans lesquels le ratio entre la bande D et la bande G est relié à la quantité de défauts dans la paroi du nanotube et est typiquement utilisé comme indicateur de la présence de groupes fonctionnels. La Figure 6.2 montre le spectre d'un ensemble de nanotubes de carbone fonctionnalisés avec les groupes méthylènes au panneau (a) et dichlorométhylène aux panneaux (b) et (c), accompagnés du spectre pour les nanotubes purs en noir. Deux longueurs d'onde sont utilisées, soit 633 et 514 nm : compte tenu du diamètre moyen de la source de

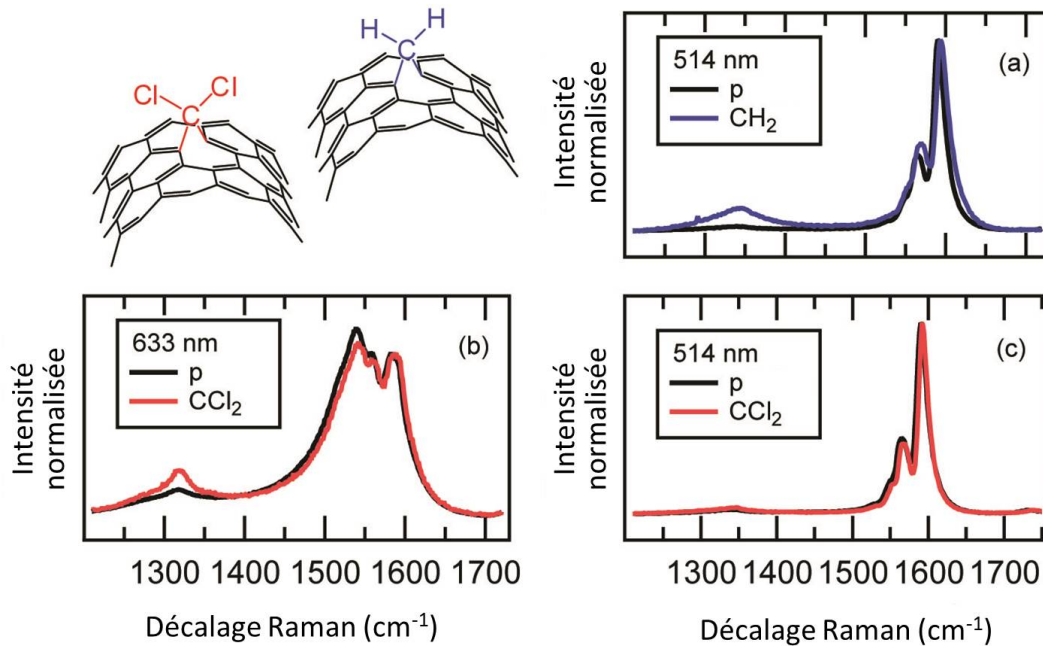


Figure 6.2 – Spectres Raman montrant les bandes D et G de nanotubes fonctionnalisés aux méthylènes (a) et aux dichlorométhylènes (b-c). Les spectres des panneaux a et c sont acquis avec une longueur d’onde de 514 nm et ceux du panneau b avec une longueur d’onde de 633 nm. Sur chaque panneau, le spectre noir est la référence pour les nanotubes purs. Adapté suite à la publication dans [214].

nanotubes monoparois, la première entre en résonance principalement avec les métalliques et la seconde avec les petits métalliques et les gros semi-conducteurs. Chaque spectre montre le mode D situé entre 1300 et 1350 cm^{-1} , ainsi que les modes G entre 1500 et 1600 cm^{-1} . L’intensité des spectres est normalisée par la hauteur de la composante G^+ à 1590 cm^{-1} . Le spectre (a) montre clairement une augmentation de l’intensité de la bande D relativement à la bande G suite à la fonctionnalisation, ce qui confirme la liaison des groupes méthylènes aux nanotubes. Pour les dichlorométhylènes, le spectre (c) montre une tendance similaire, quoique de plus faible intensité, tandis que le spectre (b) montre une claire augmentation du ratio D/G. Cela indique que les dichlorométhylènes sont également liés à la paroi des nanotubes, et possiblement plus fortement chez les espèces métalliques.

La liaison des groupes dichlorométhylènes est également examinée par spectroscopie de photoémission de rayons X (XPS). Cette technique n’étant pas sensible aux atomes d’hydro-

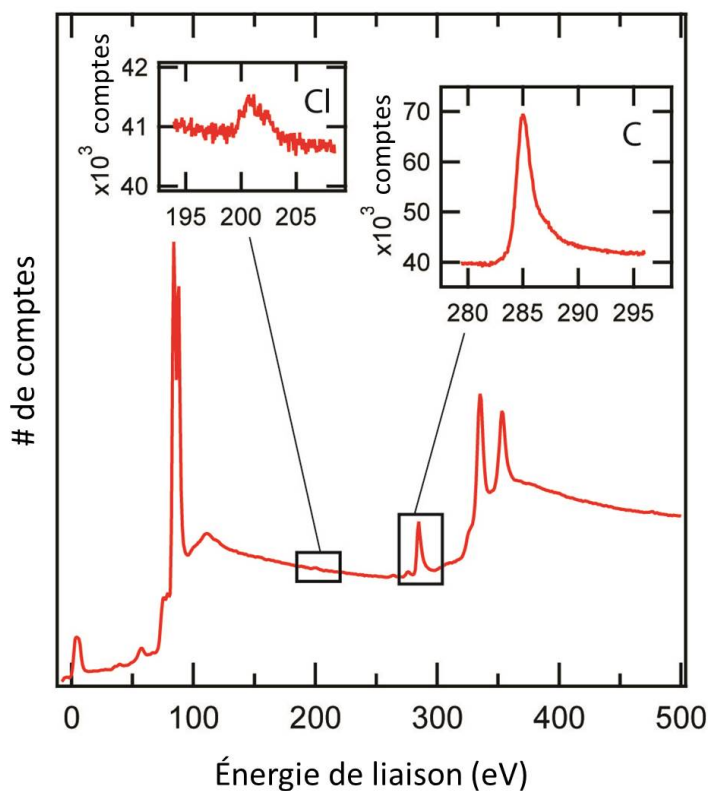


Figure 6.3 – Spectre XPS de nanotubes monoparois fonctionnalisés par des groupes dichlorométhylènes. Encadrés : Pics associés à la présence de carbone (C) et de chlore (Cl). Adapté suite à la publication dans [214].

gène, cette analyse ne peut être effectuée pour les groupes méthylènes, car ils ne comportent pas d'espèce atomique spécifiquement identifiable. La Figure 6.3 présente le spectre XPS de nanotubes fonctionnalisés aux dichlorométhylènes, dont les pics associés au carbone et au chlore sont identifiés dans les encadrés. La présence de chlore dans la structure confirme la liaison des groupes $>CCl_2$ aux nanotubes. L'analyse quantitative des deux pics indique une fraction d'environ 1% d'atomes de chlore dans la structure. Étant donné que chaque greffon comporte deux atomes de chlore et est lié à deux carbones sur la paroi du nanotube, cela signifie qu'environ 1% des carbones du nanotube sont liés à un greffon, c'est-à-dire un greffon à chaque 7.5 Å le long du nanotube. Cette densité de groupes fonctionnels est élevée : dans le cas de groupes monovalents, une telle densité cause typiquement une altération majeure des propriétés électroniques des nanotubes.

6.2.2 Absence d'altération de la conductance électrique

L'effet de la fonctionnalisation divalente sur la caractéristique de transfert des nanotubes est illustré à la Figure 6.4, où l'on reconnaît la réponse des nanotubes métalliques en haut et des semi-conducteurs en dessous. La courbe pleine représente la caractéristique du nanotube fonctionnalisé, et la courbe pointillée, l'état défonctionnalisé après recuit thermique. Pour distinguer l'effet de la fonctionnalisation de l'effet du recuit lui-même, on considère d'abord les nanotubes non-fonctionnalisés, dont la réponse typique est présentée dans le panneau (a) à gauche. Le recuit thermique cause une légère augmentation de la conductance attribuable à l'amélioration de la résistance de contact entre le nanotube et les électrodes métalliques. La réponse des nanotubes fonctionnalisés est présentée dans les panneaux (b) et (c), respectivement pour les groupes $>CH_2$ et $>CCl_2$. Le comportement des dispositifs fonctionnalisés est remarquablement similaire aux nanotubes purs : une faible augmentation du courant est observée après le recuit thermique, précédemment attribuée au recuit lui-même. Ces mesures indiquent que l'addition des groupes divalents n'a pas d'effet significatif sur la conductance des nanotubes monoparois. Ce résultat vaut pour les deux groupes fonctionnels de même que pour les espèces métalliques et semi-conductrices. Au contraire, la fonctionnalisation monovalente cause typiquement une perte de conductance significative, d'un ordre de grandeur ou plus.

Pour conclure sans ambiguïté quant à l'effet de la fonctionnalisation divalente sur la conductance des nanotubes, les mesures ont été répétées sur un grand nombre de nanotubes, soit 91 purs, 105 $>CH_2$ et 89 $>CCl_2$, de manière à s'affranchir des variations dues aux inhomogénéités dans la réactivité des nanotubes. Pour chaque nanotube, le ratio G_d/G_f est calculé, défini similairement au chapitre précédent comme le ratio I_d/I_f à $V_{DS}=1$ V et $V_G=-20$ V. La Figure 6.5 montre la distribution de ce ratio pour les espèces pures et fonctionnalisées. Aux fins de comparaison, la distribution associée aux nanotubes fonctionnalisés par les groupes monovalents 4-bromophényle- au chapitre précédent est ajoutée. Dans ce dernier cas, il faut rappeler que la fonctionnalisation a été réalisée directement sur les dispositifs dont les contacts avaient été précédemment recuits. Toutes les distributions présentent un profil gaussien sur une échelle logarithmique. Des fonctions log-normales sont ajustées sur chacune de manière à ex-

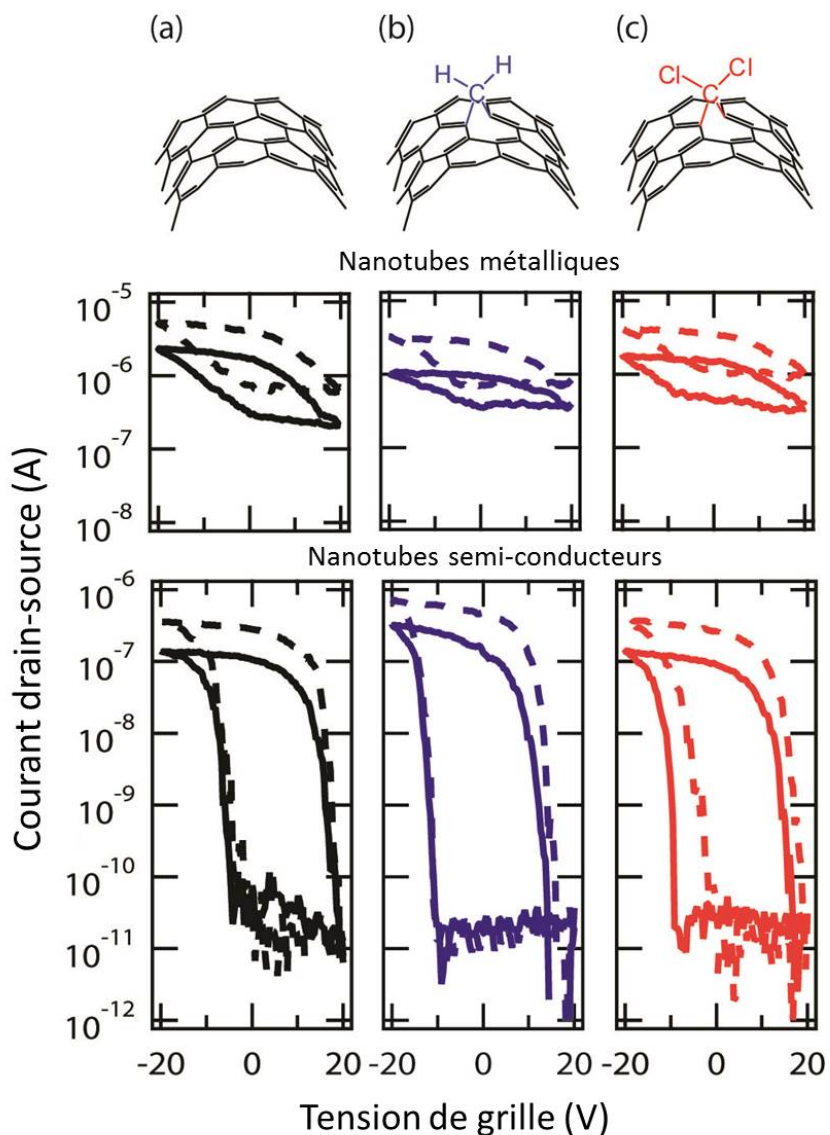


Figure 6.4 – Caractéristiques de transfert typiques de nanotubes individuels pour le cas (a) non-fonctionnalisé, (b) fonctionnalisé au $>\text{CH}_2$, (c) fonctionnalisé au $>\text{CCl}_2$, pour une tension drain-source de 1 V. La ligne pleine est la réponse avant recuit (état fonctionnalisé) et la ligne pointillée après recuit (état défonctionnalisé). Les courbes du haut représentent un nanotube métallique et celles du bas un nanotube semi-conducteur. Adapté suite à la publication dans [214].

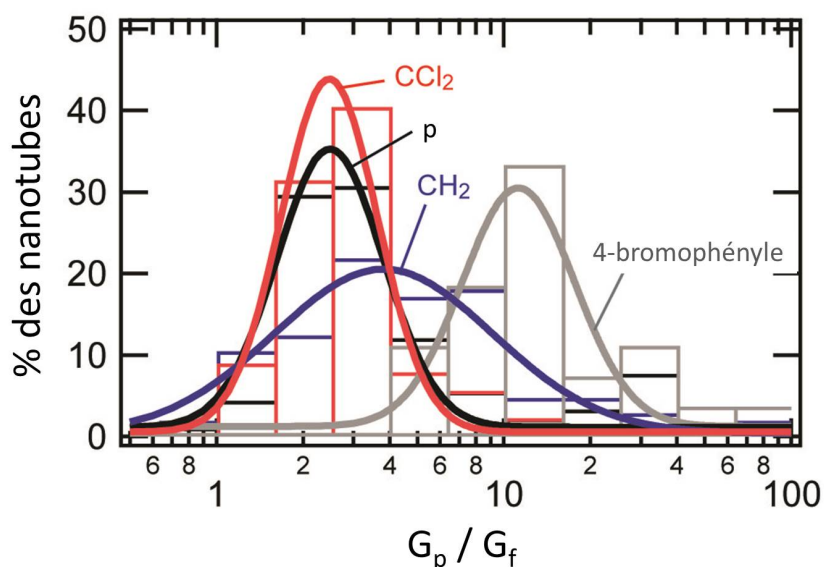


Figure 6.5 – Distributions du ratio G_d/G_f pour 91 nanotubes monoparois non-fonctionnalisés (noir), 105 fonctionnalisés au $>CH_2$ (bleu), 89 fonctionnalisés au $>CCl_2$ (rouge) et 27 fonctionnalisés au 4-bromophényle- (gris). Un ajustement log-normal (ligne) est superposé aux données expérimentales (histogrammes). Adapté suite à la publication dans [214].

Tableau 6.I – Paramètres extraits des distributions statistiques du ratio G_d/G_f pour des nanotubes monoparois purs et fonctionnalisés par différentes espèces monovalentes et divalentes : N est le nombre de nanotubes, μ et σ sont la moyenne géométrique et la déviation standard de l’ajustement log-normal sur les distributions expérimentales. La dernière colonne donne le résultat d’un test-T unilatéral pour $\mu_i > \mu_{pur}$ avec niveau de confiance de 95%.

	N	Ratio G_d/G_f		test-T
		μ	σ	
Pur	91	2.7	± 1.8	N/A
$>CCl_2$	105	2.6	± 1.7	Faux
$>CH_2$	89	4.0	± 3.2	Faux
4-bromophényle-	27	11.2	± 1.8	Vrai

traire la moyenne géométrique μ et la déviation standard σ , données à la Table 6.I. Un test-T unilatéral avec un degré de confiance de 95% est effectué pour comparer chaque distribution à celle des nanotubes purs (hypothèse : $\mu_i > \mu_{pur}$). Seuls les nanotubes fonctionnalisés aux 4-bromophényle- présentent une différence significative avec les nanotubes purs, telle que reportée dans le Tableau 6.I.

La comparaison des données pour les nanotubes non-fonctionnalisés et fonctionnalisés au $>CCl_2$ révèle deux distributions essentiellement identiques, autant en ce qui a trait aux paramètres ajustés qu'au test statistique. Cette fonctionnalisation n'a donc aucun impact significatif sur le comportement électrique des dispositifs, et les nanotubes fonctionnalisés performant électriquement aussi bien que les nanotubes purs. La largeur des deux distributions s'explique par la variabilité inhérente en diamètres et en résistance de contact dans la population de nanotubes. Dans le cas de la fonctionnalisation au $>CH_2$, le test-T ne rapporte aucune perte significative de courant par rapport aux nanotubes purs. On constate par contre que la distribution est plus large et légèrement décalée vers le haut. L'élargissement, qui est par ailleurs similaire pour les espèces métalliques et semi-conductrices, indique une variabilité dans le comportement des dispositifs : dans la plupart des cas, la fonctionnalisation n'a aucun effet sur le transport, mais quelques dispositifs ressentent une certaine diminution de conductance. Ce comportement pourrait être expliqué soit par une inhomogénéité soit dans la densité ou dans la structure de la liaison des groupes fonctionnels. La densité des groupes $>CH_2$ n'est pas déterminée en raison de l'impossibilité de le caractériser par XPS. Cependant, on sait que la densité des groupes $>CCl_2$ est considérablement élevée (1/100 carbones) et ne présente pas ce type de variabilité dans la perte de conductance. L'élargissement observé est plus probablement dû à la nature du groupe $>CH_2$: sa liaison chimique dans certaines orientations ou avec certaines chiralités nanotubes pourrait être plus favorable en configuration fermée, induisant ainsi des défauts sp^3 dans la structure et par conséquent une perte de conductance. Cela étant dit, cette perte de conductance due aux groupes $>CH_2$, lorsqu'elle se manifeste, reste modérée avec une amplitude majoritairement inférieure à un ordre de grandeur. En comparaison, l'effet du groupe fonctionnel monovalent 4-bromophényle- mène à une perte de conductance d'un ordre de grandeur ou plus, qui est définitivement plus élevée que celle observée pour les nanotubes purs, tel qu'indiqué par le test-T et l'absence de recoupement dans les paramètres

de l'ajustement. Rappelons également que la procédure était différente lors du greffage des espèces 4-bromophényle-, car les dispositifs avaient déjà subi un recuit avant la fonctionnalisation. Cette différence renforce en fait la conclusion de cette étude : sans ce recuit supplémentaire, les ratios G_d/G_f auraient été plus élevés encore, et donc d'autant plus éloignés du comportement des nanotubes purs. Le comportement des nanotubes fonctionnalisés avec les groupes monovalents est donc clairement distinct de celui des nanotubes fonctionnalisés par les groupes divalents.

6.3 Conclusions

Ces travaux démontrent clairement que l'addition covalente de groupes méthylènes préserve la conductance des nanotubes de carbone monoparois, et ce autant pour les espèces métalliques que semi-conductrices. En utilisant des mesures électriques acquises sur un large échantillon de nanotubes individuels, on montre qu'aucun changement significatif n'est mesuré dans la conductance électrique dû à l'addition des groupes fonctionnels. Ce résultat est cohérent avec les prédictions théoriques, et souligne l'importance de la valence du greffon dans son effet sur les propriétés électroniques du nanotube. La chimie à base de carbènes ou d'autres groupes divalents se révèle une voie prometteuse pour ajouter des fonctionnalités aux nanotubes tout en conservant leur performance électrique, ce qui ouvre la voie à l'amélioration des procédés de manipulation et d'assemblage des dispositifs. La préservation de la conductance des nanotubes semi-conducteurs fonctionnalisés est un résultat particulièrement intéressant, car cette structure est idéale pour la conception de nanocapteurs : on y retrouve un excellent canal conducteur et une interface dont la sensibilité peut être contrôlée, le tout relié par des liens covalents stables. La chimie divalente laisse donc entrevoir la conception et l'assemblage de dispositifs électroniques fonctionnels novateurs.

CHAPITRE 7

FONCTIONNALISATION MONOVALENTE DES NANOTUBES BIPAROIS

La fonctionnalisation monovalente des nanotubes de carbone biparois est étudiée par l'addition de groupes 4-bromophényle- via une réaction au sel de diazonium. En raison de la géométrie coaxiale des nanotubes biparois, les groupes fonctionnels se lient sélectivement à la paroi externe dont ils altèrent les propriétés optiques et électriques, alors que celles de la paroi interne sont préservées. Le caractère métallique ou semi-conducteur des deux parois peut être identifié par des mesures électriques avant et après fonctionnalisation. La fonctionnalisation monovalente s'avère être une voie efficace pour sonder sélectivement les parois des nanotubes biparois et en mesurer les propriétés électroniques. Ces résultats ouvrent la voie à des dispositifs électroniques novateurs basés sur les nanotubes biparois fonctionnalisés, dans lesquels la paroi interne forme un excellent canal conducteur et la paroi externe sert de support aux greffons qui contrôlent l'interaction avec l'environnement.

7.1 Nanotubes biparois

Les nanotubes de carbone biparois sont composés de l'assemblage coaxial de deux parois, chacune étant analogue à un nanotube monoparoi tel que décrit dans les chapitres précédents. La Figure 7.1a illustre la structure atomique ainsi formée. À l'instar des espèces monoparois, les nanotubes biparois présentent de remarquables propriétés physiques, notamment une dimensionnalité quasi-1D et une conductivité électrique exceptionnelle [215]. En même temps, ils incarnent la forme la plus simple des nanotubes multiparois, ce qui en fait l'objet idéal pour étudier des phénomènes tels que les couplages interparois [81, 216, 217], la répartition du courant électrique entre les parois [81, 111, 121, 218, 219], ou encore les processus de transfert de charge ou d'énergie entre les parois [220, 221].

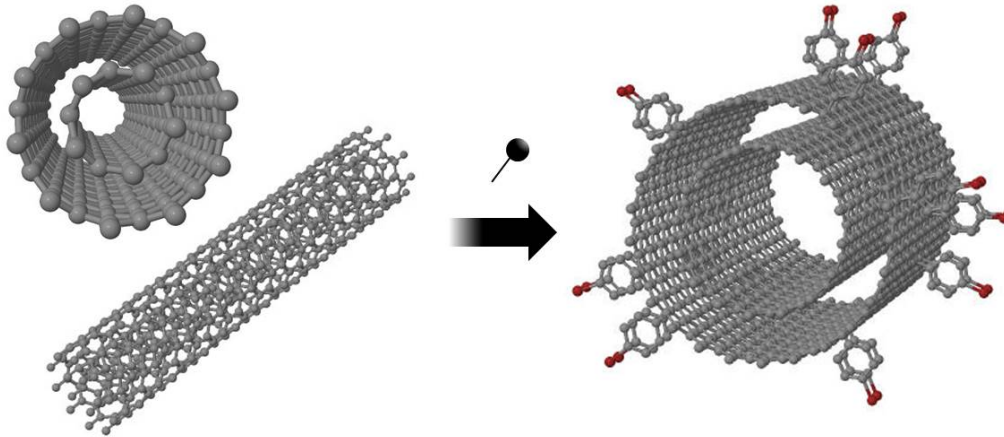


Figure 7.1 – (a) Illustration de la structure d'un nanotube biparoi montrant ses deux parois coaxiales. (b) Illustration de l'effet attendu de la fonctionnalisation, soit la liaison des groupes fonctionnels avec la paroi externe, laissant la paroi interne intacte.

Cependant, on constate rapidement que la présence de deux parois complexifie grandement la caractérisation de l'objet. Alors qu'un nanotube monoparoi peut facilement être identifié comme métallique ou semi-conducteur par l'acquisition d'une simple caractéristique de transfert, les nanotubes biparois se déclinent en quatre combinaisons de type électrique, soit S@S, S@M, M@S et M@M, où la première lettre désigne par convention le type électrique de la paroi interne et la seconde celle de l'externe. La réponse électrique de ces nanotubes est composée d'un mélange indistinct des contributions des deux parois, ce qui fait que la nature électrique des parois est à toutes fins pratiques impossible à identifier par les mesures de transport habituelles. Or, pour pouvoir étudier systématiquement les phénomènes d'interaction entre les parois, il faut être capable a) d'identifier les propriétés électriques des deux parois et b) de sonder chaque paroi de façon indépendante, deux mesures qui s'avèrent difficiles à réaliser compte tenu de la similarité structurale et de la proximité des deux parois.

Les deux plus puissantes techniques de caractérisation des nanotubes biparois à ce jour sont la microscopie électronique à transmission (TEM) et la spectroscopie Raman en résonance, qui permettent toutes deux l'identification des indices chiraux de chacune des parois. L'identification par TEM se base sur l'analyse du patron de diffraction des électrons [222, 223] ou l'imagerie à très haute résolution [224]. Cependant, l'exposition au faisceau d'électrons est reconnue pour endommager la structure du nanotube, et la conception des échantillons pour

la spectroscopie à transmission est difficile à combiner avec des mesures électriques sur substrat [225, 226]. La caractérisation par TEM ne permet pas non plus de sonder sélectivement les parois ; l'acquisition se fait indistinctement sur le biparoi entier. La spectroscopie Raman permet quant à elle à la fois l'identification et la sonde sélective des deux parois, grâce à la condition de résonance propre à chaque paroi [227, 228]. Il faut par contre opérer un laser accordable ou un grand nombre de lignes laser pour pouvoir ainsi caractériser une variété de nanotubes, ce qui n'est pas à la portée de tous les laboratoires. Enfin, mentionnons également la technique de séparation par ultracentrifugation, qui permet de trier les nanotubes biparois en fonction du type électrique de la paroi externe, mais qui laisse toutefois un mélange de propriétés au niveau de la paroi interne [229]. En fin de compte, aucune de ces approches n'est particulièrement adaptée pour étudier de façon systématique les propriétés électriques des parois des nanotubes biparois.

La géométrie coaxiale des nanotubes biparois permet d'envisager une approche originale pour étudier leurs propriétés électriques. Comme la paroi externe est exposée à l'environnement alors que la paroi interne en est naturellement protégée [230], on peut s'attendre à ce que l'exposition à une réaction de fonctionnalisation n'affecte que la paroi externe, tel qu'illustré à la Figure 7.1b. Les récentes études sur la fluorination et l'oxydation des nanotubes biparois supportent cette hypothèse [231–233]. Or, compte tenu de l'effet destructeur de la fonctionnalisation monovalente sur les propriétés électroniques des nanotubes (voir Chapitre 5), il devrait être possible de mesurer sélectivement les propriétés électriques des parois d'un nanotube biparoi.

7.2 Expérience

Cette expérience vise à caractériser l'effet de la fonctionnalisation monovalente sur les propriétés électroniques des nanotubes de carbone biparois. Pour ce faire, on utilise des nanotubes biparois générés par dépôt chimique en phase vapeur [173], assemblés soit en film mince ou individuellement en configuration transistor. Comme précédemment, les dispositifs sont fabriqués sur un substrat de $\text{Si } n^{++}/\text{SiO}_2$ 100 nm et avec des électrodes de Ti et Pd (0.5 nm + 25 nm) séparées de 1 à 3 μm . Des mesures optiques et électriques sont réalisées selon un protocole p-f-d : les propriétés des nanotubes sont mesurées avant et après fonctionnalisation ainsi qu'après défonctionnalisation. La fonctionnalisation est la même qu'au Chapitre 5, soit l'addition de groupes monovalents 4-bromophényle- greffés par une réaction au sel de diazonium, choisie en raison de la forte altération des propriétés électroniques qu'elle induit. La défonctionnalisation est réalisée par un recuit sous vide des nanotubes à 500° pendant 45 min et les mesures électriques sont réalisées en conditions ambiantes.

7.2.1 Sélectivité pour la paroi externe

Tel que mentionné plus haut, la géométrie coaxiale du nanotube biparoi suggère que la fonctionnalisation ne devrait se produire que sur la paroi externe, laissant intacte la paroi interne. Il est cependant concevable que la paroi interne puisse être attaquée via l'insertion de greffons à l'intérieur de celle-ci ou entre les deux parois. Bien que cette possibilité soit peu probable compte tenu de l'étroitesse des dimensions en jeu, il demeure pertinent de valider l'hypothèse de la sélectivité de la fonctionnalisation pour la paroi externe.

Considérons d'abord un ensemble de nanotubes biparois assemblés sous forme d'une couche mince. Le spectre d'absorption typique d'un tel film dans le proche infrarouge est illustré par la courbe bleue à la Figure 7.2. Le large pic autour de 2000 nm correspond à l'absorption par la première transition excitonique des parois externes [233]. La série de pics étroits situés entre 1000 et 1750 nm est principalement associée à la première transition excitonique des parois internes, mais comporte également des contributions mineures de la seconde transition des parois externes et de la première transition des nanotubes monoparois résiduels [233]. Ces dernières contributions sont considérées comme mineures, d'abord parce que l'intensité de la

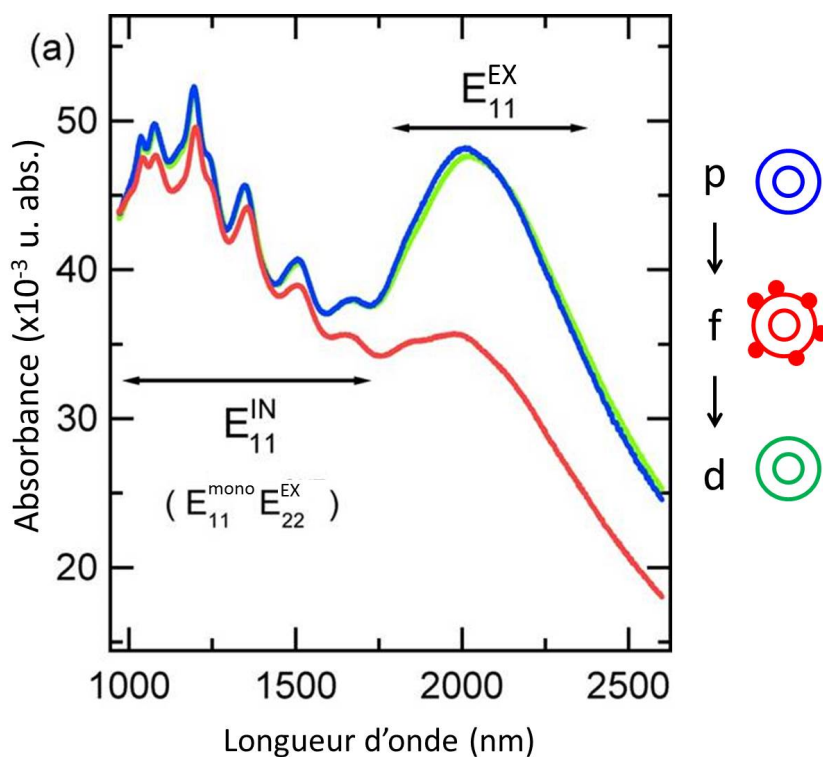


Figure 7.2 – Spectre d'absorption d'un film mince de nanotubes biparois dans les états pur (bleu), fonctionnalisé (rouge) et défonctionnalisé (vert). Les bandes observées sont assignées soit à la première transition optique des parois externes (E_{11}^{EX}) ou à celle des parois internes (E_{11}^{IN}). Des contributions mineures associées de la première transition optique des nanotubes monoparois résiduels (E_{11}^{mono}) et de la seconde transition optique des parois externes des nanotubes biparois (E_{22}^{EX}) sont également indiquées. Adapté suite à la publication dans [234].

seconde transition est toujours significativement plus faible que celle de la première, et ensuite parce que les nanotubes monoparois résiduels sont en faible concentration ($\sim 18\%$) dans le film [173]. L'effet de la fonctionnalisation monovalente sur les propriétés d'absorption est visible dans la courbe rouge : l'intensité du pic associé aux parois externes diminue fortement, alors que le reste du spectre est peu affecté. La perte de réponse optique étant reconnue comme un effet de la liaison des groupes monovalents au réseau atomique d'un nanotube de carbone (voir Chapitre 5), ces mesures indiquent que les groupes fonctionnels se lient préférentiellement à la paroi externe du nanotube biparoi. Notons enfin que la courbe verte correspondant au spectre d'absorption après défonctionnalisation est parfaitement superposée au spectre initial, ce qui indique une excellente réversibilité de la fonctionnalisation.

La même tendance peut être observée dans le cas des nanotubes biparois individuels. Le spectre Raman d'un de ces nanotubes dans les états pur (bleu), fonctionnalisé (rouge) et défonctionnalisé (vert) est présenté à la Figure 7.3. Dans le cas particulier de ce nanotube, la longueur d'onde d'excitation de 633 nm entre en résonance avec les deux parois, ce qui fait que le spectre contient la réponse Raman des deux parois. Les pics situés dans la région entre 100 et 300 cm^{-1} sont associés au mode de respiration radiale (RBM) des nanotubes, dont la fréquence est inversement reliée au diamètre du nanotube [183, 235]. Le spectre montre les pics RBM des parois interne (210 cm^{-1}) et externe (145 cm^{-1}), ainsi qu'un mode associé au substrat de SiO_2 , utilisé à des fins de calibration (300 cm^{-1}). Après fonctionnalisation, le mode RBM de la paroi externe disparaît, puis est restauré suite à la défonctionnalisation. Lors de ces étapes, le mode RBM de la paroi interne demeure non affecté, si ce n'est d'un léger décalage vers le bleu dans l'état fonctionnalisé interprétable comme un durcissement du mode. Dans la gamme des 1500 à 1600 cm^{-1} on retrouve la bande G associée à un mode optique tangentiel dans le plan de la paroi. Le spectre du nanotube pur révèle quatre pics attribués aux composantes G^+ et G^- de chaque paroi [93, 227, 235]. On sait que la fréquence de la bande G^- diminue pour les petits diamètres et que son profil est caractéristique de la nature métallique ou semi-conductrice du nanotube [93]. Le large pic à 1540 cm^{-1} est attribué à une paroi métallique de petit diamètre, et le pic étroit à 1575 cm^{-1} à une paroi semi-conductrice de grand diamètre. Après la fonctionnalisation, les deux pics associés à la paroi externe disparaissent, puis réapparaissent presque complètement suite à la défonctionnalisation.

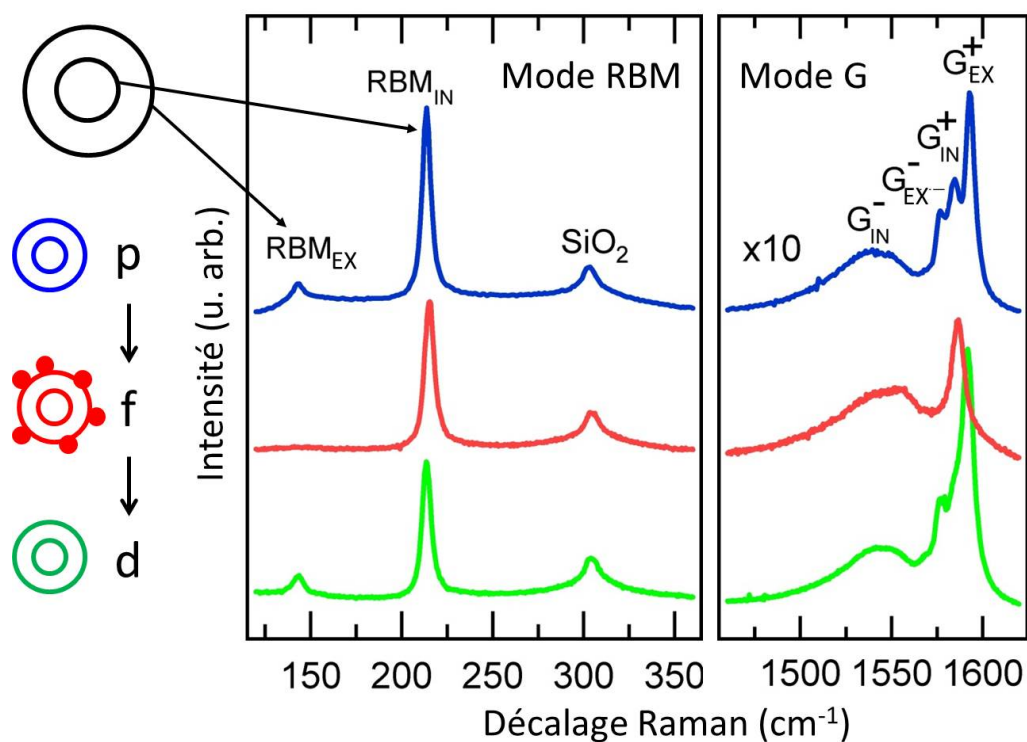


Figure 7.3 – Spectre Raman d’un nanotube biparoï individuel dans les états pur (bleu), fonctionnalisé (rouge) et défonctionnalisé (vert), sous une longueur d’onde incidente de 633 nm. Les spectres couvrent la gamme des modes RBM et des modes G, et sont décalés verticalement pour plus de clarté. Les pics sont associés à la paroi externe (EX) ou interne (IN) du nanotube ou encore au substrat de SiO_2 . Adapté de la publication dans [234].

Toutes ces mesures sont cohérentes avec les précédentes études effectuées sur la fluorination et l'oxydation des nanotubes biparois [231–233]. Elles confirment que la fonctionnalisation monovalente attaque sélectivement la paroi externe et en altère les propriétés électroniques de façon similaire à ce qui se produit dans le cas des nanotubes monoparois. Les propriétés de la paroi interne sont quant à elles préservées, bien qu'elles puissent ressentir un changement de leur environnement physique ou diélectrique, tel que vu dans le décalage du mode RBM.

7.2.2 Transport électrique via la paroi interne

Les propriétés électriques des nanotubes biparois sont maintenant étudiées, et comparées aux résultats obtenus au Chapitre 5 pour les nanotubes monoparois. La caractéristique de sortie est mesurée sous une tension de grille de - 15 V, de manière à permettre la conduction dans les espèces métalliques et semi-conductrices. Le panneau (a) de la Figure 7.4 montre la réponse typique d'un nanotube monoparoi avant et après fonctionnalisation, respectivement aux courbes bleue et rouge. On y retrouve la chute dramatique de conductance due à la fonctionnalisation discutée au Chapitre 5. En comparaison, la même mesure avec un nanotube biparoi est présentée au panneau (b). Dans l'état pur, la réponse est comparable à celle d'un nanotube monoparoi, mais avec un courant électrique plus élevé. L'effet de la fonctionnalisation est par contre très différent : au lieu d'une suppression quasi-totale, la conductance est réduite d'environ la moitié. Le courant résiduel du nanotube biparoi après fonctionnalisation est significatif et comparable au courant transmis dans un nanotube monoparoi pur. Pour chacun des dispositifs, le ratio G_p/G_f , précédemment défini comme I_p/I_f à $V_{DS}=1$ V, est calculé et les distributions obtenues pour les nanotubes monoparois et les nanotubes biparois sont présentées respectivement aux panneaux (c) et (d) de la Figure 7.4. Rappelons que la dispersion dans les distributions est attribuée aux hétérogénéités dans la réactivité des nanotubes et la qualité des contacts électriques. La perte de conductance associée à la fonctionnalisation dans le cas des nanotubes biparois est d'un facteur entre 1 et 5, soit beaucoup plus faible que la perte d'un à deux ordres de grandeur observée chez les nanotubes monoparois.

Considérant que la fonctionnalisation diminue la conductivité par plus d'un ordre de grandeur chez les nanotubes monoparois, et qu'il a été montré que la fonctionnalisation des nanotubes biparois n'affecte que la paroi externe, alors le courant mesuré dans l'état fonctionnalisé

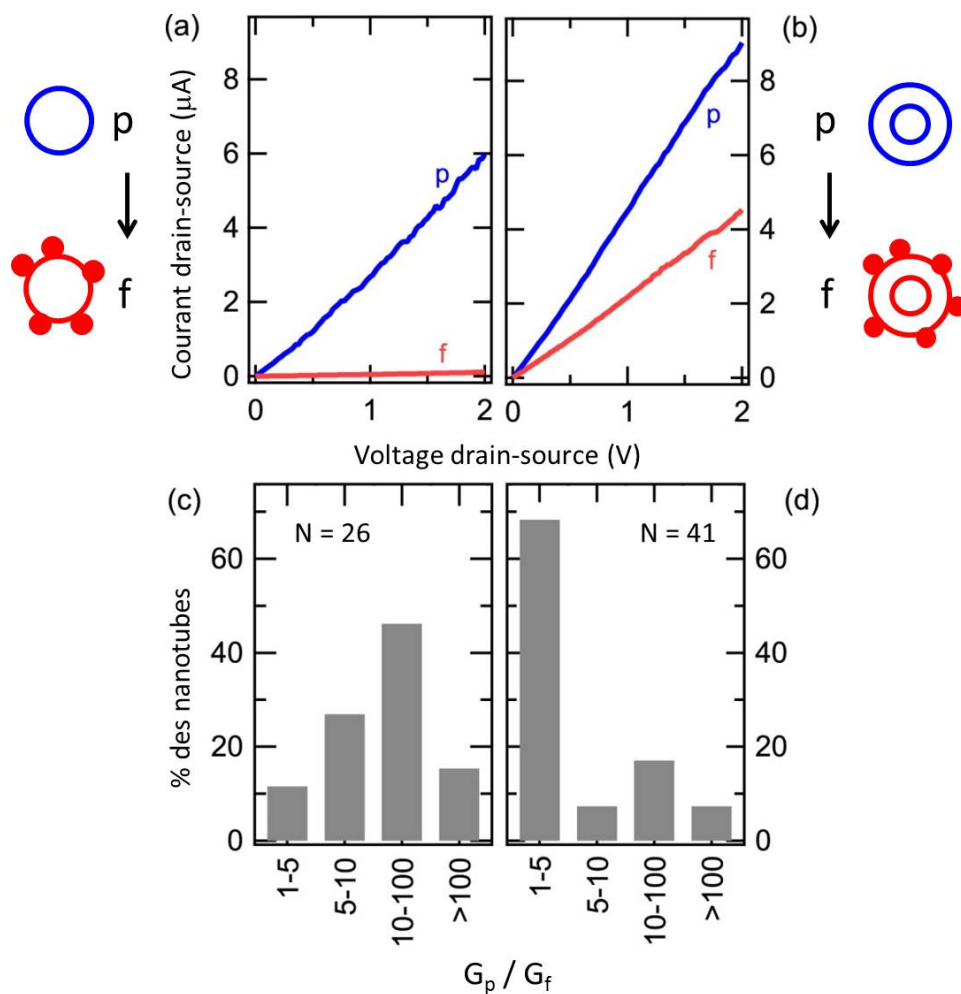


Figure 7.4 – (a) Caractéristique de sortie typique d’un nanotube monoparoi individuel dans l’état pur (bleu) et fonctionnalisé (rouge). La tension de grille est fixée à - 15 V. (b) Idem pour un nanotube biparoi. (c) Distribution du ratio G_p / G_f calculé pour 26 nanotubes monoparois. (d) Idem pour 41 nanotubes biparois. On voit que la fonctionnalisation des nanotubes biparois entraîne une perte de conductance d’un facteur 2 plutôt que d’un ordre de grandeur comme dans les nanotubes monoparois. Adapté suite à la publication dans [234].

du nanotube biparoi peut être associé avec certitude au transport via la paroi interne. Ceci démontre sans ambiguïté que la paroi interne d'un nanotube biparoi peut transporter du courant électrique, même lorsque les contacts électriques sont appliqués sur la paroi externe. Ce résultat est compatible avec une récente étude de transport dans des réseaux de nanotubes biparois oxydés [236], et supporte également l'idée que les parois internes des nanotubes multiparois transportent du courant électrique, qui fait l'objet d'une certaine ambiguïté dans la littérature [52, 97, 237, 238]. On montre également qu'un nanotube biparoi fonctionnalisé de manière monovalente conduit le courant de manière aussi efficace qu'un nanotube monoparoi à l'état pur. Ceci est un résultat important qui ouvre la voie à la fabrication de dispositifs ayant comme composant de base les nanotubes biparois fonctionnalisés. La paroi interne forme alors un excellent canal conducteur, pendant que la paroi externe fait office de gaine, électriquement inerte, mais chimiquement active via les groupes fonctionnels, de manière à faciliter l'assemblage ou la sensibilité des dispositifs.

7.2.3 Caractérisation électrique des deux parois

Pour compléter cette étude, la caractéristique de transfert des nanotubes est explorée. La Figure 7.5 montre la réponse obtenue pour différents nanotubes, dans les états pur (bleu), fonctionnalisé (rouge) et défonctionnalisé (vert), avec une faible tension drain-source de 10 mV. En comparant la caractéristique avant et après fonctionnalisation, on identifie trois signatures différentes, qui s'avèrent correspondre aux combinaisons de type électrique des deux parois du nanotube. La première signature, présentée au panneau (a), montre une forte modulation du courant, de plusieurs ordres de grandeur, à la fois dans l'état pur et fonctionnalisé. Sachant que le courant transmis dans l'état fonctionnalisé est attribuable à la paroi interne, on peut en déduire que celle-ci est semi-conductrice. Et comme l'état pur et l'état défonctionnalisé, qui contiennent la somme des contributions des deux parois, présentent eux aussi une forte modulation du courant, alors la paroi externe doit être également semi-conductrice. La première signature est donc attribuée à la combinaison S@S de deux parois semi-conductrices. La seconde signature, au panneau (b), montre également une forte modulation dans l'état fonctionnalisé, qui permet de conclure par le même raisonnement que précédemment à une paroi interne semi-conductrice. L'absence de modulation dans les états pur et défonctionnalisé in-

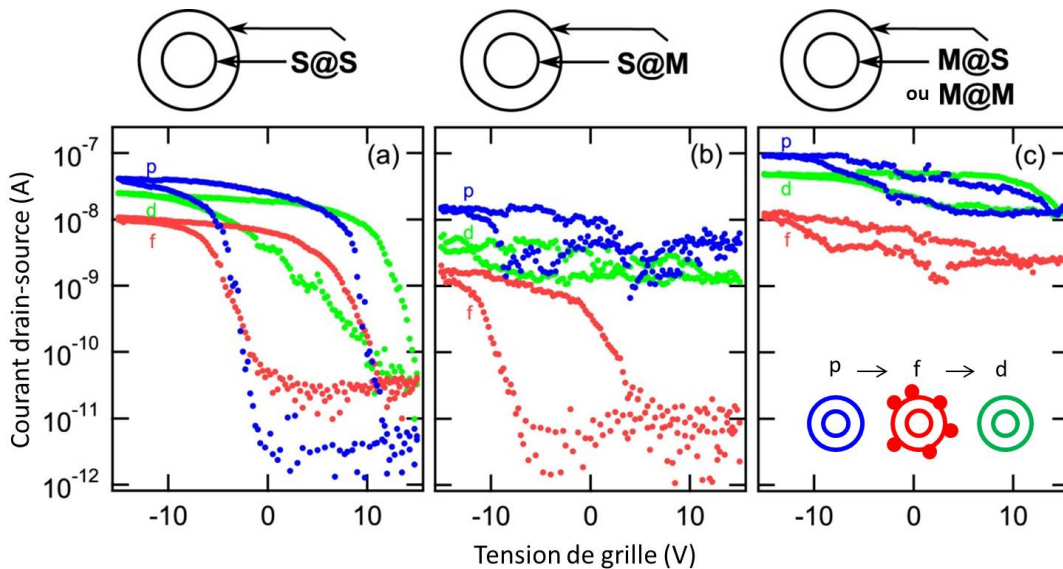


Figure 7.5 – Caractéristique de transfert de nanotubes biparois individuels dans l'état pur (bleu), fonctionnalisé (rouge) et défonctionnalisé (vert). La tension drain-source est fixée à 10 mV. Trois signatures sont distinguables et assignées aux combinaisons électriques (a) S@S, (b) S@M et (c) M@S/M@M. Adapté suite à la publication dans [234].

dique par contre que la paroi externe doit être métallique, car la contribution constante due à cette paroi masque alors la modulation due à la paroi interne dans la somme des deux parois. La seconde signature est donc attribuée à une paroi semi-conductrice à l'intérieur d'une paroi métallique, soit S@M. Cette dernière combinaison de propriétés est particulièrement intéressante, car le caractère métallique du dispositif à l'état pur peut être transformé en semi-conducteur par une simple réaction chimique, et peut également redevenir métallique suite à un recuit thermique. Enfin la troisième signature, au panneau (c), ne montre aucune modulation du courant, sans égard à la présence ou non de groupes fonctionnels. L'absence de modulation dans l'état fonctionnalisé indique sans aucun doute la présence d'une paroi interne métallique. Il n'est cependant pas possible de conclure quant au type électrique de la paroi externe, car la contribution constante de la paroi interne empêche de détecter la présence ou l'absence de modulation due à la paroi externe dans le courant total à l'état pur ou défonctionnalisé. Cette dernière signature est donc attribuable soit à une paroi métallique dans une enveloppe semi-conductrice M@S ou à une combinaison de deux parois métalliques M@M.

Afin de corroborer cette classification des différentes combinaisons électriques, les na-

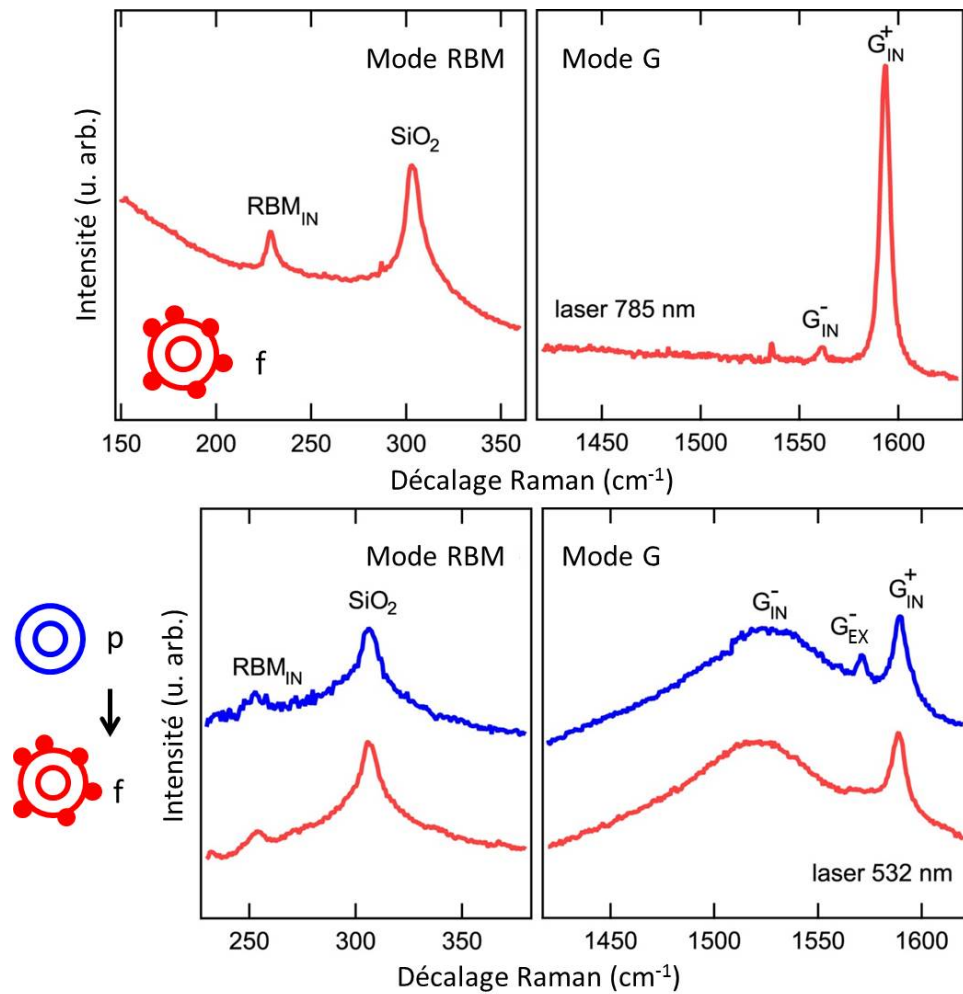


Figure 7.6 – (a) Spectre Raman d'un nanotube biparoi individuel assigné dans la catégorie S@M, dans l'état fonctionnalisé, avec une ligne laser à 785 nm. (b) Idem pour un nanotube assigné M@S/M@M, avec une ligne laser à 532 nm, dans les états pur (bleu) et fonctionnalisé (rouge). Adapté suite à la publication dans [234].

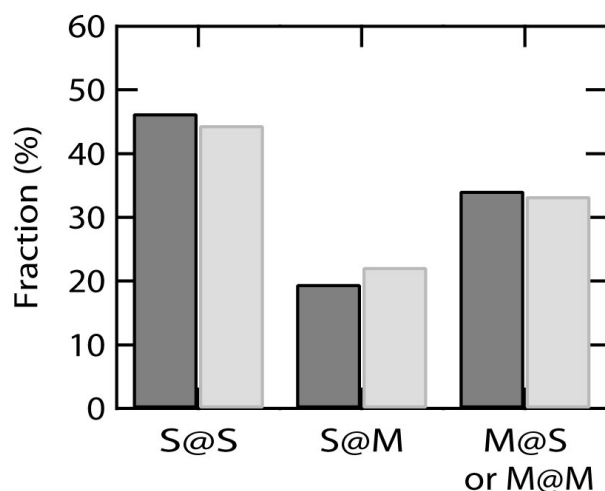


Figure 7.7 – Répartition des 41 nanotubes biparois étudiés entre les différentes combinaisons électriques, obtenue expérimentalement par la caractérisation électrique sous fonctionnalisation (en noir). En gris, la distribution théorique attendue, soit 4/9 de S@S, 2/9 de S@M et 3/9 de M@S+M@M. Adapté suite à la publication dans [234].

notubes individuels ont également été caractérisés par spectroscopie Raman, en considérant l'énergie de la résonance, ainsi que les modes RBM et G lorsque disponibles. Quatre différentes lignes laser ont été utilisées, soit 488, 532, 633 et 785 nm. En raison du critère de résonance pour la spectroscopie Raman des nanotubes, seulement un nombre limité de nanotubes, soit moins de 10, ont fourni une réponse Raman suffisante pour assigner un caractère électrique à l'une des parois ou aux deux. Les spectres ont été analysés indépendamment des mesures électriques, et dans tous les cas l'assignation par Raman a confirmé la catégorisation obtenue électriquement. La Figure 7.6 permet d'illustrer deux exemples d'analyse Raman. Le panneau (a) présente le spectre d'un nanotube assigné dans la catégorie S@M, dans l'état fonctionnalisé ce qui correspond à la réponse de la paroi interne seulement. La bande G indique un caractère semi-conducteur grâce au profil étroit de la composante G^- . On observe également un pic RBM à 230 cm^{-1} , qui correspond en utilisant l'équation 3.1 à un diamètre de $\sim 1.08 \text{ nm}$. Il convient de mentionner que cette relation s'applique aux nanotubes monoparois sur substrat de SiO_2 [183], alors que la paroi interne d'un nanotube biparois est plutôt confinée à l'intérieur de la paroi externe. Comme la fréquence du mode RBM est sensible à l'environnement [239], la relation 3.1 n'est pas exacte pour le cas des nanotubes biparois [240], et n'est utilisée ici que comme première approximation du diamètre. Cette approximation est suffisante

pour assigner le nanotube à un caractère métallique ou semi-conducteur, mais devrait être traitée avec prudence pour l'assignation à une chiralité précise. Dans le cas présent, le diamètre extrait combiné à la résonance à 785 nm dans un diagramme de Kataura confirme le caractère semi-conducteur de la paroi interne. La paroi externe doit nécessairement être métallique pour expliquer la signature électrique, mais les lignes laser disponibles ne permettent pas d'entrer en résonance avec les parois métalliques de gros diamètre. Au panneau (b) de la Figure 7.6, on a cette fois le spectre Raman d'un nanotube identifié dans la catégorie M@S/M@M, dans l'état pur (bleu) et fonctionnalisé (rouge). Dans l'état fonctionnalisé, on observe deux pics dans le mode G, dont le profil correspond à une paroi métallique. De plus, on observe un pic dans la région du mode RBM à 245 cm^{-1} , ce qui correspond à un diamètre de $\sim 0.98 \text{ nm}$ pour la paroi interne. Avec la longueur d'onde de résonance de 532 nm, le diagramme de Kataura indique également une paroi interne de type métallique. Compte tenu de la séparation habituelle entre les parois de 0.7 nm, la paroi externe devrait avoir un diamètre de $\sim 1.68 \text{ nm}$, ce qui correspond à un type semi-conducteur sur le diagramme de Kataura. La fréquence RBM attendue est de 145 cm^{-1} , hors de la résolution du spectromètre utilisé ce qui explique son absence dans le spectre à l'état pur. On peut par contre résoudre la composante G^- , dont le profil étroit est en accord avec un type semi-conducteur pour la paroi externe. L'analyse Raman donne donc un type M@S, en accord avec la classification électrique. Il en va de même pour le nanotube dont le spectre Raman est présenté à la Figure 7.3, où les analyses Raman et électrique concordent vers un type M@S. Rappelons que les longueurs d'onde disponibles ne permettent pas d'entrer en résonance avec les gros métalliques, ce qui explique pourquoi on ne présente pas d'exemple de combinaison M@M en Raman.

La mesure électrique des nanotubes biparois avant et après fonctionnalisation s'avère être un procédé efficace pour classer les espèces selon leur type électrique. Sachant qu'un échantillon brut de nanotubes contient généralement 2/3 de semi-conducteurs et 1/3 de métalliques, une combinaison aléatoire de parois donne une distribution attendue de 1/9 de M@M, 2/9 de M@S, 2/9 de S@M et 4/9 de M@M. La distribution statistique des signatures mesurées est présentée à la Figure 7.7. On voit que la distribution obtenue s'accorde bien avec celle attendue, ce qui appuie la validité de la méthode d'assignation par mesures électriques, en plus d'indiquer que la combinaison des parois semble se faire de façon aléatoire. Cette approche

de caractérisation est non destructive, car la fonctionnalisation est essentiellement réversible par un simple recuit thermique, ce qui permet de retrouver la conductivité des deux parois après avoir caractérisé sélectivement le type électrique de chacune. En effet, les courbes dans l'état défonctionnalisé à la Figure 7.5 montrent une bonne restauration du type électrique initial. Enfin, contrairement à la caractérisation par TEM ou par Raman, la méthode électrique a également l'avantage d'être simple et peu coûteuse d'utilisation, en plus d'être applicable peu importe la chiralité des parois.

7.3 Conclusions

Cette étude de la fonctionnalisation monovalente sur les nanotubes de carbone biparois a permis de montrer que les groupes fonctionnels s'attachent sélectivement sur la paroi externe et en affectent les propriétés électroniques de façon similaire à leur effet sur les nanotubes monoparois, c'est-à-dire en causant une forte suppression de la réponse optique et de la conductivité électrique. La paroi interne demeure quant à elle intacte et conserve son excellente conductivité. Cela signifie que les nanotubes biparois fonctionnalisés peuvent servir de composants de base pour fabriquer des dispositifs électroniques, dans lesquels la conduction se fait via la paroi interne alors que la paroi externe sert de support aux greffons. La généralisation à d'autres groupes fonctionnels monovalents ouvre la voie au contrôle précis de la réactivité chimique de ces dispositifs, pouvant permettre des avancées dans l'assemblage des dispositifs et dans la conception de nanocapteurs.

La fonctionnalisation monovalente permet également de déterminer le caractère électrique de chaque paroi d'un nanotube biparoi. Cette caractérisation est réalisée par de simples mesures électriques avant et après fonctionnalisation, et les groupes fonctionnels peuvent être retirés par un recuit thermique. Cette approche simple ouvre la voie à des études fondamentales sur les interactions interparois dans les nanotubes, en permettant de caractériser et de sonder sélectivement les parois.

CHAPITRE 8

TRANSPORT À HAUT VOLTAGE DANS LES NANOTUBES DE CARBONE

Les phénomènes de saturation du courant et de claquage électrique à haut voltage sont étudiés respectivement dans les nanotubes biparois et monoparois individuels. La saturation du courant est observée dans la paroi interne d'un nanotube biparoi fonctionnalisé, où l'absence de défonctionnalisation indique que la température de la paroi externe demeure inférieure à 600 K. Le courant de saturation mesuré est également plus grand dans la paroi externe que la paroi interne, et la somme des deux augmente lorsque la température diminue. On discute de l'impact de ces tendances sur le modèle habituel basé sur l'émission hors-équilibre de phonons de haute énergie dans le nanotube. Enfin, le courant de claquage mesuré sur un ensemble de nanotubes monoparois montre une large distribution dont les valeurs maximum diminuent avec l'augmentation de la concentration d'oxygène, ce qui concorde avec un mécanisme basé sur l'oxydation du nanotube.

8.1 Régimes de transport dans les nanotubes

Les nanotubes de carbone sont bien connus pour leur conductivité électrique exceptionnelle, notamment pour son transport électronique balistique sur des centaines de nanomètres [30, 99]. Les porteurs de charge sont alors transmis le long du nanotube sans subir de processus de diffusion, menant à une conductance idéale de $2G_0$, où $G_0 = 2e^2/h$ est le quantum de conductance [96]. Le transport balistique ne peut cependant être observé que dans certaines conditions, soit à basse température, basse tension appliquée et pour un nanotube suffisamment court. Pour la plupart des dispositifs opérés dans des conditions standards, le transport à basse tension est plutôt quasi-balistique : la réponse est linéaire avec la tension, mais avec une conductance inférieure à $2G_0$. La résistance additionnelle vient principalement de la résistance des contacts ainsi que de la diffusion par les phonons acoustiques (Fig. 8.1a) [107]. Comme le

couplage des porteurs de charge avec ces phonons est faible, leur libre parcours moyen reste très long, de l'ordre du micromètre [31, 107].

Pour une forte tension appliquée, la caractéristique de sortie du nanotube s'éloigne fortement de la réponse linéaire, alors que le courant augmente de moins en moins avec la tension : c'est la saturation du courant électrique [29]. Cette réponse est observable chez les nanotubes monoparois [29] et multiparois [111] de même que chez le graphène [241], et indique que la résistance électrique du matériau augmente avec la tension appliquée. On attribue généralement ce phénomène à la saturation de la vitesse de dérive des porteurs de charge due à la diffusion avec les phonons de haute énergie du nanotube, tels que les phonons optiques ou les phonons de bord de zone [107]. Tel qu'illustré aux panneaux (b) et (c) de la Figure 8.1, ces processus de diffusion ne sont permis que lorsque la tension drain-source appliquée est suffisante pour décaler les populations électroniques issues de chaque électrode par une énergie supérieure à celle des phonons impliqués, permettant alors aux porteurs de charge d'être rétrodiffusés en émettant un phonon. Le fort couplage entre ce type de phonons et les porteurs de charge crée une chute du libre parcours moyen [107], qui augmente conséquemment la résistance électrique du nanotube et provoque ainsi la saturation du courant. Ultimement, l'augmentation de la tension appliquée mène au claquage électrique du nanotube. La conductance chute alors très rapidement et irréversiblement à zéro, dû à la rupture physique de la paroi du nanotube [111].

Plusieurs aspects liés aux phénomènes de la saturation du courant et du claquage électrique demeurent source de questionnements. D'abord, les études divergent quant à la valeur attendue du courant dans le régime de saturation. Certains rapportent un courant de saturation indépendant de la température et strictement relié à l'énergie des phonons de haute énergie du nanotube, soit d'environ $25 \mu\text{A}$ [29]. Les mesures de claquage séquentiel des parois des nanotubes multiparois rapportent plutôt des valeurs plus basses variant entre 12 et $25 \mu\text{A}$ [52, 111, 242] ou qui augmentent avec le diamètre de la paroi [121]. Lorsque le nanotube est suspendu au lieu d'être déposé sur un substrat, le courant de saturation est également significativement plus bas, typiquement de moins de $10 \mu\text{A}$, et on mesure une conductance différentielle négative, c'est-à-dire que le courant diminue avec la tension appliquée [112]. L'effet du substrat est typiquement expliqué par des considérations thermiques : sa présence permet de thermaliser les phonons hors-équilibre émis par les porteurs de charge, alors qu'ils s'accumulent dans les na-

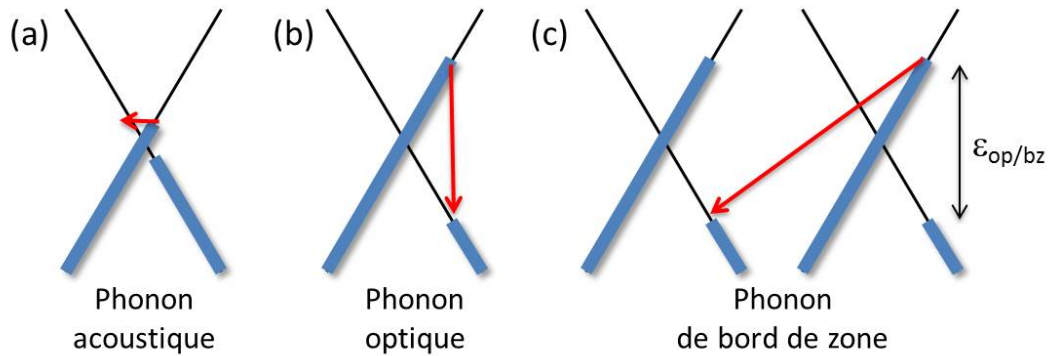


Figure 8.1 – Schéma des processus de diffusion des porteurs de charge avec les phonons (a) acoustiques, (b) optiques et (c) de bord de zone. Les deux derniers processus ne sont permis que si la tension drain-source appliquée génère une différence d'énergie des porteurs de charge plus grande ou égale à celle de ces phonons.

notubes suspendus [243], contribuant ainsi à accentuer la fréquence des processus de diffusion et à augmenter la résistance du nanotube. De récentes études montrent cependant que le transport à haut champ génère de la chaleur dans les nanotubes sur substrat [115, 116], et d'autres montrent également que la nature du substrat influence le libre parcours moyen du transport à bas voltage [103], ce qui suggère une contribution du substrat au transport plus complexe que simplement pour la thermalisation. Enfin, les précédents travaux sur le claquage des nanotubes ont montré que ce dernier a lieu à plus haut voltage et courant lorsque le nanotube est opéré sous vide plutôt qu'à l'air [111, 118, 119]. La rupture du nanotube se produit généralement à mi-longueur [31, 111, 117], où on s'attend à une température maximale du nanotube [244], et le segment endommagé est plus grand sous vide qu'à l'air [111]. Ces observations semblent indiquer que le claquage est relié à la température du nanotube et à la présence d'oxygène, ce qui suggère un mécanisme basé sur une réaction de combustion [245]. Les détails du mécanisme restent cependant à déterminer et aucun modèle ne permet à ce jour de prédire les conditions de claquage d'un nanotube. Dans ce chapitre, on présente une série d'expériences portant sur différents aspects du régime de transport à haut voltage dans les nanotubes de carbone, avec des résultats qui jettent un éclairage original sur les phénomènes de saturation du courant et de claquage électrique.

8.2 Expériences

La première série d'expériences vise à étudier le phénomène de saturation du courant dans les nanotubes de carbone. Nous avons choisi d'utiliser des nanotubes biparois [173], qui permettent d'étudier les effets liés aux parois multiples et pour lesquels le diamètre élevé de la paroi externe permet de former de bons contacts électriques avec les électrodes métalliques [135]. Des dispositifs à base de nanotubes biparois individuels ont été fabriqués et opérés selon le protocole présenté au Chapitre 3. Le nanotube est déposé sur 100 nm de SiO_2 recouvrant un substrat de Si^+ et est connecté par des électrodes formées par le dépôt de 0.5 nm de Ti puis de 25 nm de Pd. Dans le cadre de ces expériences, on mesure la caractéristique de sortie, à une tension de grille fixée à -15 V ou -20 V de manière à avoir une bonne injection autant dans les espèces métalliques que semi-conductrices. Les dispositifs sont opérés en conditions ambiantes, sauf pour les mesures en température qui sont réalisées sous vide ($P < 1 \times 10^{-6}$ Torr). Une fonctionnalisation monovalente formée de l'addition de groupes 4-bromophényles est utilisée selon la méthode p-f-d décrite aux Chapitres 3 et 7 de manière à mesurer sélectivement le courant de chaque paroi.

La seconde partie des expériences vise à étudier le claquage électrique des nanotubes de carbone. Les mesures sont effectuées sur des dispositifs identiques à ceux décrits ci-haut, mais cette fois à base de nanotubes monoparois [172] afin de mesurer un seul événement de claquage à la fois. Dans cette expérience, on mesure le courant et la tension de claquage des nanotubes en fonction de la concentration d'oxygène, variée entre les conditions dites sous vide ($P = 1 \times 10^{-7}$ Torr) et la pression partielle d'oxygène dans l'air ($P = 160$ Torr). Les mesures sont effectuées dans une station fermée et la concentration d'oxygène est stabilisée en ajustant le débit d'oxygène et la vitesse de pompage de la station. Les mesures sont effectuées sur un grand nombre de nanotubes, afin de s'affranchir des effets liés à l'hétérogénéité de la source de nanotubes et à celle de la qualité des contacts électriques.

8.2.1 Saturation dans un nanotube biparoi

La caractéristique de sortie d'un nanotube biparoi est présentée à la Figure 8.2a. On y distingue nettement la saturation du courant à mesure qu'on augmente le voltage drain-source.

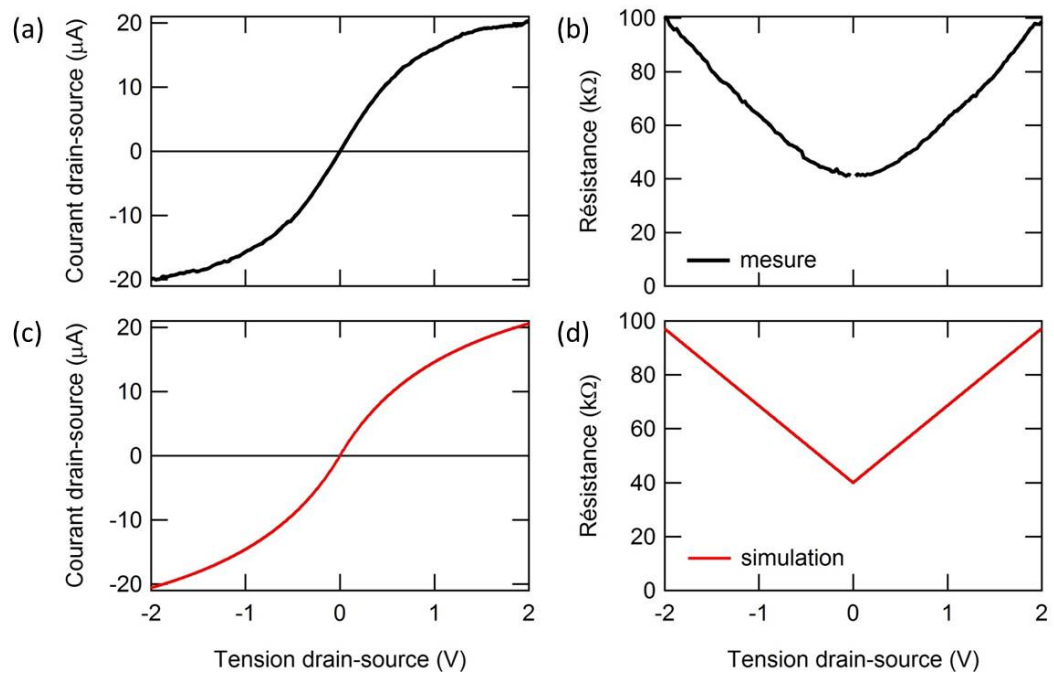


Figure 8.2 – (a) Caractéristique de sortie et (b) résistance électrique d'un nanotube biparoi individuel montrant la saturation du courant à haute tension drain-source. La résistance est calculée en prenant le ratio V_{DS}/I_{DS} à partir des données en (a). La tension de grille est fixée à -15 V. (c) Caractéristique de sortie et (d) résistance électrique d'un nanotube individuel modélisées selon l'Éq. 8.1 avec $R_0 = 40 \text{ k}\Omega$ et $I_0 = 35 \text{ }\mu\text{A}$.

La résistance du nanotube $R_{DS}=V_{DS}/I_{DS}$ calculée à partir de cette caractéristique est présentée à la Figure 8.2b, et montre un profil linéaire de part et d'autre du point de bas voltage. Cette signature peut être reproduite par un modèle à deux paramètres proposé initialement par Yao et ses collaborateurs [29], où la résistance répond à une relation de la forme

$$R_{DS} = R_0 + V_{DS}/I_0, \quad (8.1)$$

où R_0 est défini comme la résistance à bas voltage et I_0 comme le courant de saturation du nanotube. Les Figures 8.2c et 8.2d présentent respectivement la caractéristique de sortie et la résistance électrique simulées par ce modèle avec $R_0 = 40 \text{ k}\Omega$ et $I_0 = 35 \text{ }\mu\text{A}$, qui montrent un excellent accord avec les mesures expérimentales.

À bas voltage, la limite balistique pour un nanotube biparoi prédit une résistance de $(4G_0)^{-1} = 3 \text{ k}\Omega$. En réalité, la résistance à bas voltage inclut aussi toute résistance R_c due à la qualité du contact électrique établi avec le nanotube ainsi que la diffusion par les phonons acoustiques, tel que

$$R_0 = R_c + \frac{h}{4e^2} \left(1 + \frac{L}{\ell_{ac}} \right), \quad (8.2)$$

où L est la longueur du nanotube et ℓ_{ac} est le libre parcours moyen associé aux phonons acoustiques. Typiquement, pour un nanotube bien connecté, on obtient une résistance à bas voltage de quelques dizaines de $\text{k}\Omega$. Dans le cas de mauvais contacts, on observe plutôt une résistance à bas voltage très élevée, de plusieurs centaines de $\text{k}\Omega$ ou plus, correspondant à une forte barrière d'injection, qui s'amenuise typiquement avec la tension drain-source. Le libre parcours moyen des phonons acoustiques (Éqs. 2.10 et 2.15) est proportionnel au diamètre du nanotube et inversement proportionnel à la température, donc on s'attend à ce que la résistance à bas voltage augmente avec la température.

La saturation du courant est généralement attribuée à l'activation des processus de diffusion avec des phonons de haute énergie comme les phonons optiques ou les phonons de bord de zone. La résistance associée à la diffusion par ces processus se calcule comme

$$R_{hv} = \frac{h}{4e^2} \left(\frac{L}{\ell_{hv} + \ell_{hv}^{seuil}} \right), \quad (8.3)$$

où ℓ_{hv} est le libre parcours moyen associé à ces processus de diffusion et $\ell_{hv}^{seuil} = \varepsilon_{hv}L/eV_{DS}$ est la longueur d'accélération nécessaire pour activer ces processus, qui dépend du voltage appliqué V_{DS} . On peut alors écrire le courant de saturation comme

$$I_0 = \frac{4e}{h}\varepsilon_{hv} \left(1 + \frac{\ell_{hv}}{\ell_{hv}^{seuil}(V_{DS})} \right), \quad (8.4)$$

mais on voit alors que ce dernier dépend de V_{DS} , ce qui implique une courbure dans le profil de la résistance électrique. Dans le modèle initial de Yao [29], on considère que le libre parcours moyen est négligeable par rapport à la longueur d'accélération, ce qui permet d'approximer le courant de saturation par

$$I_0 = \frac{4e}{h}\varepsilon_{hv}, \quad (8.5)$$

qui est alors constant avec la tension drain-source. On peut aisément vérifier que l'approximation $\ell_{hv}^{seuil} \gg \ell_{hv}$ est valide pour les valeurs de tension drain-source et la longueur de nanotube utilisées ici. En considérant les énergies des phonons optiques et de bord de zone (Éqs. 2.4 et 2.5), ce modèle donne une valeur de $25 \mu A$ indépendante de la température ou du diamètre du nanotube. Les mesures expérimentales sur des nanotubes biparois ont permis d'observer la saturation dans environ une dizaine de dispositifs, permettant d'extraire des courants de saturation de l'ordre de $35 \mu A$ ou moins. Il est sans surprise possible de dépasser la valeur de $25 \mu A$ dans les nanotubes biparois étant donné que chaque paroi contribue au transport électrique. Cependant, les courants de saturation obtenus sont tout de même bien inférieurs au $50 \mu A$ attendu si les deux parois contribuent également. Cela suggère que le courant de saturation n'est pas le même pour toutes les parois, en contradiction avec la prédiction du présent modèle.

8.2.2 Effet de la fonctionnalisation

La fonctionnalisation permet de pousser plus loin l'analyse de la saturation du courant dans les nanotubes biparois. Nous avons vu au chapitre précédent que la fonctionnalisation par des groupes monovalents supprime la conductivité de la paroi externe, permettant alors de mesurer spécifiquement celle de la paroi interne. La courbe bleue à la Figure 8.3a présente la caractéristique de sortie d'un nanotube biparoi individuel dans son état pur (p), sous une tension de

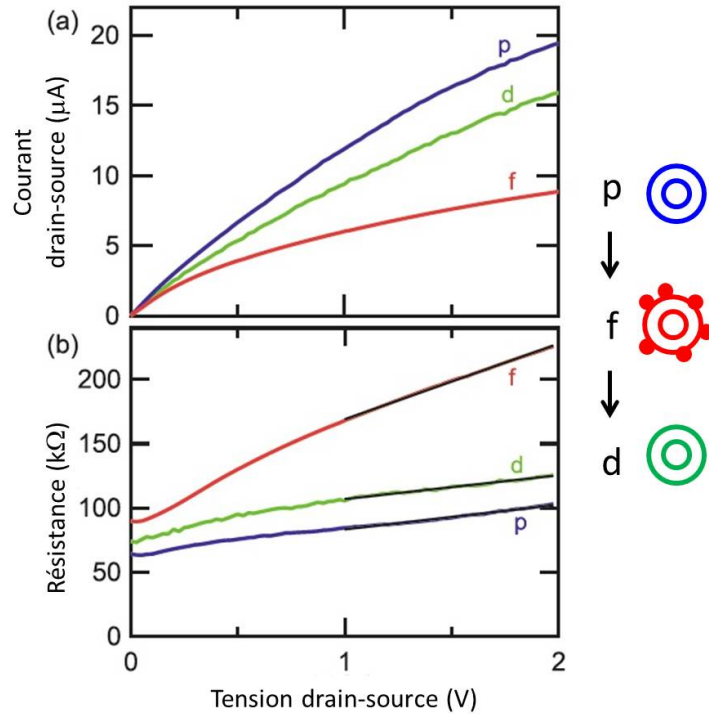


Figure 8.3 – (a) Caractéristique de sortie et (b) résistance électrique d'un nanotube biparoi individuel, dans l'état pur (bleu), fonctionnalisé (rouge) et défonctionnalisé (vert), à une tension de grille fixée à -15 V. Les lignes noires correspondent à l'ajustement du modèle de Yao (Éq. 8.1) sur les données. Adapté suite à la publication dans [234].

Tableau 8.I – Paramètres R_0 et I_0 extraits de l'ajustement du modèle de Yao (Éq. 8.1) sur la résistance électrique d'un nanotube biparoi dans les états pur (p), fonctionnalisé (f) et défonctionnalisé (d) (données de la Fig. 8.3).

	R_0 (k Ω)	I_0 (μ A)
p	63.9 ± 0.4	52 ± 1
f	108.7 ± 0.4	17.0 ± 0.1
d	88.2 ± 0.5	54 ± 1

grille de -15 V. Ce nanotube biparoi fait partie de la catégorie M@S/M@M indiquant que la paroi interne est métallique (voir chapitre précédent), et possède une bonne caractéristique de sortie permettant de voir le régime de saturation. Dans l'état fonctionnalisé (f) (courbe rouge), on observe la saturation du courant de la paroi interne seulement. C'est à notre connaissance la première mesure du courant de saturation par paroi effectuée de manière non-destructive ; la fonctionnalisation peut en effet être retirée par un recuit thermique, tel que présenté par la courbe verte dans l'état défonctionnalisé (d).

L'augmentation de la résistance du nanotube en fonction de la tension drain-source est présentée à la Figure 8.3b, tel qu'attendu pour un phénomène de saturation. Au-delà d'une tension de 1 V, la résistance est linéaire et on peut ajuster le modèle empirique de Yao (Éq. 8.1). Les valeurs de R_0 et de I_0 associés à chaque état de fonctionnalisation du nanotube sont présentées à la Table 8.I. Dans tous les cas, la résistance R_0 est de l'ordre de quelques dizaines de $k\Omega$, ce qui est caractéristique d'un bon contact avec le nanotube. Elle augmente significativement dans l'état fonctionnalisé, probablement dû à la barrière d'injection de la paroi externe à la paroi interne. Après la défonctionnalisation, R_0 redescend, mais demeure plus élevé que dans l'état pur, ce qui est cohérent avec une accumulation de défauts dans la paroi suite à la défonctionnalisation, tel que présenté au Chapitre 5.

La tendance de I_0 avec l'état de fonctionnalisation est différente. D'abord, les courants de saturation dans les états pur et défonctionnalisé sont équivalents, respectivement à $52 \pm 1 \mu A$ et $54 \pm 1 \mu A$, indépendamment de l'accumulation de défauts discutée plus haut. Cela appuie le fait que le courant de saturation est relié aux interactions avec les phonons plutôt qu'avec la diffusion sur les défauts. Dans l'état fonctionnalisé, le courant de saturation tombe à $17.0 \pm 0.1 \mu A$, et ce courant est attribué à la paroi interne. La valeur obtenue est proche, mais plus basse que la valeur de $25 \mu A$ attendue considérant l'équation 8.5 basée sur l'énergie des phonons optiques. On trouve aussi que le courant de saturation du nanotube biparoi entier est bien plus élevé que le double de celui de la paroi interne, ce qui suggère que les contributions des deux parois ne sont pas égales. Cette observation appuie les modèles proposant un courant de saturation qui augmente avec le diamètre [121], plutôt qu'indépendant du diamètre comme suggéré par les mesures de claquage paroi par paroi [111] et le modèle de Yao présenté plus haut. Cette observation indique qu'il y a certainement des contributions additionnelles à tenir

en compte pour prédire l'amplitude du courant de saturation d'un nanotube.

Enfin, on remarque que la paroi interne peut subir une saturation du courant sans que cela cause une défonctionnalisation de la paroi externe. Or, la défonctionnalisation est un processus qui se produit à partir d'une température de 600 K [179]. Cela nous indique que le nanotube, ou du moins sa paroi externe, n'est pas chauffé de façon significative par la saturation du courant dans la paroi interne. C'est assez surprenant, car on s'attend d'après les modèles à ce que la saturation du courant génère une forte population de phonons optiques hors-équilibre, dont la relaxation devrait générer de la chaleur dans le nanotube. Plusieurs expériences rapportent en effet une génération de chaleur lors du transport en régime de saturation [115, 116]. Cette nouvelle mesure donne donc une information importante qui soulève des questions quant au processus d'émission de phonons lors de la saturation du courant ou quant à leur processus de thermalisation dans le nanotube ou l'environnement.

8.2.3 Effet de la température

La caractéristique de sortie d'un nanotube biparoi est mesurée pour différentes températures, sur une gamme entre 77 K et 400 K, avec la tension de grille fixée à - 15 V. La Figure 8.4 présente la caractéristique obtenue à gauche, de même que la résistance électrique correspondante à droite. L'effet de la température est nettement distinguable : le courant à basse température est plus élevé et sa saturation est moins prononcée. La résistance à bas voltage est quelque peu désordonnée en fonction de la température, probablement en raison de légers changements dans la résistance de contact avec les pointes de la station, dû à un dépôt de glace qui s'accumule à la surface des électrodes lors du maintien à basse température. Cette résistance devient rapidement négligeable à haute tension drain-source, où on observe une belle caractéristique linéaire.

La valeur des paramètres R_0 et I_0 pour chaque température est extraite en ajustant l'équation 8.1 sur la portion à haut champ des données expérimentales, et présentée à la Figure 8.5. Le paramètre R_0 augmente avec la température, ce qui est cohérent avec l'équation 8.2 et avec la littérature [109, 110]. Le courant de saturation diminue quant à lui avec l'augmentation de la température. Cette observation est surprenante, car la diffusion par les phonons optiques ou de bord de zone ne dépend *a priori* pas de la température. En effet, comme ce sont des

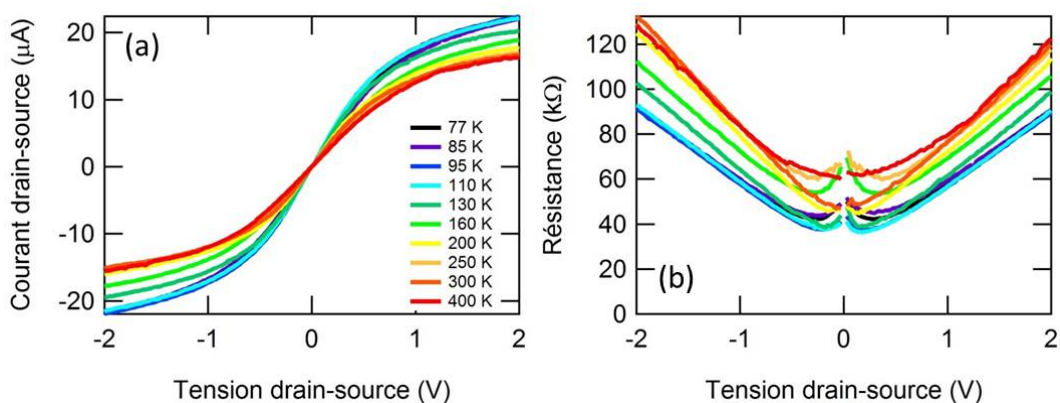


Figure 8.4 – (a) Caractéristique de sortie et (b) résistance électrique d'un nanotube biparoi individuel à différentes températures entre 77 K et 400 K. La tension de grille est fixée à -15 V.

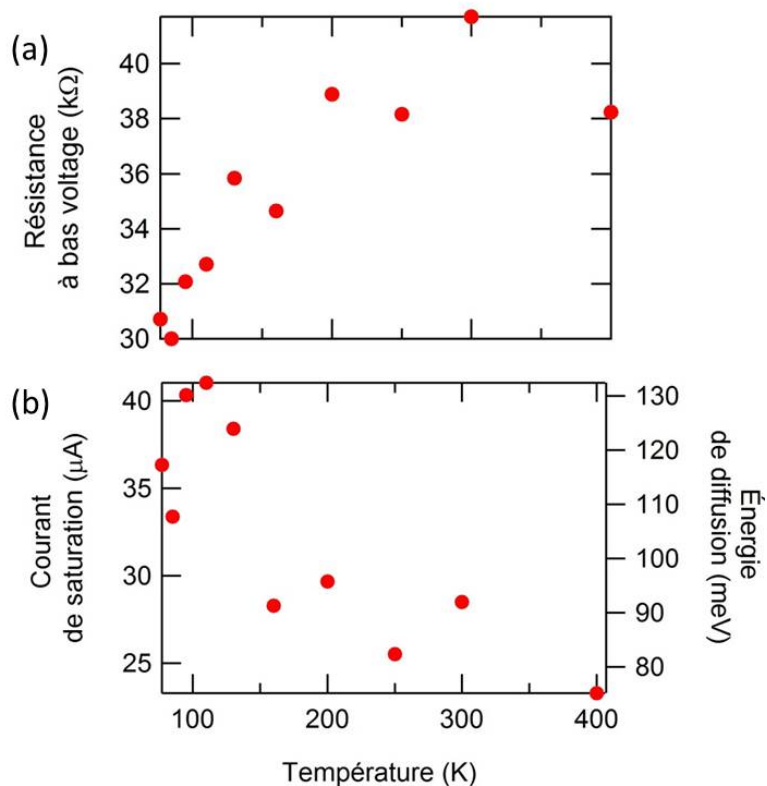


Figure 8.5 – Paramètres associés (a) à la résistance à bas voltage (R_0) et (b) au courant de saturation (I_0) d'un nanotube biparoi en fonction de la température, tels qu'ajustés aux données expérimentales.

phonons de haute énergie, ils ne sont pas peuplés dans la gamme de température étudiée. La variation de I_0 dans cette échelle de température pointe plutôt vers un phonon de plus basse énergie dont la population est sensible dans la gamme de température étudiée. De plus, en se rappelant qu'il s'agit d'un nanotube biparois, on peut convertir la moitié du courant mesuré en énergie de phonon par l'équation 8.5 et on obtient des énergies beaucoup trop basses pour correspondre aux phonons optiques ou de bord de zone, tel qu'illustré à l'axe de droite de la Figure 8.5b. Ces observations suggèrent que le phénomène de saturation du courant implique un processus de plus basse énergie, ou encore un modèle plus complexe incluant le traitement de la température.

8.2.4 Claquage électrique et atmosphère

On complète cette étude du transport à haut voltage dans les nanotubes en présentant des résultats exploratoires sur le claquage électrique des nanotubes. Ce phénomène est étudié ici à l'aide de nanotubes monoparois, afin de pouvoir isoler chaque événement de claquage. La Figure 8.6a présente la caractéristique de sortie d'un nanotube individuel où on peut observer le claquage électrique du nanotube. Le courant chute alors brusquement à zéro, et demeure nul lors des mesures subséquentes. Cette chute irréversible de la conductance est due à la rupture du nanotube, qui peut être observée par microscopie AFM ou SEM (microscopie électronique à balayage), tel qu'illustré à la Figure 8.6b. Tel que rapporté par d'autres travaux [31, 111, 117], on voit dans cet exemple que la rupture a lieu au milieu du nanotube, ce qui s'avère correspondre au point le plus chaud du nanotube tel que calculé et mesuré dans d'autres études [115, 244]. Le claquage est généralement attribué à un processus impliquant la combustion du nanotube [245], ce qui est appuyé par la position de la rupture au point le plus chaud, ainsi que par la différence observée dans les paramètres de claquage entre les conditions ambiantes et sous vide [111, 118, 119].

Dans la présente étude, on cherche à mesurer la relation entre les conditions de claquage et la concentration d'oxygène à laquelle est exposé le nanotube. La difficulté de cette mesure vient du fait que les conditions de claquage varient fortement d'un nanotube à l'autre, probablement en raison des hétérogénéités dans la qualité des nanotubes et des contacts électriques, ce qui complique la comparaison des données. L'idéal serait de répéter la mesure avec dif-

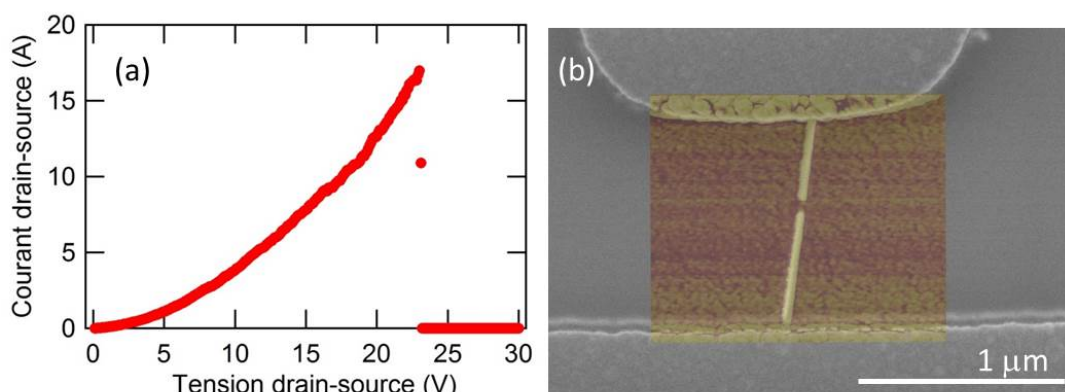


Figure 8.6 – (a) Caractéristique de sortie d'un nanotube monoparoï montrant son claquage électrique, alors que le courant chute brusquement à zéro. La tension de grille est fixée à -20 V. (b) Image du nanotube après le claquage, illustrant la rupture du nanotube en son centre. L'image est formée de la superposition de deux images prises par AFM et SEM.

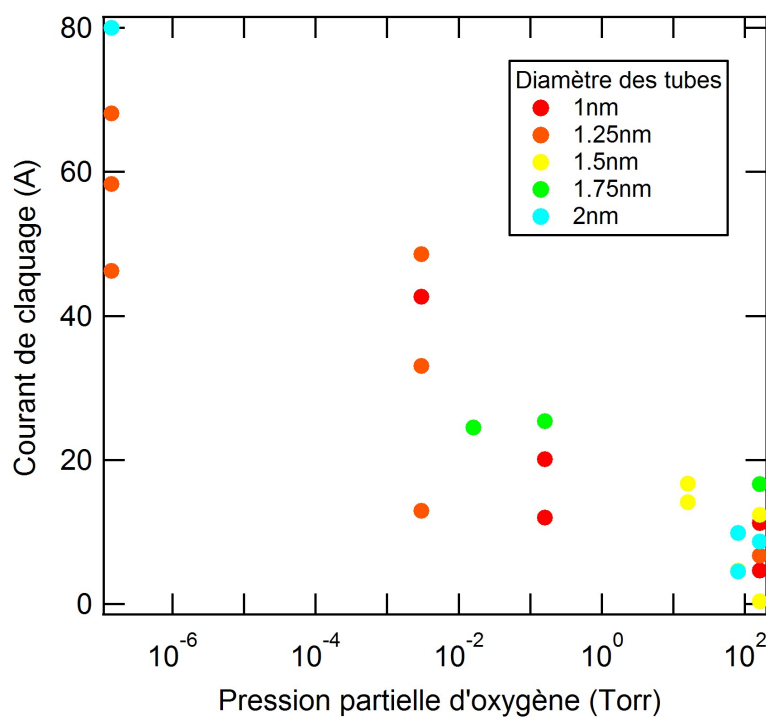


Figure 8.7 – Courant de claquage des nanotubes monoparoï en fonction de la pression d'oxygène. Le code de couleur représente le diamètre du nanotube.

férentes concentrations d'oxygène sur un même dispositif, ce qui est impossible étant donné que le claquage est un processus destructif. Il serait aussi envisageable d'effectuer les mesures sur différents segments d'un même nanotube, ce qui nécessite cependant une configuration des dispositifs différente de celle utilisée ici, et ne permet pas de s'affranchir des hétérogénéités dues aux contacts. Dans la présente expérience, nous avons opté pour une approche statistique, en mesurant le claquage d'un ensemble de nanotubes individuels à chaque concentration d'oxygène, afin de pouvoir moyenner les variabilités et avoir des données comparables.

Lors de chaque mesure, la caractéristique de sortie est mesurée jusqu'au claquage du nanotube, et on relève alors la tension et le courant de claquage. Les tensions de claquage mesurées, non présentées ici, ne montrent aucune tendance particulière avec la concentration d'oxygène. Cela s'explique facilement : on s'attend à ce que la tension nécessaire pour atteindre les conditions de claquage varie grandement d'un nanotube à l'autre en raison de la variance dans la qualité des contacts. Par contre, les travaux de notre collègue Élyse Adam ont montré une bonne corrélation entre le courant transmis par le nanotube et sa température [116], ce qui fait qu'on s'attend à ce que les conditions de claquage soient davantage reliées au courant électrique. La Figure 8.7 présente le courant de claquage obtenu pour un ensemble de nanotubes en fonction de la pression d'oxygène présente dans la station. Les valeurs ont été colorées en fonction du diamètre du nanotube, mesuré par AFM. Les dispositifs présentant un gros diamètre ($d_t > 2$ nm) ont été exclus pour s'assurer d'avoir une seule paroi conductrice. Pour chaque pression, on obtient une grande variabilité dans les courants de claquage mesurés, et cette variabilité ne montre aucune corrélation spécifique avec le diamètre. On suppose qu'elle est davantage due à la qualité des contacts et des nanotubes. Dans ce contexte, on s'attend à ce que les courants les plus élevés dans chaque distribution correspondent aux meilleurs nanotubes avec les meilleurs contacts, c'est-à-dire ceux où la conductance est la plus proche de la conductance intrinsèque du nanotube. Or, on voit clairement que le courant maximal de chaque distribution diminue régulièrement lorsqu'on augmente exponentiellement la concentration d'oxygène. Cette tendance est compatible avec un mécanisme basé sur la combustion : plus la disponibilité de l'oxygène est élevée, plus les nanotubes claquent à un bas courant.

De plus, pour faire un lien avec la précédente section sur la saturation, il est intéressant de constater que les courants de claquage varient sur une grande gamme de valeurs avec la

pression d'oxygène, et atteignent notamment des valeurs beaucoup plus élevées que le courant de saturation attendu de $25 \mu\text{A}$ dans un nanotube monoparoi. Cette observation va dans le même sens que celles des sections précédentes, c'est-à-dire que la saturation du courant semble nécessiter un modèle plus complexe que celui de l'Éq. 8.5, afin de tenir compte des différents facteurs influençant le courant de saturation.

Tel que mentionné plus haut, cette expérience reste exploratoire et sera poursuivie au sein du groupe Martel. En particulier, l'accumulation de davantage de mesures permettrait d'établir la forme fonctionnelle de la relation entre le courant de claquage et la pression d'oxygène, afin d'en apprendre davantage sur la cinétique du mécanisme. Il serait également intéressant de vérifier la corrélation entre certains paramètres, notamment la longueur du segment de nanotube détruit avec la pression d'oxygène, ainsi que sa position avec le courant de claquage. Dans le premier cas, dans un mécanisme basé sur la combustion, on s'attend à ce que la quantité de matériau brûlé augmente avec la concentration d'oxygène, tel que suggéré dans [111]. Dans le second cas, on s'attend à ce que le profil de température du dispositif soit influencé par les défauts dans le nanotube et la qualité des contacts électriques. Si le claquage a bien lieu au point le plus chaud, on pourrait observer que les nanotubes les plus résistifs ne claquent pas nécessairement en leur centre, tel que suggéré par une récente étude [246]. Enfin, il serait intéressant de répéter l'expérience avec des nanotubes biparois, dont le plus grand diamètre permet habituellement de former de meilleurs contacts électriques avec les électrodes métalliques. L'échantillon de mesures présenté plus haut ne nous permet pas à présent de conclure quant à ces différentes questions.

8.3 Conclusions

Nos travaux sur le régime de saturation ont permis de montrer que le courant de saturation présente des variations avec le nanotube et avec la température qui ne sont pas prédites par le modèle simple de diffusion par les phonons de haute énergie. Nous avons également montré que le courant de saturation de chaque paroi d'un nanotube biparoi est différent, celui de la paroi externe étant plus élevé que celui de l'interne. De plus, le courant de saturation augmente lorsqu'on diminue la température, dans une gamme d'énergie qui ne devrait pas influencer

significativement la population des phonons de haute énergie du nanotube. Il apparaît donc nécessaire de raffiner le modèle plus loin que la stricte dépendance avec l'énergie des phonons pour décrire la valeur attendue du courant de saturation.

Au niveau des considérations thermiques, nos mesures soulèvent des observations nouvelles. D'abord, la paroi interne d'un nanotube biparoi fonctionnalisé par des groupes monovalents peut atteindre le régime de saturation sans chauffer suffisamment le dispositif pour défonctionnaliser la paroi externe, un processus qui se déclenche à partir de 600 K. Ceci soulève des questions sur le modèle d'accumulation de phonons hors équilibre dans le nanotube, ou du moins sur le procédé de thermalisation de ceux-ci. Enfin, nos travaux exploratoires sur le claquage des nanotubes indiquent que le courant de claquage augmente quand on diminue la concentration d'oxygène, ce qui est compatible avec un mécanisme basé sur la combustion du point le plus chaud du nanotube. Une étude plus poussée est cependant requise pour en apprendre davantage sur le mécanisme de claquage et sur la dépendance du courant de claquage avec les différents paramètres liés aux nanotubes, aux contacts et aux conditions d'opération des dispositifs.

CHAPITRE 9

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

9.1 Synthèse des contributions

Au fil de cette thèse, nous avons présenté une série d'études expérimentales couvrant différents aspects du transport électrique dans les nanotubes de carbone et leurs dérivés fonctionnalisés. Les résultats et conclusions obtenus améliorent la compréhension fondamentale des mécanismes de transport impliqués dans ces systèmes. Cette thèse s'est articulée autour des trois thématiques suivantes.

Injection aux contacts : L'injection des porteurs de charge au niveau des contacts métal-nanotube est attribuée à une contribution variable de deux mécanismes, soit l'émission thermo-ionique au-dessus de la barrière Schottky et l'effet tunnel au travers de celle-ci. Au Chapitre 4 de cette thèse, nous avons mesuré expérimentalement l'activation thermique du courant électrique injecté dans un nanotube dans l'état OFF, en s'attendant à une contribution dominante d'émission thermo-ionique. La forme fonctionnelle attendue pour l'émission thermo-ionique en 1D prévoit un préfacteur linéaire en température devant une exponentielle de Boltzmann, mais la dépendance que nous avons mesurée prend plutôt la forme d'une exponentielle pure sans préfacteur de température. Par le biais d'une modélisation du dispositif, nous avons montré que cette forme vient de la contribution de l'injection par effet tunnel thermiquement assisté au travers des barrières. Nous avons également montré que la barrière effective dépend fortement de la longueur de la zone de déplétion, et qu'elle est toujours sous-estimée par rapport à la barrière de Schottky réelle. Ce travail a fait l'objet de communications aux conférences suivantes :

Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco CA, États-Unis (2013),

Electrochemical Society 223rd Meeting, Toronto, Canada (2013),

Congrès de l'Association Canadienne des Physiciens, Montréal, Canada (2013),

et fait actuellement l'objet d'un article en préparation :

D. Bouilly, H. Trépanier, R. Martel. *Activation mechanism for charge injection in single-walled carbon nanotubes*. En préparation (2013).

Fonctionnalisation covalente : La fonctionnalisation covalente permet l'addition stable et reproductible d'espèces chimiques à la paroi des nanotubes de carbone. Les études précédentes ont par contre montré que ce procédé est fortement invasif pour la fonction d'onde du nanotube : l'addition de groupes monovalents cause une altération significative des propriétés optiques et électriques des nanotubes, avec une réversibilité importante mais imparfaite après un recuit thermique. Notre étude présentée au Chapitre 5 complète les précédentes par la définition et la mesure de métriques permettant de quantifier l'effet des groupes fonctionnels et sa réversibilité sur un grand nombre de nanotubes. Nos travaux montrent que l'addition des groupes monovalents cause une perte de conductance d'un ordre de grandeur pour les nanotubes métalliques et l'état ON des semi-conducteurs, et que la réversibilité de cet effet varie fortement d'un nanotube à l'autre. Dans l'état OFF des semi-conducteurs, nous avons découvert au contraire une hausse de conductance, attribuée à la création d'états localisés dus aux groupes fonctionnels dans la bande interdite du nanotube, permettant une transmission des porteurs de charge par un mécanisme de sauts. Au Chapitre 6, nous avons montré que l'addition de groupes fonctionnels divalents a un effet complètement différent, en préservant la conductance électrique des nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Cette absence d'altération est due à la nature de la liaison par deux liens covalents, qui permet une relaxation de la fonction d'onde dans une configuration qui préserve son caractère délocalisé. Enfin, au Chapitre 7, nous avons montré que l'addition de groupes fonctionnels monovalents sur les nanotubes biparois se produit sélectivement sur la paroi externe, en altérant ses propriétés similairement aux effets reconnus chez les nanotubes monoparois. Les propriétés électroniques de la paroi interne sont cependant préservées, incluant sa conductance électrique. Nos travaux ont permis de montrer qu'un nanotube biparois fonctionnalisé transmet le courant électrique par le biais de sa paroi interne avec une réponse similaire à un monoparois non-fonctionnalisé. Nous avons finalement

montré que la mesure de la caractéristique de transfert avant et après fonctionnalisation permet de classer les nanotubes biparois en fonction de leur combinaison de type électrique.

Ces différents travaux ont été présentés dans plusieurs conférences :

American Physical Society March Meeting, Portland OR, État-Unis (2010),

NT10, Montréal, Canada (2010),

Electrochemical Society 219th Meeting, Montréal, Canada (2011),

NT11, Cambridge, Royaume-Uni (2011),

American Physical Society March Meeting, Boston MA, État-Unis (2012),

Electrochemical Society 221st Meeting, Seattle WA, États-Unis (2012),

SPIE Optics + Photonics, San Diego CA, États-Unis (2013),

et font l'objet de plusieurs publications ainsi que de deux articles en préparation :

[234] D. Bouilly, J. Cabana, F. Meunier, F. Lapointe, P. Gagnon, F. L.-Larouche, M. Desjardins-Carrière, E. Adam, M. Paillet, R. Martel. *Wall-selective probing of double-walled carbon nanotubes using covalent functionalization*. *ACS nano* **5**, 4927 (2011),

[214] D. Bouilly, J. Cabana, R. Martel. *Unaltered electrical conductance in single-walled carbon nanotubes functionalized with divalent adducts*. *Applied Physics Letters* **101**, 053116 (2012),

[204] D. Bouilly, J. Cabana, R. Martel. *Electrical transport of single- and double-walled carbon nanotubes functionalized with monovalent phenyl groups*. *ECS Transactions* **45**, 47 (2013),

D. Bouilly, J. Laflamme-Janssen, M. Côté, R. Martel. *Anomalous high off-state transport in covalently functionalized carbon nanotubes via graft-induced gap states*. En préparation (2013).

F. Lapointe, D. Bouilly, M. Nguyen, P. Desjardins, R. Martel. *Effective segmentation of single-walled carbon nanotubes through bromophenyl grafting*. En préparation (2013).

Transport à haut voltage : Lorsqu'une forte tension est appliquée aux bornes du nanotube (>1 V), on observe un phénomène de saturation du courant, généralement attribué à l'activation des processus de diffusion par les phonons de haute énergie du nanotube. Ce modèle prédit un courant de saturation strictement déterminé par l'énergie de ces phonons et que la saturation du courant devrait générer une forte population de phonons hors-équilibre. Au Chapitre 8, nous avons mesuré la saturation du courant dans des nanotubes biparois, et nous avons trouvé que le courant de saturation varie en fonction du diamètre de la paroi et de la température ambiante. Nous avons également mesuré le courant de saturation d'un nanotube biparoi fonctionnalisé par des groupes monovalents, sans provoquer la défonctionnalisation de la paroi externe. Cette mesure implique une limite quant à la hausse de température générée par la saturation du courant (< 600 K). Nous avons discuté des questions que ces observations soulèvent quant au mécanisme de saturation du courant. Enfin, nous avons présenté des résultats récents sur le claquage électrique à haut voltage des nanotubes monoparois. Nous avons montré que le courant de claquage diminue lorsqu'on augmente la concentration d'oxygène, ce qui est cohérent avec un mécanisme basé sur la combustion du point le plus chaud du nanotube, et proposé plusieurs pistes à explorer pour en apprendre davantage sur le mécanisme provoquant le claquage. Ces différents travaux sur le courant de saturation ont fait l'objet de présentations dans des conférences internationales :

American Physical Society March Meeting, Pittsburgh PA, État-Unis (2009),

GDR Graphène & Nanotubes, Coma Ruga, Espagne (2009),

et les résultats sur la saturation sous fonctionnalisation ont été inclus dans la publication *ACS nano* (2011) indiquée plus haut, ainsi que dans les conférences associées.

9.2 Discussion et perspectives

Au tout début de cette thèse, nous avons discuté de l'importance de la miniaturisation dans l'amélioration de la performance des dispositifs et de l'opportunité de développer des nanocapteurs électroniques pour diverses applications liées à la détection ou la mesure dynamique de composants chimiques ou biologiques. Grâce à leur dimension réduite et leurs proprié-

tés électroniques et mécaniques exceptionnelles, les nanotubes de carbone sont des candidats prometteurs pour former les composants actifs d'une nouvelle génération de dispositifs électroniques. Le développement de ces dispositifs se heurte cependant à ce jour à trois importants défis, soit les enjeux liés à la séparation des différentes espèces de nanotubes, à leur assemblage organisé dans un circuit et à la caractérisation fine des mécanismes y contrôlant le transport électrique. Dans ce qui suit, nous discutons de la portée des résultats obtenus dans le cadre de cette thèse en regard de ces problématiques, en identifiant les principales contributions et les nouvelles opportunités de recherche fondamentale et appliquée qu'elles ouvrent.

Amélioration de la compréhension des mécanismes de transport dans les nanotubes

La caractérisation des mécanismes de transport dans les nanotubes de carbone est au cœur de cette thèse. D'abord, nos travaux sur le processus d'injection au niveau des contacts ont permis de souligner l'effet de la dimensionnalité réduite sur la forme fonctionnelle de l'émission thermo-ionique, la contribution de l'effet tunnel thermiquement assisté au courant injecté dans l'état OFF, ainsi que l'effet de la zone de déplétion sur la hauteur de la barrière effective. Ces résultats ne sont *a priori* pas exclusifs aux nanotubes et pourraient s'appliquer aux contacts avec d'autres matériaux 1D, comme les nanofils. La physique des contacts métal-nanotube suscite également encore bon nombre de questions, notamment pour expliquer les effets de la dimension des contacts [131, 132] ou encore de la morphologie des interfaces [247, 248] sur la qualité des contacts.

Nos travaux sur le régime de saturation et sur le claquage ont mené à plusieurs résultats intéressants, qui soulèvent plus de questions que de réponses. D'abord, la dépendance du courant de saturation/claquage avec une variété de paramètres (température, atmosphère, diamètre du nanotube) indique que la saturation du courant ne semble pas simplement reliée à l'énergie des phonons de haute énergie du nanotube et que d'autres paramètres sont à inclure dans la modélisation du courant de saturation. Également, l'absence apparente de chauffage extrême lors de la saturation de la paroi interne d'un nanotube biparoi semble indiquer que les concepts liés à la température et la chaleur sont mal compris dans le cadre du transport électrique. Des mesures de la température du dispositif lors du transport, comme celles obtenues par fusion du substrat [115] ou par effet corps noir [116], sont des voies intéressantes pour explorer ces

concepts. Le rôle du substrat comme canal de thermalisation, mais aussi de diffusion, mériterait également d'être davantage incorporé dans les modèles de transport à haut voltage, dans la suite logique des travaux récents effectués sur l'influence du substrat à bas voltage [103].

Nos résultats sur le claquage des nanotubes, bien qu'exploratoires, pointent vers un mécanisme lié à la combustion du nanotube, en accord avec les précédentes études. Cependant, la compréhension du mécanisme doit être améliorée pour pouvoir être en mesure de prédire le courant de claquage d'un dispositif, ce qui est évidemment important à atteindre pour assurer la fiabilité et déterminer les conditions limites d'opération des applications en électronique à base de nanotubes.

L'ensemble de ces travaux apporte une contribution à la compréhension des mécanismes de transport dans les nanotubes de carbone. Les grandes lignes de ces mécanismes sont déjà comprises, ce qui fait que ces contributions sont plutôt de nature incrémentales. Elles n'en sont pas moins importantes pour atteindre une modélisation précise de la réponse des dispositifs, cruciale au développement d'applications technologiques fiables, stables et reproductibles.

Amélioration de la compréhension de l'effet de la fonctionnalisation covalente

L'effet de l'addition de groupes covalents avait jusqu'à maintenant principalement été étudié pour des groupes monovalents, bien connus pour altérer les propriétés optiques et électriques des nanotubes. La contribution de nos travaux en regard de l'effet de ces groupes est de deux ordres. D'abord, les métriques définies pour quantifier l'effet de la fonctionnalisation pourront être reprises pour des études subséquentes. Nos mesures ont également misé sur l'accumulation de statistiques sur un large échantillon de nanotubes, ce qui a permis de montrer la variabilité de l'effet de la fonctionnalisation, autant sur l'ajout des groupes fonctionnels que sur leur retrait. Nos résultats montrent que les études doivent nécessairement être effectuées avec un échantillonnage de plusieurs nanotubes pour conclure sans ambiguïté quant à l'effet de la fonctionnalisation.

La seconde contribution a consisté à souligner l'importance de la valence du greffon dans l'effet sur les propriétés électroniques. Nous avons montré que la greffe par un lien ou par deux liens covalents a un effet complètement différent : le premier altère fortement les propriétés électriques mais pas le deuxième. La différence vient de la préservation ou non de la

conjugaison dans la fonction d'onde du nanotube, qui est essentielle pour un bon transport électrique. Ce résultat est important et devrait guider le développement de la chimie divalente pour adapter différents types de greffons divalents aux nanotubes.

Nous avons également découvert un nouveau régime de transport permis par la fonctionnalisation. Nos résultats suggèrent que la liaison du greffon génère un ou des états localisés dans la bande interdite du nanotube et que l'accumulation de ces états permet la transmission des porteurs de charge à travers le nanotube par un mécanisme par sauts. Ce régime de transport est visible dans l'état OFF du nanotube où le transport par les bandes électroniques du nanotube est négligeable. On peut envisager de contrôler la densité et la profondeur de ces états afin de permettre des études expérimentales du transport par sauts dans une géométrie 1D.

Enfin, mentionnons que l'ensemble de nos travaux a été réalisé avec une forte densité de greffage : nous cherchions en effet à mesurer la présence ou l'absence d'un effet dû à la présence de groupes fonctionnels. Un aspect qui mériterait d'être approfondi est l'importance de la densité des greffons sur la paroi. En particulier, il n'existe pas de calibration entre la densité de greffons et l'intensité de la réduction de la conductance : les études existantes relient plutôt l'intensité de la perte avec la concentration des réactifs. La corrélation avec la densité de greffons est en général omise, car les techniques permettant de mesurer cette quantité, comme le XPS, ne sont pas facilement applicables à des nanotubes assemblés en dispositifs.

Identification de deux méthodes pour combiner les avantages de la fonctionnalisation covalente et de la conductance des nanotubes

Nos travaux ont permis d'identifier deux approches pour obtenir des nanotubes fonctionnalisés de façon covalente tout en permettant de conserver la conductance électrique exceptionnelle des nanotubes. La première approche consiste à utiliser des groupes divalents sur les nanotubes monoparois, et la seconde à utiliser des groupes monovalents sur les nanotubes biparois. Dans le premier cas, la liaison des groupes divalents préserve la conjugaison de la fonction d'onde et donc la conductance électrique. Dans le second, les groupes fonctionnels s'attaquent sélectivement à la paroi externe et en suppriment les propriétés alors que la paroi interne demeure un excellent conducteur. L'identification et la démonstration de ces deux approches forment certainement une des plus importantes contributions de cette thèse.

Ce résultat permet d'avoir un impact indirect sur les processus de séparation et d'assemblage. En effet, la fonctionnalisation est fort utile pour la mise en œuvre des nanotubes, mais son utilisation restait limitée par l'enjeu de la perte de conductance. Nos travaux permettent de concevoir différentes approches pour la manipulation des nanotubes sans craindre d'affecter la conductance. À cette fin, les deux approches que nous avons proposées sont comparables. La première a l'avantage de requérir aux nanotubes monoparois, qui sont plus abondants, alors que les sources de biparois nécessaires pour la seconde approche sont plus rares à ce jour. Par contre, les nanotubes biparois offrent plus de rigidité et de meilleurs contacts électriques avec les métaux, ce qui peut être un effet recherché dans les dispositifs.

Les deux approches permettent également de fabriquer des dispositifs à base de nanotubes fonctionnalisés, dont la configuration est *a priori* idéale pour les applications de nanocapteurs. On peut alors combiner les qualités de reconnaissance moléculaire des greffons avec la remarquable conductivité du nanotube formant le canal électrique. La différence entre les deux techniques est ici reliée à la proximité du groupe fonctionnel avec le canal de transport. Dans le cas de la première approche, le greffon est directement lié au nanotube conducteur, alors que dans la deuxième approche le canal est séparé de l'agent à détecter par la paroi externe, qui forme une sorte de gaine isolante servant de support aux greffons. La question de l'efficacité de ces objets comme nanocapteurs demeure à étudier. Un premier prototype basé sur des réseaux de biparois fonctionnalisés a été publié récemment suite à nos travaux [249].

Identification d'une méthode pour la classification des espèces électriques de nanotubes biparois et pour la mesure sélective de chaque paroi

Une contribution qui est apparue lors de nos travaux est la méthode que nous proposons pour classer électriquement les nanotubes biparois. Contrairement aux nanotubes monoparois, qui n'ont que deux types électriques facilement identifiables par différentes techniques, les nanotubes biparois se déclinent en quatre espèces. Il existe peu de techniques qui permettent de les identifier en raison de la proximité des deux parois. Notre technique, basée sur de simples mesures électriques avant et après fonctionnalisation, permet de catégoriser les différents types électriques. La limite de cette approche est qu'elle ne permet pas de différencier les deux types contenant une paroi interne métallique. Elle est cependant peu coûteuse, fa-

cile à réaliser, sensible à toutes les chiralités et non-destructive, bien qu'elle risque de laisser une petite quantité de dommages irréversibles à la paroi, tel que discuté dans le cadre de la réversibilité des groupes monovalents.

L'approche par mesures électriques avant et après fonctionnalisation permet également de différencier la contribution associée à chaque paroi dans le courant électrique. Depuis la découverte des nanotubes, les espèces multiparois soulèvent beaucoup de questions, en particulier au niveau électrique. Dans cet ensemble de conducteurs parallèles, coaxiaux et séparés par de très petites distances, la question des interactions entre les parois est encore mal comprise. Les nanotubes biparois sont l'archétype idéal pour réaliser des études sur ces phénomènes, mais les études se sont limitées à ce jour à ces approches théoriques, à l'exception des études réalisées par le claquage électrique successif des différentes parois, une approche qui est par définition destructive. Notre approche permet de supprimer le signal de la paroi externe et donc de séparer la contribution de chacune des parois, et ce, de façon non destructive grâce à la réversibilité de la fonctionnalisation. Nos travaux fournissent donc une méthode pour lancer de très intéressantes études fondamentales sur le couplage entre les parois, comme celle que nous avons présentée sur l'étude de la saturation dans les nanotubes biparois.

CHAPITRE 10

DÉRIVATIONS MATHÉMATIQUES

10.1 Formalisme de Landauer

Dans le formalisme de Landauer, le courant électrique dans un conducteur est calculé à partir de la probabilité que les électrons y soient transmis [96]. L'approche tient d'abord compte du nombre de porteurs pouvant être injectés dans le conducteur, puis inclut tous les éléments affectant la probabilité de transmission d'un contact à l'autre (diffusion, réflexions...) dans une fonction de transmission \tilde{T} . Selon cette approche, on peut séparer le courant électrique I_{DS} dans le nanotube comme

$$I_{DS} = I_D - I_S, \quad (10.1)$$

où I_D est le courant d'électrons injectés depuis le drain et I_S celui depuis la source, et le signe négatif vient de la direction opposée des courants.

La contribution de chaque électrode I_i peut être calculée comme le produit de la charge e , de la densité de porteurs $n(k)$, de leur vitesse $v(k)$ et de la fonction de transmission $\tilde{T}(k)$, intégré sur tous les niveaux d'énergie disponibles, tel que

$$I_i = \sum_{\text{bandes}} e \int n(k)v(k)\tilde{T}(k)dk. \quad (10.2)$$

La densité de porteurs s'obtient par le produit de la densité d'états en 1D, $g(k)=2/2\pi$, avec l'occupation thermique dans l'électrode, déterminée par la fonction de Fermi-Dirac $f(k)$, tel que

$$n(k) = g(k)f(k) = \frac{2}{2\pi}f_i(k), \quad (10.3)$$

et la vitesse des porteurs est donnée par la dérivée de la dispersion électronique,

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k}. \quad (10.4)$$

En combinant le tout, on obtient

$$I_i = \sum_{\text{bandes}} \frac{2e}{h} \int f_i(k) \tilde{T}(k) \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial k} dk = \sum_{\text{bandes}} \frac{2e}{h} \int f_i(\varepsilon) \tilde{T}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (10.5)$$

où on considère que la fonction de transmission est seulement fonction de l'énergie des porteurs de charge.

Le courant total dans le nanotube est alors donné par

$$I_{DS} = \sum_{\text{bandes}} \frac{2e}{h} \int \tilde{T}(\varepsilon) (f_D(\varepsilon) - f_S(\varepsilon)) d\varepsilon. \quad (10.6)$$

10.2 Formalisme pour l'interaction électron-phonon

L'Hamiltonien décrivant la diffusion d'un état k vers un état k' peut être exprimé comme

$$H_{\text{interaction}} = \sum_{k,k'} g_{kk'} c_{k'}^\dagger c_k, \quad (10.7)$$

où c_k ($c_{k'}^\dagger$) est l'opérateur d'annihilation (création) d'un porteur de charge dans l'état k (k') et $g_{kk'}$ est l'énergie d'interaction [250].

Dans le cas d'une interaction avec un phonon, qui déforme le potentiel du réseau, l'énergie d'interaction prend la forme de

$$g_{kk'} = D_{kk'} x_q, \quad (10.8)$$

où x_q est le déplacement atomique dû à un phonon d'impulsion q et $D_{kk'}$ est la force d'interaction entre l'électron et ce potentiel de déformation.

Le déplacement atomique peut être exprimé comme

$$x_q = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_q}} (a_q + a_{-q}^\dagger), \quad (10.9)$$

où m est la masse atomique, ω_q est la fréquence du phonon et a_q (a_{-q}^\dagger) est l'opérateur d'annihilation (création) d'un phonon d'impulsion q ($-q$).

L'Hamiltonien d'interaction électron-phonon, aussi appelé Hamiltonien de Fröhlich [250],

prend donc la forme de

$$H_{e-ph} = \sum_{kk'} M_{kk'} c_{k'}^\dagger c_k (a_q + a_{-q}^\dagger), \quad (10.10)$$

avec

$$M_{kk'} = D_{kk'} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_q}}. \quad (10.11)$$

La diffusion d'un électron de l'état k vers l'état k' peut donc être faite par l'absorption d'un phonon d'impulsion $q = k' - k$ ou l'émission d'un phonon d'impulsion $-q$.

La règle d'or de Fermi, soit

$$W_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle k' | H_{e-ph} | k \rangle|^2 \Theta, \quad (10.12)$$

permet de calculer la probabilité de transition $W_{kk'}$ d'un électron de l'état k à k' , où Θ est la densité d'états disponibles pour la transition.

Pour la diffusion par absorption d'un phonon, la probabilité de transition donne

$$W_{kk'}^{abs} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n_{k'}, n_q - 1 | M_{kk'} c_{k'}^\dagger c_k a_q | n_k, n_q \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \varepsilon_q), \quad (10.13)$$

et de façon équivalente pour l'émission de phonon, on a

$$W_{kk'}^{emi} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n_{k'}, n_{-q} + 1 | M_{kk'} c_{k'}^\dagger c_k a_{-q}^\dagger | n_k, n_{-q} \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k + \varepsilon_{-q}), \quad (10.14)$$

où ε représente l'énergie et n l'occupation d'un état.

En utilisant les règles d'application des opérateurs [194],

$$a_q |n_q\rangle = \sqrt{n_q} |n_q - 1\rangle, \quad (10.15)$$

$$a_q^\dagger |n_q\rangle = \sqrt{n_q + 1} |n_q + 1\rangle, \quad (10.16)$$

$$c_{k'}^\dagger c_k |n_k\rangle = n_k (1 - n_{k'}) |n_{k'}\rangle, \quad (10.17)$$

et, en considérant que l'état initial est occupé ($n_k = 1$) et que l'état final est vide ($n_{k'} = 0$), on

arrive à une probabilité de transition totale de

$$W_{kk'} = W_{abs} + W_{emi}, \quad (10.18)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |M_{kk'}|^2 [n_q \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \epsilon_q) + (1 + n_{-q}) \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \epsilon_{-q})]. \quad (10.19)$$

La probabilité de diffusion totale d'un électron dans l'état k correspond à la somme des probabilités de transition vers l'ensemble des états k' possibles :

$$\frac{1}{\tau_k} = \sum_{k'} W_{kk'} = \sum_{k'} \frac{2\pi}{\hbar} |M_{kk'}|^2 [n_q \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \epsilon_q) + (1 + n_{-q}) \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \epsilon_{-q})], \quad (10.20)$$

où $1/\tau_k$ est le taux de diffusion d'un électron dans l'état k .

10.2.1 Taux de diffusion par les phonons acoustiques

À partir de la distribution de Bose-Einstein et en considérant que ces phonons sont de basse énergie ($\epsilon_q \ll k_B T$), on trouve les nombres d'occupation suivants

$$n_q = \frac{1}{1 + \exp(\epsilon_q/k_B T)} \approx \frac{k_B T}{\epsilon_q}, \quad (10.21)$$

$$1 + n_{-q} \approx 1 + \frac{k_B T}{\epsilon_q} \approx \frac{k_B T}{\epsilon_q}, \quad (10.22)$$

qui montrent que l'absorption et l'émission donnent une contribution identique au taux de diffusion.

La force d'interaction $D_{kk'}$ peut être représentée par un modèle de potentiel de déformation tel que $D_{kk'} = D_{ac} q$ et la relation de dispersion des phonons acoustique est linéaire à basse énergie tel que $\epsilon_q = \hbar v_q q$. En introduisant ces éléments dans l'Éq. 10.20 et en intégrant sur toutes les valeurs de k' , on trouve le taux de diffusion par les phonons acoustiques, soit

$$\frac{1}{\tau_{ac}} = 2 \frac{2\pi}{\hbar} D_{ac}^2 \frac{1}{2\rho v_q^2} \frac{k_B T}{\hbar v_F}, \quad (10.23)$$

où ρ est la densité linéique de masse du nanotube de carbone, qu'on peut ramener sous la

forme

$$\frac{1}{\tau_{ac}} = \frac{3\sqrt{3}a_{c-c}^2 D_{ac}^2 k_B T}{4\pi m_C \hbar^2 v_q^2 v_F d_t}, \quad (10.24)$$

où a_{c-c} est la longueur d'un lien carbone-carbone, m_C la masse d'un atome de carbone et d_t est le diamètre du nanotube.

10.2.2 Taux de diffusion par les phonons optiques et de bord de zone

Les phonons optiques et de bord de zone ont une énergie élevée ($\epsilon_{op/bz} \gg k_B T$), ce qui permet d'estimer les nombres d'occupation comme

$$n_q = \frac{1}{1 + \exp(\epsilon_{op/bz}/k_B T)} \approx 0, \quad (10.25)$$

$$1 + n_{-q} \approx 1 + 0 \approx 1, \quad (10.26)$$

ce qui montre que seul le processus d'émission de phonons contribue à la diffusion.

La dispersion de ces phonons peut être approximée comme une constante $\epsilon_{op/bz} = \hbar\omega_{op/bz}$, de même que la constante de couplage $D_{kk'} \approx D_{op/bz}$. En introduisant ces éléments dans l'Éq. 10.20, on trouve le taux de diffusion propre aux phonons optiques et de bord de zone

$$\frac{1}{\tau_{op/bz}} = \frac{2\pi}{\hbar} D_{op/bz}^2 \frac{\hbar}{2\rho\omega_{op/bz}} \frac{1}{\hbar v_f}, \quad (10.27)$$

où ρ est la densité linéique de masse du nanotube, qu'on peut ramener sous la forme

$$\frac{1}{\tau_{op/bz}} = \frac{3\sqrt{3}a_{c-c}^2 D_{op/bz}^2}{8\pi m_C v_F} \frac{1}{\epsilon_{op/bz} d_t}, \quad (10.28)$$

où a_{c-c} est la longueur d'un lien carbone-carbone, m_C la masse d'un atome de carbone et d_t est le diamètre du nanotube.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. E. Moore. *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, **38** (8), 1965.
- [2] S. M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons Inc, USA, 1969.
- [3] H. Mathieu. *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques*. Masson, Paris, 1998.
- [4] B. G. Streetman et S. Banerjee. *Solid State Electronic Devices*. New Jersey, pearson pr edition, 2006.
- [5] M. Schulz. *The end of the road for silicon ?* Nature, pages 729–730, 1999.
- [6] P. A. Packan. *Pushing the Limits*. Science, **285** (5436), 2079–2081, 1999.
- [7] M. Lundstrom. *Moore's law forever ?* Science, **299** (5604), 210–1, 2003.
- [8] M. L. Green, E. P. Gusev, R. Degraeve, et E. L. Garfunkel. *Ultrathin (<4 nm) SiO₂ and Si-O-N gate dielectric layers for silicon microelectronics : Understanding the processing, structure, and physical and electrical limits*. Journal of Applied Physics, **90** (5), 2057, 2001.
- [9] H. Wong et H. Iwai. *On the scaling issues and high- κ replacement of ultrathin gate dielectrics for nanoscale MOS transistors*. Microelectronic Engineering, **83** (10), 1867–1904, 2006.
- [10] P. Alivisatos. *The use of nanocrystals in biological detection*. Nature biotechnology, **22** (1), 47–52, 2004.
- [11] J. Wang. *Nanomaterial-based electrochemical biosensors*. The Analyst, **130** (4), 421, 2005.
- [12] J. Wang. *Electrochemical biosensors : towards point-of-care cancer diagnostics*. Biosensors & bioelectronics, **21** (10), 1887–92, 2006.

- [13] W. Lu et C. M. Lieber. *Nanoelectronics from the bottom up*. Nature materials, **6** (11), 841–50, 2007.
- [14] E. C. P. Smits, S. G. J. Mathijssen, P. A. van Hal, S. Setayesh, T. C. T. Geuns, K. A. H. A. Mutsaers, E. Cantatore, H. J. Wondergem, O. Werzer, R. Resel, M. Kemerink, S. Kirchmeyer, A. M. Muzafarov, S. A. Ponomarenko, B. de Boer, P. W. M. Blom, et D. M. de Leeuw. *Bottom-up organic integrated circuits*. Nature, **455** (7215), 956–959, 2008.
- [15] A. K. Geim et K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nature materials, **6** (3), 183–91, 2007.
- [16] B. Radisavljevic, a. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, et a. Kis. *Single-layer MoS2 transistors*. Nature nanotechnology, **6** (3), 147–50, 2011.
- [17] Y. Cui et C. M. Lieber. *Functional nanoscale electronic devices assembled using silicon nanowire building blocks*. Science, **291** (5505), 851–3, 2001.
- [18] Z. Jiang, Q. Qing, P. Xie, R. Gao, et C. M. Lieber. *Kinked p-n junction nanowire probes for high spatial resolution sensing and intracellular recording*. Nano letters, **12** (3), 1711–6, 2012.
- [19] G. Horowitz. *Organic Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, **10** (5), 365–377, 1998.
- [20] S. R. Forrest. *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature, **428** (6986), 911–8, 2004.
- [21] C. Joachim, J. K. Gimzewski, et a. Aviram. *Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices*. Nature, **408** (6812), 541–8, 2000.
- [22] A. Nitzan et M. A. Ratner. *Electron transport in molecular wire junctions*. Science, **300** (5624), 1384–9, 2003.

- [23] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, et M. L. Steigerwald. *Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation*. Nature, **442** (7105), 904–7, 2006.
- [24] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, **354** (6348), 56–58, 1991.
- [25] S. Iijima et T. Ichihashi. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, **363** (6430), 603–605, 1993.
- [26] L. X. Zheng, M. J. O’Connell, S. K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhador, M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu, et Y. T. Zhu. *Ultralong single-wall carbon nanotubes*. Nature materials, **3** (10), 673–6, 2004.
- [27] N. Hamada, S. Sawada, et A. Oshiyama. *New One-Dimensional Conductors - Graphitic Microtubules*. Physical Review Letters, **68** (10), 1579–1581, 1992.
- [28] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus. *Electronic structure of chiral graphene tubules*. Applied Physics Letters, **60** (18), 2204–2206, 1992.
- [29] Z. Yao, C. L. Kane, et C. Dekker. *High-field electrical transport in single-wall carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **84** (13), 2941–2944, 2000.
- [30] J. Kong, E. Yenilmez, T. Tombler, W. Kim, H. J. Dai, R. Laughlin, L. Liu, C. Jayanthi, et S. Wu. *Quantum Interference and Ballistic Transmission in Nanotube Electron Waveguides*. Physical Review Letters, **87** (10), 1–4, 2001.
- [31] A. Javey, J. Guo, M. Paulsson, Q. Wang, D. Mann, M. Lundstrom, et H. J. Dai. *High-field quasiballistic transport in short carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **92** (10), 2004.
- [32] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, et L. Zuppiroli. *Mechanical properties of carbon nanotubes*. Applied Physics A : Materials Science & Processing, **69** (3), 255–260, 1999.

- [33] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, et R. C. Haddon. *Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Accounts of Chemical Research, **35** (12), 1105–1113, 2002.
- [34] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, et W. A. de Heer. *Carbon nanotubes—the route toward applications*. Science, **297** (5582), 787–92, 2002.
- [35] 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** (17), 2447, 1998.
- [36] 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** (6624), 474–477, 1997.
- [37] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, et C. Dekker. *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. Nature, **393** (6680), 49–52, 1998.
- [38] E. S. Snow, J. P. Novak, P. M. Campbell, et D. Park. *Random networks of carbon nanotubes as an electronic material*. Applied Physics Letters, **82** (13), 2145, 2003.
- [39] S. J. Kang, C. Kocabas, T. Ozel, M. Shim, N. Pimparkar, M. A. Alam, S. V. Rotkin, et J. A. Rogers. *High-performance electronics using dense, perfectly aligned arrays of single-walled carbon nanotubes*. Nature nanotechnology, **2** (4), 230–6, 2007.
- [40] P. Avouris. *Carbon nanotube electronics*. Chemical Physics, **281** (2-3), 429–445, 2002.
- [41] P. Avouris et R. Martel. *Progress in carbon nanotube electronics and photonics*. MRS Bulletin, **35** (04), 306–313, 2010.
- [42] L. Qu, F. Du, et L. Dai. *Preferential syntheses of semiconducting vertically aligned single-walled carbon nanotubes for direct use in FETs*. Nano letters, **8** (9), 2682–7, 2008.
- [43] L. Ding, A. Tselev, J. Wang, D. Yuan, H. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li, et J. Liu. *Selective growth of well-aligned semiconducting single-walled carbon nanotubes*. Nano letters, **9** (2), 800–5, 2009.

- [44] A. R. Harutyunyan, G. Chen, T. M. Paronyan, E. M. Pigos, O. A. Kuznetsov, K. Hewa-parakrama, S. M. Kim, D. Zakharov, E. A. Stach, et G. U. Sumanasekera. *Preferential growth of single-walled carbon nanotubes with metallic conductivity*. *Science*, **326** (5949), 116–20, 2009.
- [45] H. Wang, L. Wei, F. Ren, Q. Wang, L. D. Pfefferle, G. L. Haller, et Y. Chen. *Chiral-selective CoSO₄/SiO₂ catalyst for (9,8) single-walled carbon nanotube growth*. *ACS nano*, **7** (1), 614–26, 2013.
- [46] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, et M. C. Hersam. *Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation*. *Nature nanotechnology*, **1** (1), 60–5, 2006.
- [47] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka, et H. Kataura. *Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography*. *Nature communications*, **2** (May), 309, 2011.
- [48] R. Krupke, F. Hennrich, H. V. Löhneysen, et M. M. Kappes. *Separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes*. *Science*, **301** (5631), 344–7, 2003.
- [49] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. a. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. McLean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, E. D. Semke, M. Usrey, et D. J. Walls. *Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly*. *Science*, **302** (5650), 1545–8, 2003.
- [50] D. Chattopadhyay, I. Galeska, et F. Papadimitrakopoulos. *A route for bulk separation of semiconducting from metallic single-wall carbon nanotubes*. *Journal of the American Chemical Society*, **125** (11), 3370–5, 2003.
- [51] H. Li, B. Zhou, Y. Lin, L. Gu, W. Wang, K. a. S. Fernando, S. Kumar, L. F. Allard, et Y.-P. Sun. *Selective interactions of porphyrins with semiconducting single-walled carbon nanotubes*. *Journal of the American Chemical Society*, **126** (4), 1014–5, 2004.
- [52] P. G. Collins, M. S. Arnold, et P. Avouris. *Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown*. *Science*, **292** (5517), 706–709, 2001.

- [53] C.-M. Yang, J. S. Park, K. H. An, S. C. Lim, K. Seo, B. Kim, K. A. Park, S. Han, C. Y. Park, et Y. H. Lee. *Selective removal of metallic single-walled carbon nanotubes with small diameters by using nitric and sulfuric acids*. The journal of physical chemistry. B, **109** (41), 19242–8, 2005.
- [54] G. Zhang, P. Qi, X. Wang, Y. Lu, X. Li, R. Tu, S. Bangsaruntip, D. Mann, L. Zhang, et H. Dai. *Selective etching of metallic carbon nanotubes by gas-phase reaction*. Science, **314** (5801), 974–7, 2006.
- [55] Y. Miyata, Y. Maniwa, et H. Kataura. *Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide*. The journal of physical chemistry. B, **110** (1), 25–9, 2006.
- [56] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, et R. E. Smalley. *Electronic structure control of single-walled carbon nanotube functionalization*. Science, **301** (5639), 1519–22, 2003.
- [57] L. An, Q. Fu, C. Lu, et J. Liu. *A simple chemical route to selectively eliminate metallic carbon nanotubes in nanotube network devices*. Journal of the American Chemical Society, **126** (34), 10520–10521, 2004.
- [58] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, et M. Korobov. *Organic Solvent Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes : Toward Solutions of Pristine Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, **104** (38), 8911–8915, 2000.
- [59] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. S. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, et R. C. Haddon. *Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, **282** (5386), 95–98, 1998.
- [60] M. Shaffer, X. Fan, et A. Windle. *Dispersion and packing of carbon nanotubes*. Carbon, **36** (11), 1603–1612, 1998.
- [61] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, et A. G. Yodh. *High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water*. Nano Letters, **3** (2), 269–273, 2003.

- [62] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, et Y. Talmon. *Individually Suspended Single-Walled Carbon Nanotubes in Various Surfactants*. Nano Letters, **3** (10), 1379–1382, 2003.
- [63] M. J. O’Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, et R. E. Smalley. *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*. Chemical Physics Letters, **342** (3-4), 265–271, 2001.
- [64] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, et N. G. Tassi. *DNA-assisted dispersion and separation of carbon nanotubes*. Nature materials, **2** (5), 338–42, 2003.
- [65] F. Pompeo et D. E. Resasco. *Water Solubilization of Single-Walled Carbon Nanotubes by Functionalization with Glucosamine*. Nano Letters, **2** (4), 369–373, 2002.
- [66] S. S. Karajanagi, H. Yang, P. Asuri, E. Sellitto, J. S. Dordick, et R. S. Kane. *Protein-assisted solubilization of single-walled carbon nanotubes*. Langmuir, **22** (4), 1392–5, 2006.
- [67] S. Ramesh, L. M. Ericson, V. A. Davis, R. K. Saini, C. Kittrell, M. Pasquali, W. E. Billups, W. W. Adams, R. H. Hauge, et R. E. Smalley. *Dissolution of Pristine Single Walled Carbon Nanotubes in Superacids by Direct Protonation*. The Journal of Physical Chemistry B, **108** (26), 8794–8798, 2004.
- [68] A. Pénicaud, P. Poulin, A. Derré, E. Anglaret, et P. Petit. *Spontaneous dissolution of a single-wall carbon nanotube salt*. Journal of the American Chemical Society, **127** (1), 8–9, 2005.
- [69] J. Liu, M. J. Casavant, M. Cox, D. Walters, P. Boul, W. Lu, A. Rimberg, K. Smith, D. T. Colbert, et R. E. Smalley. *Controlled deposition of individual single-walled carbon nanotubes on chemically functionalized templates*. Chemical Physics Letters, **303** (1-2), 125–129, 1999.

- [70] C. Klinke, J. B. Hannon, A. Afzali, et P. Avouris. *Field-effect transistors assembled from functionalized carbon nanotubes*. Nano letters, **6** (5), 906–10, 2006.
- [71] J. Cabana, M. Paillet, et R. Martel. *Directed assembly of SWNTs by electrostatic interactions and its application for making network transistors*. Langmuir, **26** (1), 607–12, 2010.
- [72] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, et H. Dai. *Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties*. Science, **283** (5401), 512–514, 1999.
- [73] J. Kong, H. Soh, A. Cassell, C. Quate, et H. Dai. *Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers*. Nature, **395** (3), 1–4, 1998.
- [74] X. Li, L. Zhang, X. Wang, I. Shimoyama, X. Sun, W.-S. Seo, et H. Dai. *Langmuir-blodgett assembly of densely aligned single-walled carbon nanotubes from bulk materials*. Journal of the American Chemical Society, **129** (16), 4890–1, 2007.
- [75] M. Engel, J. P. Small, M. Steiner, M. Freitag, A. A. Green, M. C. Hersam, et P. Avouris. *Thin film nanotube transistors based on self-assembled, aligned, semiconducting carbon nanotube arrays*. ACS nano, **2** (12), 2445–52, 2008.
- [76] M. C. LeMieux, M. Roberts, S. Barman, Y. W. Jin, J. M. Kim, et Z. Bao. *Self-sorted, aligned nanotube networks for thin-film transistors*. Science, **321** (5885), 101–4, 2008.
- [77] X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, et K. Matsushige. *Aligning single-wall carbon nanotubes with an alternating-current electric field*. Applied Physics Letters, **78** (23), 3714, 2001.
- [78] B. W. Smith, Z. Benes, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, et R. E. Smalley. *Structural anisotropy of magnetically aligned single wall carbon nanotube films*. Applied Physics Letters, **77** (5), 663, 2000.
- [79] K. Keren, R. S. Berman, E. Buchstab, U. Sivan, et E. Braun. *DNA-templated carbon nanotube field-effect transistor*. Science, **302** (5649), 1380–2, 2003.

- [80] M. P. Anantram et F. Léonard. *Physics of carbon nanotube electronic devices*. Reports on Progress in Physics, **69** (3), 507–561, 2006.
- [81] J.-C. Charlier, X. Blase, et S. Roche. *Electronic and transport properties of nanotubes*. Reviews of Modern Physics, **79** (2), 677–732, 2007.
- [82] M. J. Biercuk, S. Ilani, C. M. Marcus, et P. L. McEuen. Electrical transport in single-wall carbon nanotubes. In *Carbon Nanotubes - Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications*, number 2008, pages 455–493. 2008.
- [83] F. Léonard. *The physics of carbon nanotube devices*. William Andrew, Norwich, USA, 2009.
- [84] A. Hirsch et O. Vostrowsky. Functionalization of carbon nanotubes. In A. D. Schlüter, editor, *Functional molecular nanostructures*, pages 193–237. Springer, Berlin, 2005.
- [85] D. R. Cooper, B. D’Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, et V. Yu. *Experimental Review of Graphene*. ISRN Condensed Matter Physics, **2012**, 501686, 2012.
- [86] P. Wallace. *The Band Theory of Graphite*. Physical Review, **71** (9), 622–634, 1947.
- [87] R. Saito, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus. *Physical properties of carbon nanotubes*. Imperial College Press, London, UK, 1998.
- [88] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, et Y. Achiba. *Optical properties of single-wall carbon nanotubes*. Synthetic Metals, **103** (1-3), 2555–2558, 1999.
- [89] C. L. Kane et E. J. Mele. *Size, Shape, and Low Energy Electronic Structure of Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, **78** (10), 1932–1935, 1997.
- [90] M. Ouyang, J. Huang, C. Cheung, et C. Lieber. *Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes*. Science, **292**, 702–704, 2001.

- [91] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, et C. M. Lieber. *Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes*. Nature, **391** (6662), 62–64, 1998.
- [92] J. Wildoer, L. Venema, A. Rinzler, R. Smalley, et C. Dekker. *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*. Nature, **584** (10), 1996–1999, 1998.
- [93] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, et A. Jorio. *Raman spectroscopy of carbon nanotubes*. Physics Reports, **409** (2), 47–99, 2005.
- [94] M. S. Dresselhaus et P. C. Eklund. *Phonons in carbon nanotubes*. Advances in Physics, **49** (6), 705–814, 2000.
- [95] M. Lundstrom. *Fundamentals of Carrier Transport*. Cambridge University Press, 2009.
- [96] S. Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, UK, 1995.
- [97] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, et W. A. de Heer. *Carbon Nanotube Quantum Resistors*. Science, **280** (5370), 1744–1746, 1998.
- [98] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, et H. Park. *Fabry - Perot interference in a nanotube electron waveguide*. Nature, **411** (6838), 665–9, 2001.
- [99] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, et H. Dai. *Ballistic carbon nanotube field-effect transistors*. Nature, **424** (6949), 654–7, 2003.
- [100] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, et H. Dai. *Ballistic Transport in Metallic Nanotubes with Reliable Pd Ohmic Contacts*. Nano Letters, **3** (11), 1541–1544, 2003.
- [101] T. Kostyrko, M. Bartkowiak, et G. Mahan. *Localization in carbon nanotubes within a tight-binding model*. Physical Review B, **60** (15), 10735–10738, 1999.
- [102] N. Mott. *Conduction in non-crystalline materials*. Clarendon Press ; Oxford University Press, Oxford : New York : Toronto, 1987.

- [103] B. Chandra, V. Perebeinos, S. Berciaud, J. Katoch, M. Ishigami, P. Kim, T. Heinz, et J. Hone. *Low Bias Electron Scattering in Structure-Identified Single Wall Carbon Nanotubes : Role of Substrate Polar Phonons*. Physical Review Letters, **107** (14), 1–4, 2011.
- [104] H. Park, J. Zhao, et J. P. Lu. *Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes*. Nano letters, **6** (5), 916–9, 2006.
- [105] V. Popov et P. Lambin. *Intraband electron-phonon scattering in single-walled carbon nanotubes*. Physical Review B, **74** (7), 1–13, 2006.
- [106] V. Perebeinos, J. Tersoff, et P. Avouris. *Electron-phonon interaction and transport in semiconducting carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **94** (8), –, 2005.
- [107] J.-Y. 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** (3), 517–520, 2004.
- [108] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin. *Solid State Physics*. USA, thomson le edition, 1976.
- [109] C. L. Kane, E. J. Mele, R. S. Lee, J. E. Fischer, P. Petit, H. J. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, A. R. M. Verschueren, S. J. Tans, et C. Dekker. *Temperature-dependent resistivity of single-wall carbon nanotubes*. Europhysics Letters (EPL), **41** (6), 683–688, 1998.
- [110] J. Appenzeller, R. Martel, P. Avouris, H. Stahl, et B. Lengeler. *Optimized contact configuration for the study of transport phenomena in ropes of single-wall carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, **78** (21), 3313, 2001.
- [111] P. G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, et P. Avouris. *Current saturation and electrical breakdown in multiwalled carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **86** (14), 3128–3131, 2001.
- [112] E. Pop, D. Mann, J. Cao, Q. Wang, K. Goodson, et H. J. Dai. *Negative differential conductance and hot phonons in suspended nanotube molecular wires*. Physical Review Letters, **95** (15), 155505, 2005.

- [113] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. Ferrari, et J. Robertson. *Electron Transport and Hot Phonons in Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, **95** (23), 236802, 2005.
- [114] M. Lazzeri et F. Mauri. *Coupled dynamics of electrons and phonons in metallic nanotubes : Current saturation from hot-phonon generation*. Physical Review B, **73** (16), 1–6, 2006.
- [115] K. H. Baloch, N. Voskanyan, M. Bronsgeest, et J. Cumings. *Remote Joule heating by a carbon nanotube*. Nature nanotechnology, (April), 8–11, 2012.
- [116] E. Adam. *Électroluminescence et radiation thermique dans les nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2011.
- [117] R. V. Seidel, A. P. Graham, B. Rajasekharan, E. Unger, M. Liebau, G. S. Duesberg, F. Kreupl, et W. Hoenlein. *Bias dependence and electrical breakdown of small diameter single-walled carbon nanotubes*. Journal of Applied Physics, **96** (11), 6694, 2004.
- [118] C. a. Santini, P. M. Vereecken, a. Volodin, G. Groeseneken, S. De Gendt, et C. V. Haesendonck. *A study of Joule heating-induced breakdown of carbon nanotube interconnects*. Nanotechnology, **22** (39), 395202, 2011.
- [119] L. T. Singh et K. K. Nanda. *Electrical characteristics of multiwalled carbon nanotube arrays and influence of pressure*. AIP Advances, **2** (2), 022103, 2012.
- [120] E. Pop. *The role of electrical and thermal contact resistance for Joule breakdown of single-wall carbon nanotubes*. Nanotechnology, **19** (29), 295202, 2008.
- [121] B. Bourlon, D. C. Glattli, B. Placais, J. M. Berroir, C. Miko, L. Forro, et A. Bachtold. *Geometrical dependence of high-bias current in multiwalled carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **92** (2), 2004.
- [122] S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, et P. Avouris. *Vertical scaling of carbon nanotube field-effect transistors using top gate electrodes*. Applied Physics Letters, **80** (20), 3817, 2002.

- [123] Y. Zhang, T. Ichihashi, E. Landree, F. Nihey, et S. Iijima. *Heterostructures of single-walled carbon nanotubes and carbide nanorods*. Science, **285** (5434), 1719, 1999.
- [124] R. Martel, V. Derycke, C. Lavoie, J. Appenzeller, K. Chan, J. Tersoff, et P. Avouris. *Ambipolar Electrical Transport in Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, **87** (25), 256805, 2001.
- [125] J. Tersoff. *Contact resistance of carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, **74** (15), 2122, 1999.
- [126] P. Delaney et M. Di Ventra. *Comment on "Contact resistance of carbon nanotubes" [Appl. Phys. Lett. 74, 2122 (1999)]*. Applied Physics Letters, **75** (25), 4028, 1999.
- [127] M. P. Anantram, S. Datta, et Y. Xue. *Coupling of carbon nanotubes to metallic contacts*. Physical Review B, **61** (20), 14219–14224, 2000.
- [128] M. P. Anantram. *Which nanowire couples better electrically to a metal contact : Arm-chair or zigzag nanotube ?* Applied Physics Letters, **78**, 2055, 2001.
- [129] J. Palacios, A. Pérez-Jiménez, E. Louis, E. SanFabián, et J. Vergés. *First-Principles Phase-Coherent Transport in Metallic Nanotubes with Realistic Contacts*. Physical Review Letters, **90** (10), 106801, 2003.
- [130] N. Nemeč, D. Tománek, et G. Cuniberti. *Contact Dependence of Carrier Injection in Carbon Nanotubes : An Ab Initio Study*. Physical Review Letters, **96** (7), 076802, 2006.
- [131] N. Nemeč, D. Tománek, et G. Cuniberti. *Modeling extended contacts for nanotube and graphene devices*. Physical Review B, **77** (12), 125420, 2008.
- [132] A. D. Franklin et Z. Chen. *Length scaling of carbon nanotube transistors*. Nature nanotechnology, **5** (12), 858–62, 2010.
- [133] F. Léonard et J. Tersoff. *Role of fermi-level pinning in nanotube schottky diodes*. Physical review letters, **84** (20), 4693–6, 2000.

- [134] F. Léonard et A. Talin. *Size-Dependent Effects on Electrical Contacts to Nanotubes and Nanowires*. Physical Review Letters, **97** (2), 1–4, 2006.
- [135] Z. Chen, J. Appenzeller, J. Knoch, Y.-m. Lin, et P. Avouris. *The Role of Metal-Nanotube Contact in the Performance of Carbon Nanotube Field-Effect Transistors*. Nano Letters, **5** (7), 1497–1502, 2005.
- [136] Y. Nosho, Y. Ohno, S. Kishimoto, et T. Mizutani. *Relation between conduction property and work function of contact metal in carbon nanotube field-effect transistors*. Nanotechnology, **17** (14), 3412–5, 2006.
- [137] W. Kim, A. Javey, R. Tu, J. Cao, Q. Wang, et H. Dai. *Electrical contacts to carbon nanotubes down to 1 nm in diameter*. Applied Physics Letters, **87** (17), 173101, 2005.
- [138] E. H. Rhoderick et R. H. Williams. *Metal-semiconductor contacts*. 1988.
- [139] F. Léonard et J. Tersoff. *Novel Length Scales in Nanotube Devices*. Physical Review Letters, **83** (24), 5174–5177, 1999.
- [140] A. Odintsov. *Schottky Barriers in Carbon Nanotube Heterojunctions*. Physical Review Letters, **85** (1), 150–153, 2000.
- [141] A. W. Cummings et F. Léonard. *Electrostatic effects on contacts to carbon nanotube transistors*. Applied Physics Letters, **98** (26), 263503, 2011.
- [142] M. Freitag, J. C. Tsang, A. Bol, D. Yuan, J. Liu, et P. Avouris. *Imaging of the Schottky barriers and charge depletion in carbon nanotube transistors*. Nano letters, **7** (7), 2037–42, 2007.
- [143] S. Heinze, J. Tersoff, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, et P. Avouris. *Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors*. Physical Review Letters, **89** (10), 2–5, 2002.
- [144] M. Shim, N. W. Shi Kam, R. J. Chen, Y. Li, et H. Dai. *Functionalization of Carbon Nanotubes for Biocompatibility and Biomolecular Recognition*. Nano Letters, **2** (4), 285–288, 2002.

- [145] B. L. Allen, P. D. Kichambare, et A. Star. *Carbon Nanotube Field-Effect-Transistor-Based Biosensors*. *Advanced Materials*, **19** (11), 1439–1451, 2007.
- [146] T. Zhang, S. Mubeen, N. V. Myung, et M. A. Deshusses. *Recent progress in carbon nanotube-based gas sensors*. *Nanotechnology*, **19** (33), 332001, 2008.
- [147] S. S. Wong, E. Joselevich, A. T. Woolley, C. L. Cheung, et C. M. Lieber. *Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology*. *Nature*, **394**, 52–55, 1998.
- [148] A. T. C. Johnson, S. M. Khamis, G. Preti, J. Kwak, et A. Gelperin. *DNA-Coated Nanosensors for Breath Analysis*. *IEEE Sensors Journal*, **10** (1), 159–166, 2010.
- [149] Y. Choi, I. S. Moody, P. C. Sims, S. R. Hunt, B. L. Corso, I. Perez, G. a. Weiss, et P. G. Collins. *Single-molecule lysozyme dynamics monitored by an electronic circuit*. *Science*, **335** (6066), 319–24, 2012.
- [150] A. Hirsch. *Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes*. *Angewandte Chemie International Edition*, **41** (11), 1853, 2002.
- [151] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, et M. Prato. *Chemistry of carbon nanotubes*. *Chemical reviews*, **106** (3), 1105–36, 2006.
- [152] Y.-L. Zhao et J. F. Stoddart. *Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes*. *Accounts of chemical research*, **42** (8), 1161–71, 2009.
- [153] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. J. F. Harris, et M. L. H. Green. *A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes*. *Nature*, **372** (6502), 159–162, 1994.
- [154] C. J. Tabin, M. P. Speed, B. W. Smith, M. Monthieux, et D. E. Luzzi. *Encapsulated C₆₀ in carbon nanotubes*. *Nature*, **396**, 6709, 1998.
- [155] C. Roquelet, J.-S. Lauret, V. Alain-Rizzo, C. Voisin, R. Fleurier, M. Delarue, D. Garrot, A. Loiseau, P. Roussignol, J. a. Delaire, et E. Deleporte. *Pi-stacking functionalization of carbon nanotubes through micelle swelling*. *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, **11** (8), 1667–72, 2010.

- [156] M. S. Arnold, S. I. Stupp, et M. C. Hersam. *Enrichment of single-walled carbon nanotubes by diameter in density gradients*. Nano letters, **5** (4), 713–8, 2005.
- [157] J. L. Bahr et J. M. Tour. *Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes*. Journal of Materials Chemistry, **12** (7), 1952–1958, 2002.
- [158] A. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. Huffman, F. Rodríguez-Macías, P. Boul, A. Lu, D. Heymann, D. Colbert, R. Lee, J. Fischer, A. Rao, P. Eklund, et R. Smalley. *Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes : process, product, and characterization*. Applied Physics A : Materials Science & Processing, **67** (1), 29–37, 1998.
- [159] J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, et J. M. Tour. *Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts : a bucky paper electrode*. Journal of the American Chemical Society, **123** (27), 6536–42, 2001.
- [160] H. Hu, B. Zhao, M. A. Hamon, K. Kamaras, M. E. Itkis, et R. C. Haddon. *Sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes by addition of dichlorocarbene*. Journal of the American Chemical Society, **125** (48), 14893–900, 2003.
- [161] C. A. Dyke et J. M. Tour. *Unbundled and Highly Functionalized Carbon Nanotubes from Aqueous Reactions*. Nano Letters, **3** (9), 1215–1218, 2003.
- [162] R. L. McCreery et A. J. Bergren. Surface Functionalization in the Nanoscale Domain. In M. Stepanova et S. Dew, editors, *Nanofabrication*, chapter 7, pages 163–190. Springer Vienna, Vienna, 2012.
- [163] K. Balasubramanian, M. Friedrich, C. Jiang, Y. Fan, a. Mews, M. Burghard, et K. Kern. *Electrical Transport and Confocal Raman Studies of Electrochemically Modified Individual Carbon Nanotubes*. Advanced Materials, **15** (18), 1515–1518, 2003.
- [164] C. Wang, Q. Cao, T. Ozel, A. Gaur, J. A. Rogers, et M. Shim. *Electronically selective chemical functionalization of carbon nanotubes : correlation between Raman spectral and electrical responses*. Journal of the American Chemical Society, **127** (32), 11460–11468, 2005.

- [165] A. López-Bezanilla, F. Triozon, S. Latil, X. Blase, et S. Roche. *Effect of the chemical functionalization on charge transport in carbon nanotubes at the mesoscopic scale*. Nano letters, **9** (3), 940–944, 2009.
- [166] A. Lopez-Bezanilla, X. Blase, et S. Roche. *Quantum transport properties of chemically functionalized long semiconducting carbon nanotubes*. Nano Research, **3** (4), 288–295, 2010.
- [167] J. Cabana et R. Martel. *Probing the reversibility of sidewall functionalization using carbon nanotube transistors*. Journal of the American Chemical Society, **129** (8), 2244–2245, 2007.
- [168] C. M. Aguirre-Carmona. *Carbon nanotube networks for thin film electronic applications*. Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal, 2007.
- [169] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, et J. E. Fischer. *Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique*. Nature, **388** (6644), 756–758, 1997.
- [170] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, et R. E. Smalley. *Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes*. Science, **273** (5274), 483–487, 1996.
- [171] J. Kong, A. M. Cassell, et H. Dai. *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, **292** (4-6), 567–574, 1998.
- [172] C. T. Kingston, Z. J. Jakubek, S. Dénommée, et B. Simard. *Efficient laser synthesis of single-walled carbon nanotubes through laser heating of the condensing vaporization plume*. Carbon, **42** (8-9), 1657–1664, 2004.
- [173] E. Flahaut, R. Bacsa, A. Peigney, et C. Laurent. *Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes*. Chemical Communications, (12), 1442–1443, 2003.

- [174] K. Choi, J. Bourgoïn, S. Auvray, D. Esteve, G. Duesberg, S. Roth, et M. Burghard. *Controlled deposition of carbon nanotubes on a patterned substrate*. Surface science, **462** (1-3), 195–202, 2000.
- [175] W. Kern et D. A. Puotinen. *Cleaning Solution Based on Hydrogen Peroxide for use in semiconductor technology*. RCA Review, page 187, 1970.
- [176] J. Lee, C. Park, J. Kim, J. Kim, J. Park, et K. Yoo. *Formation of low-resistance ohmic contacts between carbon nanotube and metal electrodes by a rapid thermal annealing method*. Journal of Physics D : Applied Physics, **33**, 1953, 2000.
- [177] J. L. Bahr et M. James. *Highly functionalized carbon nanotubes using in situ generated diazonium compounds*. Chemistry of materials, **13** (11), 3823–3824, 2001.
- [178] E. C. Friedrich, J. M. Domek, et R. Y. Pong. *Cyclopropanations of alkenes using dibromomethane*. The Journal of Organic Chemistry, **50** (23), 4640–4642, 1985.
- [179] J. Cabana, S. Lavoie, et R. Martel. *Thermal chemistry of methylene- and phenyl-functionalized carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, **132** (4), 1389–94, 2010.
- [180] C. M. Aguirre, P. L. Levesque, M. Paillet, F. Lapointe, B. C. St-Antoine, P. Desjardins, et R. Martel. *The Role of the Oxygen/Water Redox Couple in Suppressing Electron Conduction in Field-Effect Transistors*. Advanced Materials, **21** (30), 3087–3091, 2009.
- [181] 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** (2), 193–198, 2003.
- [182] R. Graupner. *Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes*. Journal of Raman Spectroscopy, **38** (6), 673–683, 2007.
- [183] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus. *Structural (n, m) determination of isolated single-wall carbon*

- nanotubes by resonant Raman scattering*. Physical review letters, **86** (6), 1118–1121, 2001.
- [184] M. Paillet, F. Meunier, M. Verhaegen, S. Blais-Ouellette, et R. Martel. *High performance resonance Raman spectroscopy using volume Bragg gratings as tunable light filters*. The Review of scientific instruments, **81** (5), 053111, 2010.
- [185] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, et A. A. Firsov. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, **306** (5696), 666–9, 2004.
- [186] X. Duan, Y. Huang, Y. Cui, J. Wang, et C. M. Lieber. *Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices*. Nature, **409** (6816), 66–9, 2001.
- [187] F. Léonard et A. A. Talin. *Electrical contacts to one- and two-dimensional nanomaterials*. Nature nanotechnology, **6** (12), 773–783, 2011.
- [188] J. Appenzeller, J. Knoch, V. Derycke, R. Martel, S. Wind, et P. Avouris. *Field-Modulated Carrier Transport in Carbon Nanotube Transistors*. Physical Review Letters, **89** (12), 126801, 2002.
- [189] J. Appenzeller, M. Radosavljević, J. Knoch, et P. Avouris. *Tunneling Versus Thermionic Emission in One-Dimensional Semiconductors*. Physical Review Letters, **92** (4), 048301, 2004.
- [190] Y. F. Chen et M. S. Fuhrer. *Tuning from thermionic emission to ohmic tunnel contacts via doping in Schottky-barrier nanotube transistors*. Nano Letters, **6** (9), 2158–2162, 2006.
- [191] J. Svensson, A. a. Sourab, Y. Tarakanov, D. S. Lee, S. J. Park, S. J. Baek, Y. W. Park, et E. E. B. Campbell. *The dependence of the Schottky barrier height on carbon nanotube diameter for Pd-carbon nanotube contacts*. Nanotechnology, **20** (17), 175204, 2009.

- [192] D. Perello et M. Kim. *Quantitative Experimental Analysis of Schottky Barriers and Poole-Frenkel Emission in Carbon Nanotube Devices*. IEEE Transactions on Nanotechnology, **8** (3), 355–360, 2009.
- [193] Y. F. Chen et M. S. Fuhrer. *Electric-field-dependent charge-carrier velocity in semiconducting carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **95** (23), 2005.
- [194] D. J. Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. New Jersey, pearson pr edition, 2005.
- [195] 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** (26), 4007, 2000.
- [196] J. Chen, A. M. Rao, S. Lyuksyutov, M. E. Itkis, M. A. Hamon, H. Hu, R. W. Cohn, P. C. Eklund, D. T. Colbert, R. E. Smalley, et R. C. Haddon. *Dissolution of Full-Length Single-Walled Carbon Nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, **105** (13), 2525–2528, 2001.
- [197] Y. Chen, R. C. Haddon, S. Fang, A. M. Rao, P. C. Eklund, W. H. Lee, E. C. Dickey, E. A. Grulke, J. C. Pendergrass, A. Chavan, B. E. Haley, et R. E. Smalley. *Chemical Attachment of Organic Functional Groups to Single-walled Carbon Nanotube Material*. Journal of Materials Research, **13** (09), 2423–2431, 1998.
- [198] S. Pekker, J.-P. Salvetat, E. Jakab, J.-M. Bonard, et L. Forró. *Hydrogenation of Carbon Nanotubes and Graphite in Liquid Ammonia*. The Journal of Physical Chemistry B, **105** (33), 7938–7943, 2001.
- [199] T. Nakajima, S. Kasamatsu, et Y. Matsuo. *Synthesis and characterization of fluorinated carbon nanotube*. European journal of solid state and inorganic chemistry, **33** (9), 831–840, 1996.
- [200] E. Mickelson, C. Huffman, A. Rinzler, R. Smalley, R. Hauge, et J. Margrave. *Fluorination of single-wall carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, **296** (1-2), 188–194, 1998.

- [201] A. C. Ford, M. Shaughnessy, B. M. Wong, A. A. Kane, O. V. Kuznetsov, K. L. Krafcik, W. E. Billups, R. H. Hauge, et F. Léonard. *Physical removal of metallic carbon nanotubes from nanotube network devices using a thermal and fluidic process*. *Nanotechnology*, **24** (10), 105202, 2013.
- [202] E. R. Margine, M.-L. Bocquet, et X. Blase. *Thermal stability of graphene and nanotube covalent functionalization*. *Nano letters*, **8** (10), 3315–9, 2008.
- [203] J. L. Janssen, J. Beaudin, N. D. M. Hine, P. D. Haynes, et M. Côté. *Bromophenyl functionalization of carbon nanotubes : an ab initio study*. *Nanotechnology*, **24** (37), 375702, 2013.
- [204] D. Bouilly, J. Cabana, et R. Martel. *Electrical Transport of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes Functionalized with Monovalent Phenyl Groups*. *ECS Transactions*, **45** (20), 47–55, 2013.
- [205] Y.-S. Lee et N. Marzari. *Cycloaddition Functionalizations to Preserve or Control the Conductance of Carbon Nanotubes*. *Physical Review Letters*, **97** (11), 116801, 2006.
- [206] R. Li, Z. Shang, G. Wang, Y. Pan, Z. Cai, et X. Zhao. *Study on dichlorocarbene cycloaddition isomers of armchair single-walled carbon nanotubes*. *Journal of Molecular Structure : THEOCHEM*, **583** (1-3), 241–247, 2002.
- [207] X. Lu, F. Tian, et Q. Zhang. *The [2+1] Cycloadditions of Dichlorocarbene, Silylene, Germylene, and Oxycarbonylnitrene onto the Sidewall of Armchair (5,5) Single-Wall Carbon Nanotube*. *The Journal of Physical Chemistry B*, **107** (33), 8388–8391, 2003.
- [208] Z. Chen, S. Nagase, A. Hirsch, R. C. Haddon, W. Thiel, et P. von Ragué Schleyer. *Sidewall opening of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) by chemical modification : a critical theoretical study*. *Angewandte Chemie (International ed.)*, **43** (12), 1552–4, 2004.
- [209] Y.-Y. Chu et M.-D. Su. *Theoretical study of addition reactions of carbene, silylene, and germylene to carbon nanotubes*. *Chemical Physics Letters*, **394** (4-6), 231–237, 2004.

- [210] J. Lu, S. Nagase, X. Zhang, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Akasaka, D. Yu, et Z. Gao. *Structural evolution of [2+1] cycloaddition derivatives of single-wall carbon nanotubes : From open structure to closed three-membered ring structure with increasing tube diameter*. Journal of Molecular Structure : THEOCHEM, **725** (1-3), 255–257, 2005.
- [211] H. F. Bettinger. *Addition of carbenes to the sidewalls of single-walled carbon nanotubes*. Chemistry-a European Journal, **12** (16), 4372–9, 2006.
- [212] J. Lu, D. Wang, S. Nagase, M. Ni, X. Zhang, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, T. Akasaka, Z. Gao, D. Yu, H. Ye, Y. Zhou, et W. N. Mei. *Evolution of the electronic properties of metallic single-walled carbon nanotubes with the degree of CCl₂ covalent functionalization*. The Journal of Physical Chemistry B, **110** (11), 5655–8, 2006.
- [213] C. Liu, Q. Zhang, F. Stellacci, N. Marzari, L. Zheng, et Z. Zhan. *Carbene-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Electrical Properties*. Small, **7** (9), 1257–1263, 2011.
- [214] D. Bouilly, J. Cabana, et R. Martel. *Unaltered electrical conductance in single-walled carbon nanotubes functionalized with divalent adducts*. Applied Physics Letters, **101** (5), 053116, 2012.
- [215] R. Pfeiffer, T. Pichler, Y. A. Kim, et H. Kuzmany. Double-wall carbon nanotubes. In A. Jorio, G. Dresselhaus, et M. S. Dresselhaus, editors, *Carbon nanotubes : advanced topics in the synthesis, structure, properties, and applications*, volume 111, pages 495–530. Springer-Verlag Berlin, Berlin, 2008.
- [216] Y. Miyamoto, S. Saito, et D. Tománek. *Electronic interwall interactions and charge redistribution in multiwall nanotubes*. Physical Review B, **65** (4), 041402, 2001.
- [217] W. Song, M. Ni, J. Lu, Z. X. Gao, S. Nagase, D. P. Yu, H. Q. Ye, et X. W. Zhang. *Electronic structures of semiconducting double-walled carbon nanotubes : Important effect of interlay interaction*. Chemical Physics Letters, **414** (4-6), 429–433, 2005.

- [218] S. Uryu et T. Ando. *Electronic intertube transfer in double-wall carbon nanotubes with impurities : Tight-binding calculations*. Physical Review B, **76** (15), 155434, 2007.
- [219] V. Zólyomi, J. Koltai, A. Ruzsnyák, J. Kürti, A. Gali, F. Simon, H. Kuzmany, A. Szabados, et P. Surján. *Intershell interaction in double walled carbon nanotubes : Charge transfer and orbital mixing*. Physical Review B, **77** (24), 1–10, 2008.
- [220] A. A. Green et M. C. Hersam. *Processing and properties of highly enriched double-wall carbon nanotubes*. Nature Nanotechnology, **4** (1), 64–70, 2009.
- [221] D. A. Tsyboulski, Y. Hou, N. Fakhri, S. Ghosh, R. Zhang, S. M. Bachilo, M. Pasquali, L. W. Chen, J. Liu, et R. B. Weisman. *Do Inner Shells of Double-Walled Carbon Nanotubes Fluoresce ?* Nano Letters, **9** (9), 3282–3289, 2009.
- [222] M. Kociak, K. Suenaga, K. Hirahara, Y. Saito, T. Nakahira, et S. Iijima. *Linking chiral indices and transport properties of double-walled carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **89** (15), 155501, 2002.
- [223] J. F. Colomer, L. Henrard, P. Launois, G. Van Tendeloo, A. A. Lucas, et P. Lambin. *Bundles of identical double-walled carbon nanotubes*. Chemical Communications, (22), 2592–2593, 2004.
- [224] A. Hashimoto, K. Suenaga, K. Urita, T. Shimada, T. Sugai, S. Bandow, H. Shinohara, et S. Iijima. *Atomic correlation between adjacent graphene layers in double-wall carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **94**, 045504, 2005.
- [225] B. Chandra, R. Caldwell, M. Huang, L. M. Huang, M. Y. Sfeir, S. P. O'Brien, T. F. Heinz, et J. Hone. *Electrical transport measurements of nanotubes with known (n, m) indices*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, **243** (13), 3359–3364, 2006.
- [226] K. H. Liu, W. L. Wang, Z. Xu, X. D. Bai, E. G. Wang, Y. G. Yao, J. Zhang, et Z. F. Liu. *Chirality-Dependent Transport Properties of Double-Walled Nanotubes Measured in Situ on Their Field-Effect Transistors*. Journal of the American Chemical Society, **131** (1), 62–63, 2009.

- [227] F. Villalpando-Paez, H. Son, D. Nezich, Y. P. Hsieh, J. Kong, Y. A. Kim, D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones, et M. S. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy Study of Isolated Double-Walled Carbon Nanotubes with Different Metallic and Semiconducting Configurations*. *Nano Letters*, **8** (11), 3879–3886, 2008.
- [228] R. R. Bacsa, A. Peigney, C. Laurent, P. Puech, et W. S. Bacsa. *Chirality of internal metallic and semiconducting carbon nanotubes*. *Physical Review B*, **65**, 161404(R), 2002.
- [229] A. A. Green et M. C. Hersam. *Properties and application of double-walled carbon nanotubes sorted by outer-wall electronic type*. *ACS nano*, **5** (2), 1459–67, 2011.
- [230] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, C. Kramberger, C. Schaman, T. Pichler, H. Kataura, Y. Achiba, J. Kurti, et V. Zolyomi. *Unusual high degree of unperturbed environment in the interior of single-wall carbon nanotubes*. *Physical Review Letters*, **90** (22), 225501, 2003.
- [231] H. Muramatsu, Y. A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, A. Yonemoto, H. Arikai, F. Okino, et H. Touhara. *Fluorination of double-walled carbon nanotubes*. *Chemical Communications*, (15), 2002–2004, 2005.
- [232] T. Hayashi, D. Shimamoto, Y. A. Kim, H. Muramatsu, F. Okino, H. Touhara, T. Shimada, Y. Miyauchi, S. Maruyama, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, et M. Endo. *Selective optical property modification of double-walled carbon nanotubes by fluorination*. *ACS nano*, **2** (3), 485–488, 2008.
- [233] K. Iakoubovskii, N. Minami, T. Ueno, S. Kazaoui, et H. Kataura. *Optical characterization of double-wall carbon nanotubes : Evidence for inner tube shielding*. *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (30), 11194–11198, 2008.
- [234] D. Bouilly, J. Cabana, F. Meunier, M. Desjardins-Carrière, F. Lapointe, P. Gagnon, F. L. Larouche, E. Adam, M. Paillet, R. Martel, M. Desjardins-Carrière, F. F. Lapointe, et F. L. Larouche. *Wall-Selective Probing of Double-Walled Carbon Nanotubes Using Covalent Functionalization*. *ACS nano*, **5** (6), 4927–4934, 2011.

- [235] T. Michel, M. Paillet, D. Nakabayashi, M. Picher, V. Jourdain, J. C. Meyer, A. A. Zahab, et J.-L. Sauvajol. *Indexing of individual single-walled carbon nanotubes from Raman spectroscopy*. Physical Review B, **80** (24), 245416, 2009.
- [236] A. H. Brozena, J. Moskowitz, B. Shao, S. Deng, H. Liao, K. J. Gaskell, et Y. Wang. *Outer wall selectively oxidized, water-soluble double-walled carbon nanotubes*. Journal of the American Chemical Society, **132** (11), 3932–8, 2010.
- [237] A. Bachtold, C. Strunk, J. Salvetat, et J. Bonard. *Aharonov–Bohm oscillations in carbon nanotubes*. Nature, **397**, 673–675, 1999.
- [238] B. Bourlon, C. Miko, L. Forro, D. C. Glattli, et A. Bachtold. *Determination of the intershell conductance in multiwalled carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **93** (17), 176806, 2004.
- [239] P. T. Araujo et A. Jorio. *The role of environmental effects on the optical transition energies and radial breathing mode frequency of single wall carbon nanotubes*. physica status solidi (b), **245** (10), 2201–2204, 2008.
- [240] D. Levshov, T. Michel, T. Than, M. Paillet, R. Arenal, V. Jourdain, Y. I. Yuzyuk, et J.-L. Sauvajol. *Comparative Raman Study of Individual Double-Walled Carbon Nanotubes and Single-Walled Carbon Nanotubes*. Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, **8** (1), 9–15, 2013.
- [241] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim, et K. L. Shepard. *Current saturation in zero-bandgap, topgated graphene field-effect transistors*. Nature Nanotechnology, **3** (11), 654–659, 2008.
- [242] J. Y. Huang, S. Chen, S. H. Jo, Z. Wang, D. X. Han, G. Chen, M. S. Dresselhaus, et Z. F. Ren. *Atomic-scale imaging of wall-by-wall breakdown and concurrent transport measurements in multiwall carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **94** (23), 2005.
- [243] 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** (12), 3618–22, 2007.

- [244] M. A. Kuroda, A. Cangelaris, et J. P. Leburton. *Nonlinear transport and heat dissipation in metallic carbon nanotubes*. Physical Review Letters, **95** (26), 2005.
- [245] E. Pop. *The role of electrical and thermal contact resistance for Joule breakdown of single-wall carbon nanotubes*. Nanotechnology, **19** (29), 295202, 2008.
- [246] G. K. Goswami et K. K. Nanda. *Electrical breakdown of carbon nanotube devices and the predictability of breakdown position*. AIP Advances, **2** (2), 022129, 2012.
- [247] A. Maiti et A. Ricca. *Metal-nanotube interactions - binding energies and wetting properties*. Chemical Physics Letters, **395** (1-3), 7–11, 2004.
- [248] Y. He, J. Zhang, Y. Wang, et Z. Yu. *Coating geometries of metals on single-walled carbon nanotubes*. Applied Physics Letters, **96** (6), 063108, 2010.
- [249] J. Huang, A. L. Ng, Y. Piao, C.-F. Chen, A. a. Green, C.-F. Sun, M. C. Hersam, C. S. Lee, et Y. Wang. *Covalently functionalized double-walled carbon nanotubes combine high sensitivity and selectivity in the electrical detection of small molecules*. Journal of the American Chemical Society, **135** (6), 2306–12, 2013.
- [250] P. L. Taylor et O. Heinonen. *A quantum approach to condensed matter physics*. Cambridge edition, 2002.