



HAL
open science

Transport électronique dans les nanotubes de carbone; étude sous champ magnétique

Benjamin Lassagne

► **To cite this version:**

Benjamin Lassagne. Transport électronique dans les nanotubes de carbone; étude sous champ magnétique. Physique [physics]. INSA de Toulouse, 2006. Français. NNT : . tel-00120612

HAL Id: tel-00120612

<https://theses.hal.science/tel-00120612>

Submitted on 15 Dec 2006

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

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

N° d'ordre: 849

THÈSE

Présentée devant

devant l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse

par

Benjamin LASSAGNE

pour obtenir

le grade de : DOCTEUR INGÉNIEUR DE L'INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES APPLIQUÉES DE TOULOUSE

Spécialité : Physique et Nanophysique

**Transport électronique dans les nanotubes de
carbone, étude sous champ magnétique.**

soutenue le 27 Octobre 2006 devant la commission d'examen

Geert Rikken	LNCMP-CNRS, Toulouse (France)	Président
Adrian Bachtold	ICN, CNM-CSIC Barcelone (Espagne)	Rapporteur
Lazló Forró	EPFL, Lausanne (Suisse)	Rapporteur
Stephan Roche	DRFMC, CEA Grenoble (France)	Examineur
Jean Marc Broto	LNCMP-UPS, Toulouse (France)	Directeur
Bertrand Raquet	LNCMP-INSA, Toulouse (France)	Directeur

Spécialité : Nanophysique, Nanomesure, Nanocomposant.

Prénom : Benjamin

NOM : LASSAGNE

Titre : Transport électronique dans les nanotubes de carbone, étude sous champ magnétique.

Date de soutenance : 27 octobre 2006

N° d'ordre : 849

Nombre de pages : 177 pages

Jury

Geert Rikken	LNCMP-CNRS, Toulouse (France)	Président
Adrian Bachtold	ICN, CNM-CSIC Barcelone (Espagne)	Rapporteur
Lazló Forró	EPFL, Lausanne (Suisse)	Rapporteur
Stephan Roche	DRFMC, CEA Grenoble (France)	Examineur
Jean Marc Broto	LNCMP-UPS, Toulouse (France)	Directeur
Bertrand Raquet	LNCMP-INSA, Toulouse (France)	Directeur

Laboratoire : Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés (CNRS-INSA-UPS) à Toulouse.

Résumé :

Cette thèse a pour objet l'étude du transport électronique dans les nanotubes de carbone grâce à l'utilisation combinée d'un fort champ magnétique (60T) et d'un contrôle électrostatique du dopage électronique. Il s'agit alors de montrer les rôles clés joués par la structure de bande en énergie et par le désordre. Plusieurs types de tubes métalliques de qualité structurale variable ont été étudiés. Selon le rapport entre le libre parcours moyen élastique (l_e) et la circonférence du nanotube (L), différents régimes apparaissent. Lorsque $l_e \ll L$, le désordre favorise l'apparition d'un régime diffusif de type localisation faible typique des systèmes désordonnés. L'influence de la structure de bande est alors négligeable. Lorsque l_e est comparable à L , une compétition régit par le dopage apparaît entre la contribution du désordre (localisation faible) et des interactions électroniques, et la contribution de la structure de bande. Lorsque $l_e \gg L$, une conduction balistique s'installe et met en avant le rôle unique de la structure de bande. Une ouverture complète du gap en énergie sous champ magnétique est observée (effet Aharonov-Bohm, AB). Une modélisation basée sur le formalisme de Landauer rend alors compte du rôle prépondérant des barrières Schottky aux contacts. C'est la première évidence expérimentale de l'effet AB par les modulations des barrières Schottky.

MOTS CLES :

Nanotubes de carbone, physique mésoscopique, transport électronique, nanotechnologies, champ magnétique intense.

First Name : Benjamin

Name : LASSAGNE

Title : Electronic transport in carbon nanotubes, study under magnetic field.

Laboratory : Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés (CNRS-INSA-UPS) at Toulouse.

Abstract :

This thesis is devoted to the study of the electronic transport in carbon nanotubes. In this scheme, we combine a high magnetic field (60T) with an electrostatic control of the electronic doping. The goal is to show the key role played by the energy band structure and the disorder. Several kind of metallic tubes with variable structural quality have been studied. Depending on the ratio between the elastic mean free path (l_e) and the nanotube circumference (L), different regimes appear. When $l_e < L$, the disorder favours the apparition of a diffusive regime like weak localization typical of disorder systems. Then, the influence of the band structure is negligible. When l_e is of the order of L , a competition governed by the electronic doping, appears between disorder (weak localisation) and electronic interaction contribution, and the band structure contribution. When $l_e \gg L$, a ballistic conduction is established and clearly shows the unique role of the band structure. A complete opening of the energy gap under magnetic field is observed (Aharonov-Bohm effect, AB). A simulation based on the Landauer formalism explains the prominent role of the Schottky barrier at the contacts. It is the first experimental evidence of the Aharonov-Bohm Schottky barrier modulations.

KEYWORDS :

Carbon nanotubes, mesoscopic physic, electronic transport, nanotechnologies, intense magnetic field.

Si nous retirons un avantage immédiat de l'objet fabriqué [...], si même cet avantage est tout ce que l'inventeur cherchait, il est peu de choses en comparaison des idées nouvelles, des sentiments nouveaux que l'invention peut faire surgir de tous côtés, comme si elle avait pour effet essentiel de nous hausser au-dessus de nous même et, par là, d'élargir notre horizon.
par Henri Bergson.

Rermerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Mr.Geert Rikken pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour avoir accepté d'être président du Jury.

Je suis très reconnaissant envers Adrian Bachtold et Laszló Forró pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de ma thèse, ainsi qu'envers Stephan Roche d'avoir accepté d'être examinateur.

Durant ces trois années, j'ai été encadré par Jean Marc Broto et Bertrand Raquet, je leur suis très reconnaissant et même plus encore pour tout ce qu'ils m'ont apporté, que ce soit professionnellement ou humainement parlant, je n'ai pas de mots pour leur exprimer toute ma gratitude. J'ai particulièrement apprécié travailler dans la constante bonne humeur, ceci n'empêchant en aucun cas l'avance de mon travail de thèse, tout au contraire. J'espère beaucoup revenir les embêter dans quelques années et partager encore plein de choses. D'ici là j'aurai sûrement renouvelé mon stock de blagues mémorables, si je vous jure, je serai devenu champion de squash et surtout je serai trilingue !

Je remercie encore une fois Laszló Forró pour nous avoir fournis les nanotubes multi-parois me permettant d'obtenir les plus beaux résultats de ma thèse.

Un très grand merci à Emmanuel Flahaut pour nous avoir fournis les nanotubes double-parois ainsi que pour sa bonne humeur et sa grande disponibilité.

Je suis reconnaissant envers le personnel du LAAS pour m'avoir formé aux techniques de salle blanche et plus particulièrement envers Frank Carcenac et Christophe Vieu.

Je remercie Jean Pierre Cleuziou du CEMES pour les bons moments que nous avons passé en salle blanche et en dehors et pour tout ce qu'il a apporté comme innovations technologiques. Je remercie également Thierry Ondarçuhu pour m'avoir formé en début de thèse aux techniques de dépôt ainsi que pour sa constante disponibilité.

Je remercie encore Stephan Roche ainsi que François Triozon et Rémy Avriller pour l'apport théorique qu'ils nous ont apporté durant ces trois années de thèse et pour l'enthousiasme dont ils ont fait preuve.

Je remercie Jesus Gonzales de m'avoir chaleureusement accueilli lors de mon formidable séjour au Venezuela, je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie également Harisson Rakoto et Michel Goiran pour leurs conseils et leur éternelle bonne humeur, laquelle a rendu mon séjour fort agréable.

Merci à Walter Escoffier pour l'aide et les précieux conseils qu'il m'a donné lors

de la préparation de ma soutenance de thèse. Je regrette beaucoup de ne pas avoir eu l'opportunité de travailler davantage avec lui.

Je remercie aussi Marc Nardone et Abdelaziz Zitouni pour leur apport en cryogénie.

Je remercie Françoise Mateo et Séverine Bories pour tout le travail qu'elles fournissent au secrétariat.

Un très, très, très grand merci à mes compagnons et amis de laboratoire qui m'ont fait partager outre leur expérience indiscutable, leur soutien, leur bonne humeur, surtout lors de nos excursions (il faut appeler ça comme ça) mémorables au moment du repas et en dehors de notre laboratoire. Je remercie les anciens : Loic Drigo (père spirituel hors limite du laboratoire alias yaourt man et surtout l'homme qui a toujours le mot juste), Bertrand Griffe (le président et père du goût et de la saveur), Cyril Proust, David Vignolles, Laurent Rigal, Evert Haanappel... les thésards : Vanessa Vidal (VV l'espionne poitevine bientôt docteur), Julien Levallois (le fils (de loin) spirituel de Dubosc et qui ne sera jamais docteur...), Sébastien Nanot (mon "fils", bon courage à toi), Marius Millot (non je suis pas une horloge géante...)... les nouveaux : Jérôme Béard (Mac Giver à la française), Ludovic Bosseaux (non je dirais pas son surnom...au fait merci pour rendre l'informatique si simple)...

Je remercie également le reste du personnel du laboratoire qui ont participé à la bonne réussite de mon séjour.

Un énorme merci à mes amis de toujours qui ont partagé tellement de choses avec moi et ceci depuis nos années d'insouciance lycéenne et Insaïenne et qui en partageront encore beaucoup d'autres (désolé pour vous). Sans ordre de préférence, ne me refaites pas le parcours des douzes maisons (ils comprendront) pour savoir qui sera le gagnant : Nicolas (je te filerais la note de téléphone en fait c'était pas gratuit, trop dur pour toi, tu verras on le montera notre labo de physique ultime, courage à toi.), Doc' Florent (Flo tu sais la microscopie, on te l'a jamais dit mais, à part ça je vois dans ma boule de cristal que t'iras loin, pas autant que moi... mais ça sera pas mal, merci pour les bonnes tranches de vie que l'on a passé ensemble), Naïs et la petite dernière Laly, Pierre Pennarun (je continuerais à te hanter "petit" même à Barcelone et surtout reste zen!), Bruno (un jour je te ferai conduire ma Ferrari, si si je te jure un jour), Vince, Pif, Mathieu, Magalie, Virginie, Judith, Sylvain, Christelle et Ben, Laurent, Sophie (la petite rousse), Seb et Laura.....

Je remercie évidemment mes parents de m'avoir soutenu, de m'avoir encouragé, d'avoir toujours été présents quand il fallait, je suis fier de leur faire honneur en arrivant là où j'en suis aujourd'hui. Je remercie ma "petite" soeur de m'avoir écouté et réconforté et pour tout ce qu'elle m'apporte.

Enfin, je remercie chaleureusement et sans "limite" ma tendre et chère Delphine

de m'avoir supporté, de m'avoir fait oublier les tracas (si si je te promets), de m'avoir écouté, soutenu, de m'avoir tant apporté et aussi pour tout ce qu'elle m'apportera encore et encore.

Table des matières

Table des matières	13
Introduction	17
1 Transport électronique dans les systèmes mésoscopiques	21
1.1 Longueurs caractéristiques	22
1.1.1 Longueur d'onde électronique de Fermi	22
1.1.2 Libre parcours moyen élastique et inélastique	22
1.1.3 Longueur de cohérence de phase	23
1.2 Transport électronique	24
1.2.1 Transport classique, Modèle de Drude/Boltzman	24
1.2.1.1 Modèle de Boltzman	24
1.2.1.2 Lien avec la diffusion électronique	27
1.2.2 Modèle de Landauer-Büttiker	28
1.2.2.1 Transport balistique	28
1.2.2.2 Conductance d'un système désordonné	29
1.2.2.3 Transport incohérent	31
1.2.2.4 Transport cohérent	32
1.2.3 Transport quantique, localisation faible	33
1.2.3.1 Correction à la conductivité	33
1.2.3.2 Fluctuation de la conductivité	37
1.2.3.3 Effet du champ magnétique	38
1.2.3.4 Magnétoconductance positive	39
1.2.3.5 Effet Al'tshuler-Aronov-Spivak et Aharonov-Bohm	40
1.3 Les interactions électroniques	41
1.3.1 Blocage de Coulomb	41
1.3.1.1 Principe	41
1.3.1.2 Conditions d'observations	46
1.3.2 Système de basses dimensions et interactions électroniques : Liquide de Luttinger versus Blocage de Coulomb non conventionnel	46
1.4 Conclusion	48
2 Structure et propriétés électroniques des nanotubes de carbone	49
2.1 Structure géométrique	49

2.1.1	Le graphite	49
2.1.2	Les nanotubes	51
2.2	Structure de bande électronique	53
2.2.1	La méthode des liaisons fortes	53
2.2.2	Le graphite	54
2.2.3	Les nanotubes	55
2.3	Modulation de la structure de bande sous champ magnétique.	58
2.3.1	Méthode des liaisons fortes sous champ magnétique	59
2.3.2	Champ magnétique parallèle à l'axe du tube	60
2.3.3	Champ magnétique perpendiculaire à l'axe du tube	64
2.4	Conclusion	65
3	Transport électronique dans les nanotubes de carbone	67
3.1	Transport dans un nanotube parfait	67
3.2	Effet d'un désordre homogène de type Anderson	69
3.3	Effet de défauts réels	72
3.4	Effet du champ magnétique	74
3.4.1	Champ magnétique parallèle	75
3.4.2	Champ magnétique perpendiculaire	76
3.5	Conclusion	77
4	Techniques expérimentales	79
4.1	Matériels utilisés	79
4.1.1	Nanotube double paroi (DWCNT)	79
4.1.2	Nanotube multi paroi (MWCNT) du CIRIMAT	80
4.1.3	Nanotube multi paroi (MWCNT) de l'EPFL	80
4.1.4	Nanotube multi paroi (MWCNT) de Nanocyl	81
4.2	Dépôt des tubes	82
4.2.1	Peignage moléculaire	83
4.2.2	Micropipettage	85
4.3	Lithographie électronique	86
4.4	NanoConnexion	88
4.5	Mesure de conductance	89
4.5.1	Protection des nanotubes	89
4.5.2	Caractérisation à champ nul	91
4.5.3	Détermination de la capacité de couplage	91
4.5.4	Génération de champ magnétique pulsé intense	94
4.5.5	Mesure de magnéto-transport	94
4.6	Conclusion	96
5	Résultats expérimentaux, magnéto-transport	97
5.1	Transport dans un MWCNT très désordonné	98
5.1.1	Echantillon	98
5.1.2	Spectroscopie Raman	99

5.1.3	Caractérisation électronique	100
5.1.3.1	Mesure en fonction de T et V_b	101
5.1.3.2	Mesure en fonction de V_g	102
5.1.3.3	Mesure de la magnétoconductance	104
5.1.3.4	Analyse de la dépendance en température de la conductance	107
5.1.4	Discussion	109
5.1.5	Conclusion	110
5.2	Transport dans un DWCNT diffusif	111
5.2.1	Echantillon	111
5.2.2	Caractérisation en fonction de T , V_b , V_g	111
5.2.3	Magnétoconductance à 80K	114
5.2.4	Magnétoconductance à 4K	117
5.2.5	Discussion	121
5.2.6	Conclusion	122
5.3	Transport dans des MWCNT quasi-balistique	122
5.3.1	Présentation des deux échantillons	123
5.3.2	Caractérisations électroniques en fonction de V_g et V_b et T	123
5.3.2.1	$I(V)$ et $G(V_g)$ de l'échantillon A	123
5.3.2.2	$I(V)$, $G(V_g)$ et $R(T)$ de l'échantillon B	125
5.3.3	Magnétoconductance en fonction de V_g et T	129
5.3.3.1	Magnétoconductance à 103K de l'échantillon A	129
5.3.3.2	Magnétoconductance de l'échantillon B	130
5.3.4	Analyse des résultats de la magnétoconductance sous champ magnétique parallèle et à haute température	133
5.3.4.1	Régime balistique à température nulle	133
5.3.4.2	Régime balistique en température	137
5.3.4.3	Modélisation des barrières Schottky à l'interface métal/nanotube	140
5.3.4.4	Modélisation de la conductance avec les barrières Schottky en fonction de la température et de la tension de grille	143
5.3.4.5	Comparaison théorie-expérience : Estimation des profils de barrière Schottky	147
5.3.5	Conclusion	150
	Conclusion	153
	A Élément complémentaire sur le transport électronique	155
A.1	Détermination du coefficient de diffusion électronique	155
A.2	Equivalence entre l_0 définissant le coefficient de transmission et l_e le libre parcours moyen	156
A.3	Calcul de la probabilité d'une trajectoire électronique	156
A.4	Complément sur le blocage de Coulomb	159

B	Suppression des phénomènes d'induit par la méthode de détection synchrone	161
C	Calcul des coefficients de transmission et de la masse effective	163
C.1	Détermination du coefficient de transmission dans le cas de la barrière triangulaire	163
C.2	Détermination de la masse effective	164
D	Liste de publications	167
D.1	Journals internationaux	167
D.2	Conférences internationales	167
	Bibliographie	172
	Table des figures	173

Introduction

Depuis 15 ans, la ferveur engendrée par les nanotubes de carbone, à la limite entre la macro-molécule et le solide, n'a cessé de croître. L'implication de la communauté scientifique est née suite à la découverte en 1991 par Sumio Iijima [1] d'une nouvelle forme cristalline du carbone. A cette époque, seul trois formes cristallines étaient identifiées par la communauté scientifique, et de manière générale utilisées dans la vie courante : le diamant matériau précieux si bien connu des joailliers, formé par du carbone hybridé sp^3 , le graphite formé par du carbone hybridé sp^2 , utilisé entre autre, pour les mines de crayons et les fullerènes (C_{60}) découverts en 1985 [2], moins connus du public et très proches de la structure des nanotubes. Ils ont la particularité d'être formés par 12 pentagones et 20 hexagones à l'identique d'un ballon de football. Bien que dérivés du même composé atomique, ces différentes structures cristallines présentent des propriétés totalement différentes, notamment les deux premières. Tandis que le diamant est isolant électrique, très bon conducteur thermique et très dur, le graphite est un semi-métal plus ou moins bon conducteur du courant et un matériau mou et ductile.

Les nanotubes de carbone forment une structure cylindrique en "nid d'abeille" de carbone hybridé sp^2 (légèrement sp^3 à cause de la courbure). Leurs diamètres s'échelonnent entre 1nm et plusieurs dizaines de nanomètre ($>50nm$) pour des longueurs pouvant atteindre plusieurs millimètres. Ils sont donc un système mésoscopique par excellence. Une vue de l'esprit très commode, comme on le verra dans la suite de l'exposé, consiste à imaginer que le nanotube est formé par l'enroulement d'une feuille de graphite (graphène) sur elle-même. Selon l'angle d'enroulement, nous pouvons alors définir les différentes géométries ou chiralité des nanotubes.

Pourquoi les nanotubes suscitent-ils autant d'intérêts? Bien que dérivés du graphite, ils présentent des propriétés nouvelles tout à fait remarquables. L'une des plus marquantes, est leur aptitude selon leur diamètre et leur chiralité, à être soit métallique soit semi-conducteur. Ils sont l'unique matériau dans la nature à posséder cette propriété. Elle est une manifestation frappante du caractère quantique de la matière, la périodicité induite par l'enroulement du graphène sur lui-même entraîne une quantification des vecteurs d'ondes électroniques. Elle autorise ou inhibe, selon la chiralité, les états électroniques responsables de la conduction électronique. Cette propriété alliée à leur taille nanométrique, est à l'origine de l'effervescence suscitée dans le domaine de la nanoélectronique. La course effrénée à la miniaturisation des puces électroniques basées sur le silicium arrivera, d'après la loi de Moore, à son terme dans quelques années, et ceci à cause des limitations propres au silicium et aux technologies associées. Les nano-

tubes seraient alors un excellent candidat à son remplacement, les métalliques seraient utilisés pour l'inter-connections et les semiconducteurs comme transistors. Bien que de nombreux progrès ont été réalisés dans cette optique, notamment dans la réalisation de transistors [3, 4, 5], ou encore de circuits logiques [6, 7], la difficulté à fabriquer de manière contrôlée des tubes métalliques ou semiconducteurs n'est pas résolue et de nombreux progrès sont encore à faire dans la manipulation et l'intégration de tels objets dans des technologies existantes.

Au delà de leur potentialité, ils représentent un objet d'étude idéal pour comprendre la physique fondamentale des systèmes uni (ou quasi-uni) dimensionnels. Les premières études des propriétés électroniques des nanotubes de carbone connectés individuellement ont très rapidement révélé la richesse des phénomènes physiques explorés, citons la mise en évidence du transport balistique à température ambiante [8, 9], les régimes diffusifs dominés par les effets d'interférences quantiques [10, 11, 12], les effets de dimensionnalité et le rôle des interactions électroniques aux petites échelles, décrites en termes de liquide de Luttinger ou de blocage de Coulomb non conventionnel [13, 14, 15]. L'application d'un champ magnétique dont la longueur magnétique est comparable aux dimensions du nanotube, permet de sonder ces différents régimes ainsi que des phénomènes purement quantique tel que l'effet Aharonov-Bohm ou la formation de niveaux de Landau.

L'objet de cette thèse est l'étude expérimentale du transport électronique dans les nanotubes de carbone et ceci grâce à la combinaison d'un fort champ magnétique et d'un contrôle du dopage électrostatique. Le but est d'identifier les régimes de conduction et de comprendre les effets combinés de la structure électronique et des défauts à l'échelle moléculaire.

Dans une première partie, nous présenterons les régimes de conduction électronique propres aux basses dimensions et les effets d'un champ magnétique.

Ensuite, nous présenterons la structure géométrique et électronique des nanotubes de carbone afin de comprendre la relation entre la chiralité et l'apparition de l'état métallique ou semiconducteur. Les effets du champ magnétique seront détaillés de manière avancées, ce dernier étant l'outil principale de notre étude.

Dans une troisième partie, nous résumerons les avancées théoriques relatives aux propriétés de transport des nanotubes de carbone.

Dans une quatrième partie, les techniques expérimentales de manipulation et de mesure des propriétés électroniques seront détaillées.

Dans une cinquième partie, les résultats expérimentaux relatifs aux différents nanotubes caractérisés durant ce travail de thèse seront présentés. Trois types de tubes ont été mesurés. En premier, nous mettons en évidence le rôle du désordre sur la dépendance en énergie des longueurs caractéristiques du transport électronique telles que le libre parcours moyen élastique et la longueur de cohérence de phase électronique dans un nanotube multiparoie désordonné en régime diffusif [16]. En second, l'étude d'un nanotube double paroi en régime diffusif intermédiaire nous permet de mettre en exergue l'antagonie entre un régime diffusif de type localisation faible typique d'un système mésoscopique désordonné et l'ouverture du gap électronique (l'effet Aharonov-Bohm), typique des nanotubes de carbone, en fonction du dopage électrostatique [17]. Pour finir, nous présenterons un phénomène de modulation des barrières Schottky par l'effet

Aharonov-Bohm dans des nanotubes multiparois balistiques. Le modèle théorique permettant de décrire l'évolution de la magnétoconductance est décrit et les paramètres pertinents caractérisant les barrières Schottky à l'interface nanotube/électrode sont déduits des ajustements entre l'expérience et la théorie.

Chapitre 1

Transport électronique dans les systèmes mésoscopiques

L'étude du transport électronique est un sujet vaste et complexe. C'est un problème à N corps hors équilibre où il s'agit de décrire la réponse de la mer d'électrons, interagissant à la fois avec le réseau cristallin et avec elle-même, à l'application d'un champ électrique, thermique ou encore magnétique. De nombreux régimes de transport plus ou moins complexes existent : transport diffusif, balistique, localisation faible ou forte, quantification en niveau de Landau, liquide de Luttinger..... Ils peuvent être traités de manière plus ou moins simple, c'est à dire soit par des considérations classiques ou bien plus avancées, de type quantique. En effet, la conductivité électronique d'un métal massif, par exemple, est très bien décrite par un modèle à un électron soumis à une dynamique semi-classique. Tandis que celle d'un système unidimensionnel ou encore d'un îlot contenant peu d'électrons ne peut être décrite que par la mécanique quantique, les interactions entre électrons dans ces systèmes de petites dimensions étant prépondérantes à cause de la faible efficacité de l'écrantage électronique. Dans ce chapitre sont présentés les différents régimes de conduction pouvant nous permettre de comprendre le transport des électrons au sein des nanotubes de carbone, objets mésoscopiques par excellence. Nous présenterons en premier lieu les longueurs caractéristiques du transport, elles autorisent la définition des différents régimes et les limites de validité des différentes approches théoriques. Ensuite le modèle semi-classique de Boltzman sera présenté. Il nous permet d'introduire le transport classique diffusif. C'est une description essentielle à la compréhension générale du transport. Ensuite nous présenterons le modèle de Landauer/Büttiker et sa correspondance avec le modèle de Boltzman, idéale pour introduire le transport balistique dans les systèmes mésoscopiques ainsi que le phénomène de localisation faible, manifestation du caractère ondulatoire des électrons. Les effets du champ magnétique seront alors mis en évidence, comme les effets Al'tshuler Aronov Spivak et Aharonov-Bohm. Ensuite nous ferons une présentation du Blocage de Coulomb, phénomène à la fois lié aux interactions entre électrons et au caractère ponctuel de la charge électronique. Nous finirons par une description très brève des interactions électroniques dans les systèmes de basses dimensions.

1.1 Longueurs caractéristiques

Dans la description des régimes de transport électronique, différentes longueurs caractéristiques interviennent. Elles permettent de définir l'apparition des différents régimes de conduction (diffusif, balistique) et de définir les limites de validité des différentes approches théoriques, à savoir soit une description quantique de la matière soit une description semi-classique de type Boltzman.

1.1.1 Longueur d'onde électronique de Fermi

Dans un système dégénéré type métal, la mer d'électrons est occupée jusqu'à l'énergie de Fermi E_f . Les électrons responsables de la conduction du courant ont une longueur d'onde proche de la longueur d'onde de Fermi λ_f . Elle permet à elle seule de caractériser nombre de propriétés d'un métal comme la densité électronique, la vitesse des électrons de conduction. Nous avons :

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \implies E_f = \frac{\hbar^2 k_f^2}{2m^*} \implies v_f = \frac{\hbar k_f}{m^*} \quad (1.1)$$

avec $m^* = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$: la masse effective de l'électron dans le cristal, k_f : le vecteur d'onde de Fermi ($k_f = \frac{2\pi}{\lambda_f}$) et v_f : la vitesse de Fermi.

1.1.2 Libre parcours moyen élastique et inélastique

Dans un système désordonné et/ou à soumis à l'agitation thermique, les électrons de conduction subissent des collisions sur leur trajectoire. Les principales causes sont :

- les impuretés statiques, elles provoquent des collisions élastiques, sans perte d'énergie, seule la direction de propagation est modifiée.
- les phonons, vibrations du réseau atomique activées par la température, ils provoquent des collisions inélastiques avec transfert d'énergie.

On définit pour ces différents type de collisions, deux temps caractéristiques τ_e et τ_i ainsi que des probabilité de collisions par unité de temps associées, P_{col-el} et P_{col-in} :

$$\begin{aligned} \tau_e &: \text{temps de collision élastique} \\ \text{tel que } P_{col-el}(dt) &= \frac{dt}{\tau_e} \end{aligned} \quad (1.2)$$

$$\begin{aligned} \tau_i &: \text{temps de collision inélastique} \\ \text{tel que } P_{col-in}(dt) &= \frac{dt}{\tau_i} \end{aligned} \quad (1.3)$$

S'en suit la définition de deux longueurs caractéristiques du transport, le libre parcours moyen élastique, $l_e = v_f \tau_e$ et le libre parcours moyen inélastique, $l_i = v_f \tau_i$. Ces deux longueurs représentent la distance que parcourt balistiquement un électron avant de faire une collision élastique ou inélastique.

1.1.3 Longueur de cohérence de phase

Lorsque $\tau_i > \tau_e$, une nouvelle longueur "inélastique", plus pertinente doit être définie : la longueur de cohérence de phase L_φ . En effet, selon cette condition, entre deux collisions inélastiques le transport est diffusif (l'électron suit plusieurs collisions élastiques) et non plus balistique. Nous avons ainsi pendant le temps τ_i , τ_i/τ_e trajectoires balistiques d'orientation aléatoire et de longueur l_e . Nous définissons alors L_φ dans une direction donnée de la manière suivante :

$$L_\varphi^2 = \frac{\tau_i}{\tau_e} l_e^2 \langle \cos(\theta)^2 \rangle = \frac{1}{2} v_f l_e \tau_i \quad (1.4)$$

$$L_\varphi^2 = D \tau_i \quad \text{avec } D = \frac{1}{2} v_f l_e. \quad (1.5)$$

Avec $l_e^2 \langle \cos(\theta)^2 \rangle$ la valeur moyenne de l_e^2 dans une direction donnée et D : le coefficient de diffusion électronique (cf annexe A)

Cette longueur définit la distance sur laquelle un électron diffuse en gardant sa phase électronique. Pour être plus précis, les collisions inélastiques ne conservent pas la norme du vecteur d'onde \vec{k} de l'électron. La phase électronique est ainsi perdue contrairement aux collisions élastiques, lesquelles conservent la norme. Imaginons une interférence entre 2 ondes électronique Ψ_1 et Ψ_2 :

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= A_1 e^{ik_1 \cdot x_1}, & \Psi_2 &= A_2 e^{ik_2 \cdot x_2} \\ |\Psi|^2 &= |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2A_1 A_2 \cos(k_1 \cdot x_1 - k_2 \cdot x_2) \end{aligned} \quad (1.6)$$

Le terme en *cos* représente l'interférence entre les deux ondes et dépend de leur différence de phase. Dans le cas de collisions élastiques $k_1 = k_2 = k$, la phase au cours d'un trajet est toujours définie, elle est fixée et est égale à $k \cdot (x_1 - x_2)$. Dans le cas de collisions inélastiques, la norme du vecteur k est perdue de manière aléatoire, en moyenne la phase est nulle de par sa fluctuation. Le terme d'interférences disparaît. La longueur de phase électronique est la longueur caractéristique à considérer dans tous les phénomènes d'interférences électroniques comme on le verra par la suite.

Une remarque est à soulever. Le temps de collision inélastique, en général dû aux collisions avec les phonons est comme on vient de le montrer responsable de la perte de cohérence. Or il existe un autre processus entraînant un déphasage des fonctions d'ondes électroniques et donc une perte de cohérence, ce sont les interactions $e^- - e^-$ [18]. Cependant ce processus ne modifie pas le temps de collision inélastique. Il est donc plus judicieux d'introduire un temps de perte de cohérence de phase τ_φ pour être plus général.

1.2 Transport électronique

En fonction du rapport entre les longueurs caractéristiques définies précédemment, différents régimes de conduction prennent place. Afin de décrire de manière simple ces régimes, différents formalismes sont introduits.

1.2.1 Transport classique, Modèle de Drude/Boltzman

Le régime classique de conduction électroniques est défini lorsque les conditions suivantes sont satisfaites (pour une précision des conditions de validité [19, 20]) :

- $\tau_i \ll \tau_e$. Comme nous l'avons vu auparavant les interférences entre ondes électroniques disparaissent, les électrons sont incohérents. Ils subissent les collisions comme des particules classiques.

- $l_e, l_i \ll L$. Les électrons diffusent au sein du système en subissant un grand nombre de collisions.

- $l_e k_f \gg 1$: critère de Ioffel-Reggel. Cette dernière condition signifie que le libre parcours moyen est beaucoup plus grand que la longueur d'onde de Fermi. Dans le cas contraire, des phénomènes importants de localisation électronique apparaissent, une description quantique des électrons devient alors nécessaire.

1.2.1.1 Modèle de Boltzman

Une fois les limites de validité définies, nous pouvons établir un cadre décrivant le régime classique. Pour cela, une description semi-classique consistant à combiner le caractère quantique du solide, c'est à dire le fait qu'il possède une structure de bande avec une description classique de la dynamique électronique est introduite. Dans un potentiel cristallin périodique, les électrons sont représentés par des ondes de Bloch de vecteur d'onde k [19]. On définit alors une vitesse de groupe de la manière suivante :

$$v(k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m^*} \quad (1.7)$$

avec m^* : la masse effective de l'électron dans le cristal et $P = \hbar k$: l'impulsion.

Comme il n'y a pas de phénomènes d'interférences $\tau_i \ll \tau_e$ la dynamique électronique entre chaque collision est décrite simplement par les lois classiques du mouvement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} &= \vec{F}, \quad \vec{F} : \text{forces extérieures appliquées à l'électron} \\ \implies \hbar \vec{k} &= \vec{P} \implies m^* \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \vec{F} \end{aligned} \quad (1.8)$$

L'électron dans un cristal suit la même dynamique qu'une particule dans le vide ayant pour masse la masse effective du cristal m^* différente de la masse réelle de l'électron m_e . Elle permet de prendre en compte l'influence du potentiel périodique cristallin.

Le modèle de Boltzman consiste à décrire l'évolution de la répartition en énergie des électrons sous l'influence d'une force extérieure. A l'équilibre thermodynamique, sans force extérieure, les électrons obéissent à la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_f}{k_B T}\right)} \quad (1.9)$$

avec $f(E)$: probabilité d'occupation de l'énergie E , E_f : le niveau de Fermi ou le potentiel chimique et k_B : la constante de Boltzman.

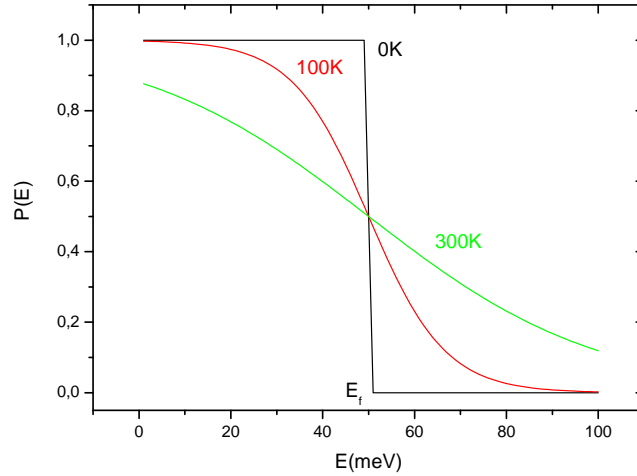


FIG. 1.1 – Evolution de la distribution de Fermi-Dirac pour 0K, 100K et 300K. $E_f = 50\text{meV}$

Pour une température nulle, les électrons occupent tous les niveaux d'énergies jusqu'à E_f (cf figure 1.1). La distribution en énergie des électrons évolue sous l'application d'une force extérieure. Considérons l'application d'un champ électrique \vec{E} ($\vec{F} = -e\vec{E}$). Les électrons sont soumis à la fois aux collisions dans le cristal et au champ électrique. L'équation de la dynamique électronique s'écrit alors de la manière suivante, les collisions (caractérisée par τ) jouant le rôle d'un frottement [19] :

$$\frac{\partial \vec{P}}{\partial t} = -\frac{\vec{P}(t)}{\tau} - e\vec{E} \quad (1.10)$$

En régime stationnaire, les électrons ont une vitesse de dérive \vec{v}_d déduite de l'équation précédente telle que :

$$\vec{v}_d = -e\frac{\vec{E}\tau}{m^*} \quad (1.11)$$

La valeur moyenne de la vitesse électronique est donc égale à \vec{v}_d . Pour déterminer l'évolution de la distribution en électron sous l'influence du champ électrique nous devons passer par la résolution rigoureuse de l'équation de Boltzman [19, 20, 21].

$$\frac{df}{dt_{col}} = \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} + \vec{v}(\vec{k}) \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \quad (1.12)$$

Cependant, sous l'application d'un champ électrique, connaissant la vitesse moyenne de dérive des électrons \vec{v}_d , nous pouvons déterminer l'évolution de f sans passer par la résolution de l'équation 1.12 de la manière suivante :

$$\langle v \rangle = \frac{1}{\int_k f(k) D(k) dk} \int_k v(k) f(k) D(k) dk = v_d \quad (1.13)$$

avec $f(k)$: la distribution hors équilibre des électrons et $D(k) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^n$ la densité d'état en k (n : nombre de dimensions)

Sans champ électrique la vitesse moyenne des électrons est nulle car il y a autant d'électrons pour les états tels que $k < 0$ et $k > 0$. Sous l'application d'un champ électrique, les électrons acquièrent une vitesse moyenne \vec{v}_d , ceci signifie que la distribution de Fermi-Dirac n'est plus symétrique par rapport à $k = 0$. A basse température nous avons :

$$v_d = \frac{1}{\int_k f(k) D(k) dk} \left(\int_{-k_f+k_d}^0 -v(k) f(k) D(k) dk + \int_0^{k_f+k_d} v(k) f(k) D(k) dk \right) \quad (1.14)$$

$$\Rightarrow v_d = \frac{\hbar k_d}{m^*} = \frac{-eE\tau}{m^*} \quad (1.15)$$

$$\Rightarrow k_d = \frac{-eE\tau}{\hbar} \quad (1.16)$$

avec k_d : le vecteur d'onde de déplacement dû au champ électrique.

L'application d'un champ électrique conduit au déplacement dans l'espace des phases de la distribution de Fermi-Dirac d'un vecteur k_d tel que $f(k) = f_0(k - k_d)$ (figure 1.2).

Nous pouvons évaluer alors le courant dans le système en remarquant que seul les électrons compris entre $-k_f + k_d$ et $k_f + k_d$ participent au courant (figure 1.2).

On peut montrer que le courant J s'écrit [19] :

$$\begin{aligned} \vec{J} &= -e \int_{E(-k_f+k_d)}^{E(k_f+k_d)} f(E) \overrightarrow{v(E)} D(E) dk \\ \vec{J} &= \sigma \vec{E} \end{aligned} \quad (1.17)$$

$$\Rightarrow \sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*} \quad \text{avec } \sigma \text{ la conductivité et } n : \text{ la densité en électrons.}$$

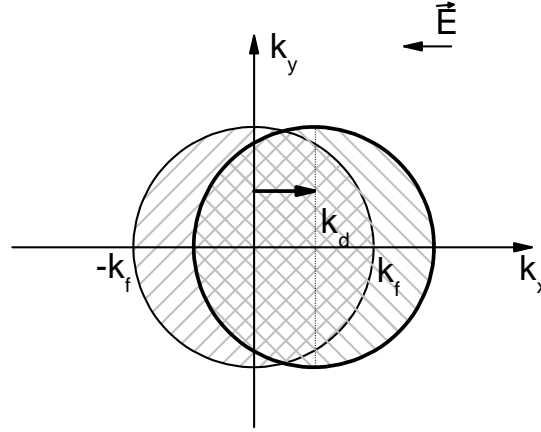


FIG. 1.2 – Evolution de la distribution de Fermi-Dirac sous l'influence d'un champ électrique.

La conductivité est pilotée par τ , moins il y a d'impuretés plus τ augmente et plus la conductivité augmente. De cette expression en découle la loi d'Ohm, la résistance R (inverse de la conductance) est une grandeur additive.

$$I = J.S \frac{V}{L} \implies I = \frac{1}{R} V \quad \text{avec } R = \rho \frac{L}{S} \text{ et } \rho = \frac{1}{\sigma}. \quad (1.18)$$

Un conducteur en régime classique (incohérent) voit sa résistance augmentée linéairement avec la longueur du système.

1.2.1.2 Lien avec la diffusion électronique

Les électrons dans un métal dégénéré ont un comportement diffusif, c'est à dire qu'ils se propagent au sein du système en faisant beaucoup de collisions de manière aléatoire. Ils ont un mouvement de type Brownien caractérisé par le coefficient de diffusion $D = \frac{1}{d} v_f l_e$ (annexe A). Relions la conductivité au coefficient de diffusion électronique.

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m^*}, \quad n = A_d \frac{k_f^d}{\pi} \quad \text{avec } d : \text{ la dimension du système et } A_1 = 1, A_2 = \frac{1}{4} \text{ et } A_3 = \frac{1}{6}$$

$$\sigma = \frac{e^2 A_d k_f^d \tau}{\pi m^*}$$

$$\sigma = \frac{e^2 d A_d k_f^{d-2} m^* D}{\pi \hbar^2} \quad (1.19)$$

La conductivité est donc directement reliée à la diffusion électronique. Dans l'annexe

A nous montrons que le coefficient de diffusion est lié à la probabilité que la particule a de traverser le système, ceci nous permet d'introduire le modèle de Landauer/Büttiker.

1.2.2 Modèle de Landauer-Büttiker

Dans ce qui suit, le formalisme de Landauer-Büttiker est présenté. Il relie la conductivité d'un système à la probabilité qu'un électron a de traverser le système, appelé communément le coefficient de transmission. C'est une généralisation de la théorie développée pour décrire l'injection de courant dans une jonction tunnel [22].

1.2.2.1 Transport balistique

Dans la section précédente nous avons mis en évidence que le transport diffusif est caractérisé par le fait que l'électron traverse le système en faisant beaucoup de collisions. Un système balistique est quant à lui caractérisé par le fait que l'électron ne subit aucune collision. Il traverse balistiquement le conducteur sans dissiper d'énergie. La condition d'observation de ce régime est la suivante :

$$L \ll l_e, l_i$$

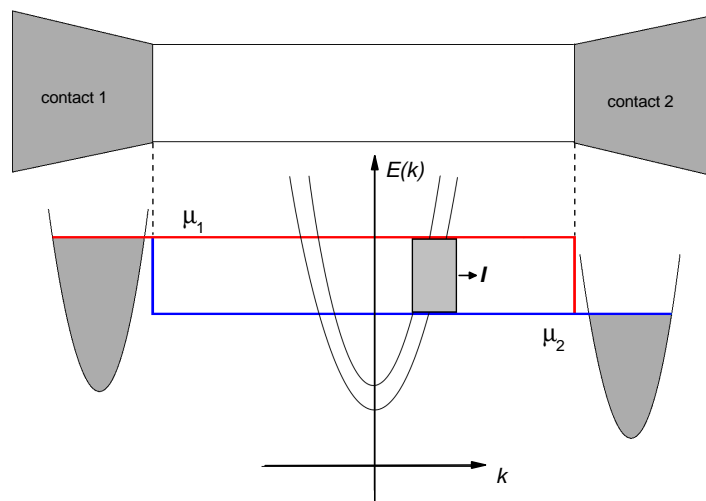


FIG. 1.3 – Schéma de principe d'un système balistique. Système unidimensionnel possédant dans l'exemple, deux bandes de conduction donc deux canaux de conduction.

Considérons un système unidimensionnel caractérisé par N canaux de conduction (N bandes de conduction électronique) et connecté à deux réservoirs d'électrons macroscopiques (figure 1.3) caractérisés par des potentiels chimiques μ_1 et μ_2 tels que $\mu_1 - \mu_2 = eV$, V étant la tension de polarisation. Nous nous plaçons à température

nulle. En plus du fait que les électrons ne subissent aucune collision, on considère des contacts sans réflexion [23]. Dans le sens conducteur/réservoir les électrons ne sont pas réfléchis. Les électrons se propageant de 1 vers 2 rentrent dans le système avec le potentiel μ_1 , ne subissant pas de collisions, il traverse le système avec la même énergie donc conserve le potentiel μ_1 . N'étant pas réfléchis à l'interface conducteur/contact, on peut caractériser les électrons se propageant de 1 vers 2 par le potentiel μ_1 . Il en est de même pour les électrons se propageant de 2 vers 1, ils sont caractérisés par le potentiel μ_2 . Comme décrit dans le transport classique, on observe une dissymétrie de la distribution en énergie. Dans l'intervalle d'énergie μ_1, μ_2 , un courant est créé. Nous avons [23] :

$$I = e \int_{\mu_2}^{\mu_1} v(E) D(E) dE \quad (1.20)$$

avec $D(E)$: la densité d'état en énergie, à 1D,

en tenant compte du spin et pour une direction de propagation $D(E) = \frac{N}{\pi} \frac{\partial k}{\partial E}$,

$$\begin{aligned} v(E) &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \\ \Rightarrow I &= \frac{2eN}{h} (\mu_1 - \mu_2) = \frac{2e^2 N}{h} V \end{aligned} \quad (1.21)$$

$$G = \frac{I}{V} = \frac{2e^2 N}{h} = NG_0 \quad (1.22)$$

avec $G_0 = \frac{2e^2}{h}$, le quantum de conductance

Nous obtenons la conductance d'un système unidimensionnel 1D balistique. Les points à noter sont :

- la conductance est indépendante de la longueur du système, la loi d'Ohm est rompue.

- elle dépend du nombre de canaux et évolue par palier.

Un système balistique se comporte comme un guide d'onde électronique, les électrons se propagent à énergie constante selon un mode électronique donné. Il paraît étrange qu'un système balistique possède une conductance finie. En effet nous avons vu que la conductance dépend du temps de collision, ce dernier étant infinie dans le système balistique nous nous attendons à avoir une conductance infinie (cf equation 1.17). En fait, la résistance provient du fait que nous passons des contacts, systèmes macroscopiques caractérisés par un grand nombre de canaux de conduction à un conducteur unidimensionnel caractérisé par un nombre restreint de canaux de conduction. Le courant est soumis à "un goulot d'étranglement". La résistance que nous sondons est en fait une résistance de contact [23]. La résistance intrinsèque du système est bien nulle comme nous allons le voir par la suite.

1.2.2.2 Conductance d'un système désordonné

Une barrière tunnel est caractérisée par un coefficient de transmission T qui permet de définir sa conductance. La formulation de Landauer-Büttiker généralise ce principe

à un conducteur quelconque. Comme nous l'avons vu, la conductance étant reliée au coefficient de diffusion, elle peut être reliée au coefficient de transmission du système.

Considérons le système suivant, deux réservoirs de potentiel μ_1 et μ_2 tels que $\mu_1 - \mu_2 = eV$, reliés au système désordonné ayant N canaux de conduction et caractérisé par le coefficient de transmission T .

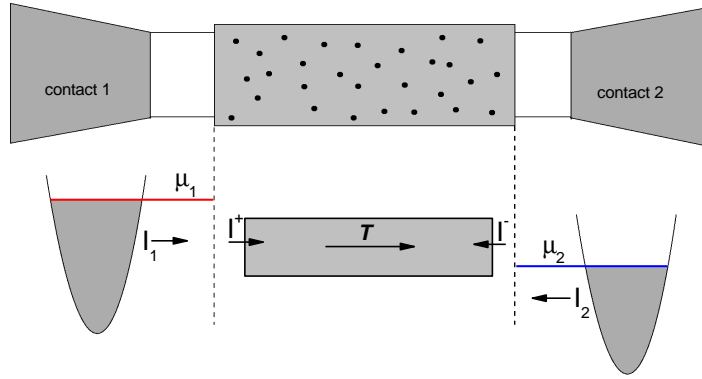


FIG. 1.4 – Schéma de principe pour un système désordonné.

Nous avons :

$$\begin{aligned}
 I_1 &= e \int_0^{\mu_1} v(E) D(E) dE, & I_2 &= e \int_0^{\mu_2} v(E) D(E) dE \\
 I &= I^+ - I^- = T I_1 - T I_2 = e T \int_{\mu_2}^{\mu_1} v(E) D(E) dE = \frac{2eN}{h} T (\mu_2 - \mu_1) \\
 G &= \frac{2e^2 N}{h} T
 \end{aligned} \tag{1.23}$$

La conductance est tout simplement proportionnelle à la transmission au travers du système. L'expression précédente exprime la conductance à deux points du système global (contact+zone désordonnée). Nous remarquons que nous pouvons écrire la résistance R de la manière suivante :

$$R = \frac{h}{2e^2 N} \frac{1}{T} = \frac{h}{2e^2 N} + \frac{h}{2e^2 N} \frac{1-T}{T} \tag{1.24}$$

Nous retrouvons un terme indépendant de la transmission. Il représente la résistance de contact dû au changement brusque du nombre de canaux. Le deuxième terme représente la résistance intrinsèque du système. En régime balistique la transmission est égale à l'unité, le deuxième terme est alors nul, nous retrouvons bien l'expression trouvée précédemment (1.25).

1.2.2.3 Transport incohérent

Connaissant l'expression de la conductance, on montre qu'en régime incohérent [23], c'est à dire lorsque $\tau_\varphi \ll \tau_e$ et $l_e < L$, nous retrouvons la loi d'ohm d'après la formulation de Landauer-Büttiker. Ceci nous permet aussi de montrer la complémentarité avec le modèle de Boltzman. Considérons deux diffuseurs au sein du système caractérisé par les coefficients de transmission T_1 , T_2 et de réflexion R_{e1} , R_{e2} tel que $T_1 = 1 - R_{e1}$ et $T_2 = 1 - R_{e2}$. La transmission à travers les deux diffuseurs s'écrit alors [23] :

$$\begin{aligned} T_{tot} &= T_1 T_2 + T_1 R_{e2} R_{e1} T_2 + T_1 R_{e2} R_{e1} R_{e2} R_{e1} T_2 + \dots \\ &= T_1 T_2 (1 + R_{e2} R_{e1} + R_{e2}^2 R_{e1}^2 + \dots + R_{e2}^n R_{e1}^n \dots) \\ T_{tot} &= \frac{T_1 T_2}{1 - R_{e1} R_{e2}} \end{aligned} \quad (1.25)$$

Nous additionnons les différents chemins que peut emprunter l'électron, c'est à dire les multiples réflexions effectuées à travers les deux diffuseurs [23]. Nous obtenons une somme géométrique de raison $R_{e1} R_{e2}$. Le coefficient T_{tot} peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{1 - T_{tot}}{T_{tot}} = \frac{1 - T_1}{T_1} + \frac{1 - T_2}{T_2} \quad (1.26)$$

L'expression $\frac{1-T}{T}$ a donc une propriété additive. Or comme nous l'avons vu auparavant ce terme est proportionnel à la résistance intrinsèque d'un diffuseur. Ceci veut dire que la combinaison de deux diffuseurs en régime incohérent augmente la résistance de façon linéaire comme l'on s'attend à observer d'après la loi d'Ohm. Nous avons donc pour M diffuseurs ayant un coefficient de diffusion T [23] :

$$\begin{aligned} \frac{1 - T_{tot}}{T_{tot}} &= M \frac{1 - T}{T} \\ T_{tot} &= \frac{T}{M(1 - T) + T} \end{aligned} \quad (1.27)$$

Posons $l_0 = \frac{T}{\nu(1 - T)}$ avec $\nu = \frac{N}{L}$, nous avons alors :

$$T_{tot} = \frac{l_0}{L + l_0} \quad (1.28)$$

$$R = \frac{h}{2e^2 N} + \frac{h}{2e^2 N} \frac{L}{l_0} \quad (1.29)$$

$$R = R_c + R_{cl} \quad (1.30)$$

avec R_{cl} : la résistance classique et R_c : la résistance de contact.

Nous pouvons montrer que l_0 est équivalent au libre parcours moyen élastique l_e (annexe A) nous retrouvons bien la loi d'Ohm classique $R_{cl} \propto \frac{L}{l_e}$ ce qui démontre la correspondance entre la formulation de Landauer-Büttiker et celle de Boltzman en régime classique incohérent .

1.2.2.4 Transport cohérent

Considérons le cas cohérent $\tau_\varphi \gg \tau_e$ et $L_\varphi > L$. Dans ce cas, les interférences entre trajectoires doivent être prises en compte. Considérons deux diffuseurs caractérisés par des coefficients de transmission $T_1 = |t_1|^2$ et $T_2 = |t_2|^2$. En régime cohérent nous devons combiner les amplitudes de probabilité t pour tenir compte des phénomènes de cohérence électronique. Entre les diffuseurs, l'électron conservant son vecteur d'onde, nous devons considérer le déphasage θ qu'il acquiert entre les deux diffuseurs [22]. Ce déphasage est à l'origine d'interférences constructives ou destructrices entre les allers et retours effectués par l'électron entre les deux diffuseurs. Nous pouvons montrer que la transmission totale s'écrit alors [23, 24] :

$$T = \frac{T_1 T_2}{1 - \sqrt{R_{e1} R_{e2}} \cos(\theta) + R_{e1} R_{e2}} \quad (1.31)$$

Nous devons moyenner sur toutes les configurations de désordre pour déterminer la résistance moyenne du système, ceci revient à moyenner sur la phase, cette dernière fluctuant avec les fluctuations des configurations de désordre. Nous avons :

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1-T}{T} \right\rangle &= \int \frac{1 + R_{e1} R_{e2} - T_1 T_2 - 2\sqrt{R_{e1} R_{e2}} \cos(\theta)}{T_1 T_2} \frac{d\theta}{2\pi} \\ &= \frac{1 + R_{e1} R_{e2} - T_1 T_2}{T_1 T_2} \end{aligned} \quad (1.32)$$

La résistance intrinsèque (sans tenir compte de R_c) s'écrit alors de la manière suivante :

$$R = R_1 + R_2 + 2 \times \frac{2e^2 N}{h} R_1 R_2 \quad (1.33)$$

En régime cohérent la linéarité est brisée, la résistance de deux conducteurs n'est pas la somme des deux résistances. Calculons la résistance d'un conducteur unidimensionnel ($N=1$) de dimension L , en considérant qu'un petit élément ΔL obéit encore à la loi d'Ohm, nous avons (sans prendre en compte la résistance de contact) :

$$\begin{aligned} R(L + \Delta L) &= R(L) + \frac{h}{2e^2} \frac{\Delta L}{l_0} + 2R(L) \frac{h}{2e^2} \frac{\Delta L}{l_0} \\ \frac{\Delta R(L)}{\Delta L} &= \frac{h}{2e^2} \frac{1}{l_0} + \frac{2}{l_0} R(L) \end{aligned} \quad (1.34)$$

Cette équation différentielle a une solution $R(L)$ de la forme [25] :

$$R(L) = \frac{h}{4e^2} \left(\exp\left(\frac{2L}{l_0}\right) - 1 \right) \quad (1.35)$$

Au final en régime cohérent, plus le système est grand moins il conduit et ceci de manière exponentielle. Les électrons ont tendance à se localiser à cause de la cohérence électronique entraînant des phénomènes d'interférences entre les trajectoires électroniques. Ceci reste vrai tant que le système est cohérent. La perte de cohérence brise ce phénomène de localisation et on retrouve la loi d'Ohm. Nous observons l'augmentation exponentielle de la résistance lorsque la longueur du système est de l'ordre de grandeur de l_0 , elle-même de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen l_e . Pour un conducteur multi-canaux ($N > 1$), la longueur de localisation est définie comme $L_{loc} = Nl_0$. L'augmentation exponentielle de la conductance se fait sentir lorsque $L \approx L_{loc}$, on entre en régime de localisation forte. Lorsque le système est bien plus petit que L_{loc} , la correction à la résistance est faible et on est en régime dit de localisation faible.

1.2.3 Transport quantique, localisation faible

1.2.3.1 Correction à la conductivité

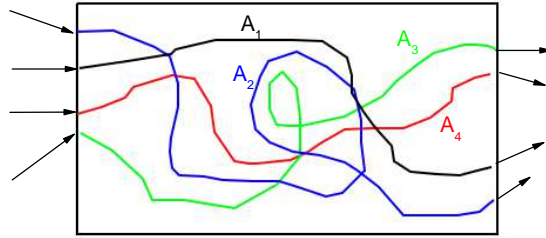


FIG. 1.5 – Diffusion quantique au sein d'un système désordonné. A_1 , A_2 , A_3 et A_4 représentent différents chemins quantiques pouvant être empruntés par l'électron.

Comme dit précédemment, dans un conducteur en régime cohérent ($\tau_\varphi \gg \tau_e$) tel que $L < L_{loc}$, nous sommes en régime de localisation faible. A cause de la cohérence électronique, nous devons considérer les électrons comme des ondes se propageant dans un milieu "sale". Par analogie avec les trous d'Young en optique ondulatoire, on imagine que l'électron va pénétrer dans le système en empruntant en "même temps" différentes trajectoires (cf figure 1.5) (comme le fait un photon en passant à la fois par les deux fentes [26]), interférant entre elles pour donner une figure d'interférence caractéristique du milieu désordonné. Les trajectoires électroniques peuvent alors être décrites de deux manières différentes, soit en considérant l'espace réel, plus intuitif, ou l'espace des phases.

Dans l'espace réel, nous montrons que la probabilité de passage d'un point r à un autre point r' s'écrit de la manière suivante (annexe A) :

$$P(r \rightarrow r') = |\sum_n A_n|^2 = \sum_n A_n A_n^* + \sum_{n \neq p} A_n A_p^* \quad (1.36)$$

A_n : amplitude de probabilité d'un chemin (annexe A)

$$A_n = G_0(r, r_1)V(r_1)G_0(r_1, r_2)...G_0(r_{i-1}, r_i)V(r_i)G_0(r_i, r_{i+1})...$$

avec V : le potentiel de désordre et $G_0(r, r') \propto \exp(i \vec{k} \cdot (\vec{r}' - \vec{r}))$, le propagateur libre

Nous avons deux termes, le premier $\sum_n A_n A_n^*$ est la contribution dite classique puisqu'elle correspond à la somme des probabilités de chaque trajectoire. Le deuxième terme $\sum_{n \neq p} A_n A_p^*$ est une contribution quantique puisque des trajectoires différentes sont associées pour déterminer la probabilité de passage, ceci correspond à un phénomène d'interférences entre trajectoires. Lorsqu'on effectue une moyenne sur toutes les configurations de désordre, la plupart des termes dans la contribution quantique disparaissent sous l'effet des fluctuations de la différence de phase électronique entre les deux trajectoires associées ($\vec{k}_n \cdot \vec{r}_n - \vec{k}_p \cdot \vec{r}_p$), A_n ayant une phase proportionnelle à $\vec{k} \cdot \vec{r}$ (avec r la distance parcourue et k le vecteur d'onde). Cependant pour un type de trajectoire donnée, l'interférence ne disparaît pas. Cette trajectoire correspond à des boucles quantiques de rétro-diffusions [23, 27], l'électron revient sur lui-même (cf figure 1.6).

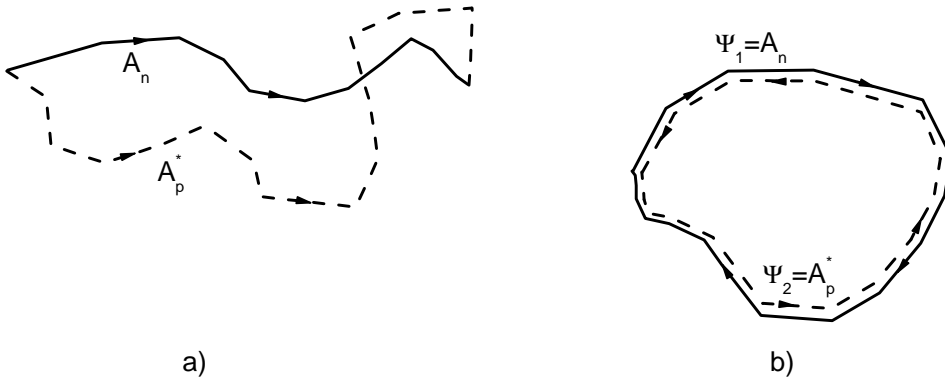


FIG. 1.6 – Association de deux types de trajectoires quantiques. a) Deux trajectoires A_n et A_p^* différentes et non symétriques par renversement du temps, en moyenne cette contribution disparaît. b) Deux trajectoires A_n et A_p^* symétriques par renversement du temps. Elles interfèrent constructivement.

Il existe le même phénomène dans l'espace des phases, la probabilité $P(k \rightarrow k')$ de passer d'un état k à k' étant la transformée de fourier de $P(r \rightarrow r')$. Nous avons de la même manière :

$$P(k \rightarrow k') = |\sum_p B_p|^2 = \sum_p B_p B_p^* + \sum_{p \neq p'} B_p B_{p'}^* \quad (1.37)$$

B_p : amplitude de probabilité d'un chemin dans l'espace des phases (annexe A).

$$\begin{aligned} \text{par exemple : } B_p(n \rightarrow m) &= t(n \rightarrow mp_1)t(mp_1 \rightarrow mp_2)r(mp_2 \rightarrow m) \\ &\exp(i(k_n L_n + k_{m_1} L_{m_1} + k_{m_2} L_{m_2} + k_m l_m)) \end{aligned}$$

Il y a aussi deux termes. Ils représentent comme précédemment, la contribution classique $\sum_n B_n B_n^*$ et la contribution quantique $\sum_{n \neq p} B_n B_p^*$. De la même manière, la moyenne sur le désordre annule la plupart des contributions du deuxième terme, sauf celles telles que l'électron est rétro-diffusé, c'est à dire lorsque l'on passe de k à $-k$ [23, 28, 29].

Evaluons la probabilité de rétro-diffusion à la fois dans l'espace réel et l'espace des phases. Pour une trajectoire donnée, $r \rightarrow r_1 \rightarrow r_2 \rightarrow \dots r_i \rightarrow r_{i+1} \dots r_N \rightarrow r$ ou $k_m \rightarrow k_{m_1} \rightarrow k_{m_2} \rightarrow \dots k_{m_i} \rightarrow k_{m(i+1)} \dots k_{m_N} \rightarrow -k_m$ il existe son symétrique par renversement du temps, c'est à dire tel que :

$$\begin{aligned} r &\rightarrow r_N \dots r_{i+1} \rightarrow r_i \dots r_2 \rightarrow r_1 \rightarrow r \\ \text{et } -k_m &\rightarrow k_{m_N} \dots k_{m(i+1)} \rightarrow k_{m_i} \dots k_{m_2} \rightarrow k_{m_1} \rightarrow k_m \end{aligned}$$

Deux trajectoires symétriques par renversement du temps ont exactement la même amplitude de probabilité. La phase est la même, en effet, dans l'espace réel, on passe de $\varphi = k(r_1 - r) + k(r_2 - r_1) + \dots$ à $\varphi = -k(r - r_1) - k(r_1 - r_2) + \dots$ ce qui est équivalent. Il en est de même dans l'espace des phases on passe de $\varphi = k_m l_m + \dots$ à $\varphi = (-k_m)(-l_m) + \dots$. De plus, les coefficients sont tel que $[t_{mn}] = [t_{nm}]$ [23]. En conséquence les probabilités de rétrodiffusion dans l'espace réel ($P(r \rightarrow r')$) ou l'espace des phases ($R_e(m \rightarrow m)$), réflexion du mode m vers le mode m s'écrivent :

$$\begin{aligned} P(r \rightarrow r) &= \sum_n A_n A_n^* + \sum_n A_n A_{n,st}^* \\ &= \sum_n A_n A_n^* + \sum_n A_n A_n^* = 2P_{cla}(r \rightarrow r) \end{aligned} \quad (1.38)$$

$$\begin{aligned} R_e(m \rightarrow m) &= \sum_p B_p B_p^* + \sum_p B_p B_{p,st}^* \\ &= \sum_p B_p B_p^* + \sum_p B_p B_p^* = 2R_{e.cla}(m \rightarrow m) \end{aligned} \quad (1.39)$$

avec $A_{n,st}, B_{p,st}$: les trajectoires symétriques par renversement du temps des trajectoires A_n et B_p .

En régime cohérent, les interférences quantiques entre les trajectoires symétriques par renversement du temps entraînent l'augmentation de la probabilité de rétrodiffusion électronique ; en quelque sorte, les électrons se localisent. Nous nous attendons ainsi à une diminution de la conductance.

La correction à la conductance peut être calculée dans les deux espaces (réel, [27, 22], phase [23, 28, 29]) mais il est plus aisé de la déterminer dans l'espace des phases d'après la formulation de Landauer-Büttiker. Pour un conducteur multi-canaux avec N grand et tel que $T \ll 1$, nous pouvons écrire la conductance intrinsèque en régime cohérent de la manière suivante, [23, 25, 22, 30] :

$$G = \frac{2e^2}{h} N \left\langle \frac{T}{1-T} \right\rangle \simeq \frac{2e^2}{h} N \langle T \rangle \quad (1.40)$$

avec $T = \sum_n T_{mn}$

Nous devons évaluer la valeur moyenne du coefficient de transmission pour les différentes configurations de désordre. D'après l'équation 1.28 et sachant que nous avons une équiprobabilité d'être réfléchi dans n'importe quel mode :

$$\langle R_e(n \rightarrow n) \rangle = \frac{2}{N} \frac{L}{L+l_0}$$

la valeur est doublée lorsque $n=m$ par rapport à la valeur classique (1.41)

$$\langle R_e(n \rightarrow m) \rangle = \frac{1}{N} \frac{L}{L+l_0} \quad (1.42)$$

valeur standard lorsque $n \neq m$ (1.43)

$$\langle R_e \rangle = \sum_n \langle R_e(m \rightarrow n) \rangle = \frac{L}{L+l_0} + \frac{1}{N} \frac{L}{L+l_0}$$

$$\langle T \rangle = \frac{l_0}{L+l_0} - \frac{1}{N} \frac{L}{L+l_0} \simeq T_{cl} - \frac{1}{N} \quad \text{car } l_0 \ll L \quad (1.44)$$

La transmission à travers le système est diminuée par rapport à la transmission classique incohérente d'un facteur inversement proportionnel aux nombres de canaux. Nous avons donc l'expression suivante de la conductance :

$$\langle G \rangle \simeq G_{cl} - \frac{2e^2}{h} \quad (1.45)$$

La valeur moyenne de la conductance est réduite en régime cohérent à cause du phénomène d'interférences quantiques qui entraîne une localisation faible des électrons. La correction est universelle et ne dépend pas des caractéristiques du système. Ceci est

vrai pour un conducteur cohérent tel que $L_\varphi > L$. Lorsque $L_\varphi < L$, la correction existe toujours sur des portions de l'ordre de grandeur de L_φ , on divise alors le système en $\frac{L}{L_\varphi}$ partie cohérente, ces sections cohérentes sur elles-même sont incohérentes entre-elles, nous pouvons appliquer la loi d'ohm entre les différentes sections. Pour un conducteur tel que la largeur W est inférieure à L_φ , on a :

$$G_{tot}^{-1} = \frac{L}{L_\varphi} (G_{cl} - \frac{2e^2}{h})^{-1}$$

avec $G_{cl} = \sigma \frac{W}{L_\varphi}$

(1.46)

$$G_{tot} = \frac{L_\varphi}{L} \sigma \frac{W}{L_\varphi} - \frac{2e^2}{h} \frac{L_\varphi}{L}$$

$$G_{tot} = \sigma \frac{W}{L} - \frac{2e^2}{h} \frac{L_\varphi}{L}$$
(1.47)

La correction est pondérée par le rapport entre la longueur de cohérence de phase et la taille du système.

1.2.3.2 Fluctuation de la conductivité

La correction à la conductivité donnée précédemment est une correction moyenne. Dans un système de grandes dimensions tel que $L > L_\varphi$ nous observons une diminution moyenne de la conductance d'une valeur $\frac{2e^2}{h} \frac{L_\varphi}{L}$. Dans un système mésoscopique de petites dimensions tel que $L < L_\varphi$, la situation est un peu différente, la correction moyenne sur plusieurs échantillons est bien $\frac{2e^2}{h}$ mais des fluctuations plus ou moins importantes apparaissent entre échantillons. En effet chaque système a une configuration de désordre donnée, en conséquence, chaque système a une figure d'interférences précises, c'est à dire une "collection" de trajectoires quantiques données. On s'attend ainsi à observer d'un systèmes à l'autre des fluctuations de conductance dues à la variation de la configuration des impuretés. Il en est de même lorsque sur un échantillon nous faisons varier le niveau de Fermi par un dopage électronique. Nous changeons ainsi la longueur d'onde au niveau de Fermi et donc les différentes phases acquises lors de la traversée du système. De plus nous changeons aussi la configuration énergétique du désordre. Les fluctuations apparaissant dans un système mésoscopique sont universelles et de l'ordre de [23] :

$$\delta G \approx \frac{e^2}{h}$$
(1.48)

Dans un système tel que $L > L_\varphi$, nous devons renormalisé ces fluctuations par le rapport de L et L_φ . Nous obtenons [23] :

$$\delta G \approx C \frac{e^2}{h} \left(\frac{L_\varphi}{L} \right)^{3/2}$$
(1.49)

avec C : une constante dépendant de la géométrie du système.

On constate ainsi que dans un échantillon tel que $L > L_\varphi$, les fluctuations sont bien plus petites que la correction moyenne. Dans un système mésoscopique il en est tout autrement, la correction fluctue beaucoup d'échantillon en échantillon, les fluctuations quantiques étant de l'ordre de grandeur de la correction moyenne de la conductance.

1.2.3.3 Effet du champ magnétique

La correction quantique à la conductivité est due à la symétrie temporelle qu'il existe entre les trajectoires de rétro-diffusion dans l'espace réel ou dans l'espace des phases. Cette symétrie est brisée par l'application d'un champ magnétique. En effet, le champ magnétique induit une contribution supplémentaire à la phase électronique qui dépend du sens de propagation de l'électron. Il est plus évident de considérer cette fois-ci l'espace réel pour déterminer la phase introduite par le champ magnétique. Nous avons sur une trajectoire donnée L , un changement de phase $\Delta\varphi$ tel que [23, 22, 31] :

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\hbar} \int \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (1.50)$$

avec $\vec{A} = \text{rot} \vec{B}$: le potentiel vecteur (B : le champ magnétique).

Dans les cas de la localisation faible, nous pouvons faire passer un flux au sein des boucles de rétro-diffusion. La phase et l'amplitude de probabilité des boucles sont modifiées de la manière suivante (figure 1.6).

$$\Delta\varphi = \frac{e}{\hbar} \oint_{\text{boucle}} \vec{A} \cdot d\vec{l} = \frac{e}{\hbar} B S_{\text{boucle}} \quad (1.51)$$

avec S_{boucle} : la surface de la boucle vue par le champ magnétique

$$\Psi_1 = A_n \exp(i \frac{e}{\hbar} B S_{\text{boucle}}) \quad \text{et} \quad \Psi_2 = A_n \exp(-i \frac{e}{\hbar} B S_{\text{boucle}})$$

$$P_{\text{boucle}} = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = 2|A_n|^2 + 2|A_n|^2 \cos(2 \frac{e}{\hbar} B S_{\text{boucle}})$$

$$P_{\text{boucle}} = |\Psi_1 + \Psi_2|^2 = 2|A_n|^2 (1 + \cos(4\pi \frac{\Phi}{\Phi_0})) \quad (1.52)$$

avec $\Phi = B S_{\text{boucle}}$: le flux de B à travers la boucle et $\Phi_0 = \frac{e}{\hbar}$: le quantum de flux.

Etant parcourue dans des sens différents, la phase magnétique de la trajectoire 2 symétrique par renversement du temps à la trajectoire 1 est son opposée. En conclusion, la probabilité de rétrodiffusion est modulée périodiquement sous champ magnétique, la période étant $\Phi_0/2$. En conséquence, l'application d'un champ magnétique détruit l'interférence constructive en brisant la symétrie temporelle. On s'attend ainsi à retrouver une conductance classique en détruisant les interférences et ainsi observer une magnétoconductance positive.

1.2.3.4 Magnétoconductance positive

La correction à la conductivité est proportionnelle à la correction au coefficient de transmission. Pour une boucle donnée la correction à la transmission sous champ magnétique est proportionnelle à :

$$\delta T = 2|A_n|^2 \cos\left(4\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) = 2|A_n|^2 \cos\left(4\pi \frac{B}{B_r}\right) \quad (1.53)$$

avec $B_r = \frac{h}{eS_{boucle}}$: le champ magnétique renormalisé

La probabilité des boucles de rétrodiffusion est doublée jusqu'à ce que les boucles atteignent une surface proportionnelle à L_φ^2 , la perte de cohérence qui s'ensuit tue l'interférence constructive. La correction totale à la conductance s'écrit en sommant les contributions de toutes les boucles quantiques jusqu'à la surface L_φ^2 :

$$\delta T = \sum_{S=0}^{S=L_\varphi^2} 2|A(S)|^2 \cos\left(4\pi \frac{B}{B_r(S)}\right) = \sum_{B_r=\frac{h}{eL_\varphi^2}}^{B_r=\infty} 2|A(B_r)|^2 \cos\left(4\pi \frac{B}{B_r}\right) \quad (1.54)$$

Cette équation, combinaison de fonctions périodiques, diminue de manière monotone sous champ magnétique. Nous devons appliquer un champ critique $B_c = \frac{h}{eL_\varphi^2}$ pour commencer à détruire les interférences, ensuite plus le champ augmente plus les petites boucles sont détruites. La décroissance monotone est mise en évidence par l'introduction du temps de désintégration magnétique caractéristique τ_B . On en déduit une nouvelle longueur de cohérence de phase dite magnétique [22, 31] :

$$\frac{1}{L_\varphi(B)^2} = \frac{1}{L_\varphi(0)^2} + C \times B^2 \quad (1.55)$$

avec C : une constante dépendant de la géométrie du système.

Pour un système unidimensionnel de largeur W , nous obtenons simplement :

$$\Delta G(B) = G(B) - G(0) = -\frac{2e^2}{h} \frac{L_\varphi(B)}{L} + \frac{2e^2}{h} \frac{L_\varphi}{L} = \frac{2e^2}{h} \frac{L_\varphi^2 C B^2}{1 + L_\varphi C B^2} \quad (1.56)$$

$$\text{avec } C = \frac{1}{3} \left(\frac{eW}{h}\right)^2$$

La magnétoconductance est positive et sature à fort champ (lorsque la majorité des boucles sont détruites) vers la valeur $\frac{2e^2}{h}$ qui correspond à la correction à champ magnétique nul. A fort champ magnétique nous retrouvons une conductance équivalente à la conductance classique à champ magnétique nul.

1.2.3.5 Effet Al'tshuler-Aronov-Spivak et Aharonov-Bohm

Considérons un système cylindrique de rayon R en configuration champ magnétique parallèle à l'axe. La géométrie particulière de ce système va "favoriser" l'apparition de boucles de rétrodiffusion le long de la circonférence du cylindre d'amplitude A_{circ} et de surface πR^2 . La correction à la transmission s'écrit alors :

$$\delta T = \sum_{B_r = \frac{h}{eL\varphi}}^{B_r = \infty} 2|A_n|^2 \cos(4\pi \frac{B}{B_r}) + |A_{circ}|^2 \cos(4\pi \frac{e\pi R^2 B}{h}) \quad (1.57)$$

En plus de la décroissance monotone de la conductance comme précédemment décrite, il existe un terme prédominant de période $B_r = \frac{h}{e\pi R^2}$. Plusieurs travaux ont montré que dans un cylindre de rayon R et de hauteur L , la correction à la conductivité s'écrit [31, 32, 33] :

$$\begin{aligned} \Delta G_{loc} = & -\frac{e^2}{\pi^2 \hbar} \frac{2\pi R}{L} \left[\ln \left(\frac{L_\varphi(B)}{L_\varphi} \right) \right. \\ & \left. + 2 \sum_n \left(K_0 \left(\frac{n2\pi R}{L_\varphi(B)} \right) \times \cos \left(2\pi n \frac{2\Phi}{\Phi_0} \right) - K_0 \left(\frac{n2\pi R}{L_\varphi} \right) \right) \right] \quad (1.58) \end{aligned}$$

K_0 étant la fonction de Macdonald (fonction de Bessel modifiée à l'ordre 0)

Nous observons en plus de la décroissance, des oscillations de période $\Phi_0/2$ appelées oscillations Al'tshuler-Aronov-Spivak (AAS), elles sont mis en évidence par le terme de somme. Leur période est pilotée par le rayon du cylindre. Il est important de remarquer que ce phénomène périodique est observé de manière nette lorsque $L_\varphi > 2\pi R$, c'est à dire lorsque des boules quantiques apparaissent le long de la circonférence du cylindre. Ceci illustre de manière évidente le rôle des interférences quantiques dans le transport.

Un autre phénomène périodique existe aussi dans les anneaux métalliques. Il a une période égale au double de celle de l'effet AAS, c'est à dire Φ_0 . Cet effet est appelé l'effet Aharonov-Bohm (AB), il est complètement assimilable à l'expérience des trous d'Young en optique. Un électron provenant du réservoir 1 (figure 1.7) emprunte en régime cohérent à la fois le bras du haut et le bras du bas comme le photon emprunte à la fois les deux fentes dans l'expérience d'Young. Arrivé au réservoir 2, il y a combinaison des fonctions d'ondes ayant parcourues les deux chemins distincts. Nous observons alors une interférence. Celle-ci peut être modulée par un champ magnétique comme on l'a vu précédemment. Dans cette configuration la surface vue par le champ magnétique est égale à S , la surface de l'anneau. Tandis que dans l'effet AAS nous avons $2 \times S$ dû au fait que nous parcourons une surface complète dans un sens puis dans l'autre. En conclusion, la modulation en champ magnétique se fait avec une période deux fois plus grande dans l'effet AB, la surface étant deux fois plus petite.

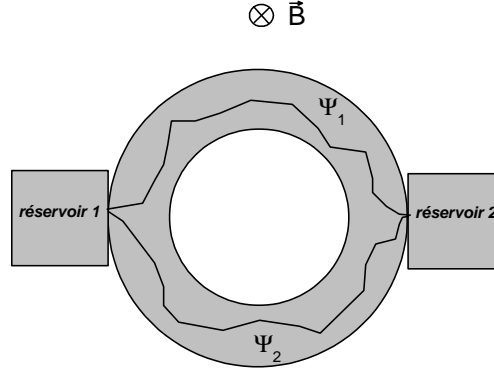


FIG. 1.7 – Effet AB entre les deux bras d'un anneau.

1.3 Les interactions électroniques

Les mécanismes décrits précédemment sont des mécanismes dits à un électron. Or ces derniers interagissent entre eux par l'intermédiaire de leur potentiel électrostatique, ils se repoussent ce qui entraîne des corrections supplémentaires à la conductance par rapport à un modèle à un électron. On peut citer la transition métal-isolant de Mott [34] comme exemple où sous certaines conditions les interactions $e^- - e^-$ rendent un métal isolant. Dans ce paragraphe nous décrirons les phénomènes de blocage de Coulomb (BC) et brièvement les interactions dans les systèmes unidimensionnel 1D parfait (liquide de Luttinger) ou désordonné (BC non conventionnel).

1.3.1 Blocage de Coulomb

Le blocage de Coulomb est associé au phénomène de charge électrostatique d'un conducteur métallique. Imaginons le système de la figure 1.8, lorsqu'on charge l'îlot métallique avec un électron par exemple, son énergie électrostatique augmente de $\frac{e^2}{C}$, C étant la capacité de l'îlot. A cause de cette énergie de charge, injecter un électron dans l'îlot à basse température est impossible car il s'ensuit une violation du principe d'exclusion de Pauli (qui cite qu'un état énergétique est accessible par un seul Fermion à la fois). Pour débloquer l'injection d'électrons dans l'îlot il faut appliquer une tension de polarisation entre la source et le drain supérieure à l'énergie de charge $\frac{e^2}{C}$. Le passage du courant se fait alors électron par électron au sein du système. On parle souvent de transistor à un électron [35].

1.3.1.1 Principe

Si on considère l'îlot en influence électrostatique totale ($C_b = C_g + C_S + C_D$), l'énergie totale E_b renfermée dans l'îlot métallique contenant N électrons est égale à [36, 37, 38]

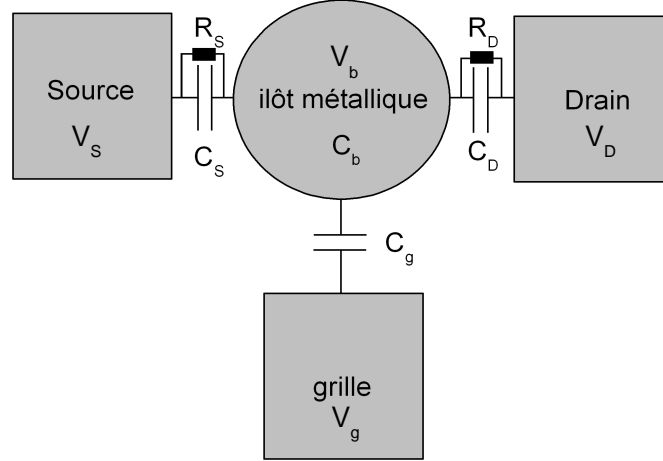


FIG. 1.8 – Schéma d'un îlot métallique connecté à une source, un drain et une grille. C_S , R_S et V_S caractérisent la capacité d'influence mutuelle, la résistance de fuite entre la source et l'îlot et le potentiel électrostatique de la source. Il en est de même pour C_D , R_D et V_D entre l'îlot et le drain. C_g et C_b caractérisent la capacité d'influence entre la grille et l'îlot et la capacité intrinsèque de l'îlot et V_g et V_b sont les potentiels électrostatiques de la grille et de l'îlot.

(annexe A) :

$$E_b = U_{el}(N) + \sum_i n_i E_i \quad (1.59)$$

avec n_i le taux d'occupation des niveaux électroniques de l'îlot, E_i , l'énergie quantique des niveaux et $U_{el}(N)$: l'énergie électrostatique de la boîte

$$U_{el}(N) = \frac{(Ne)^2}{2C_b} - N \frac{e}{C_b} (C_S V_S + C_D V_D + C_g V_g) \quad (1.60)$$

En appliquant le principe de conservation de l'énergie lors d'un événement tunnel entre la source/drain et la boîte, on détermine la relation entre l'énergie initial de l'électron E_e^i avant le passage par effet tunnel et après E_e^f . D'après l'annexe A nous avons [37] :

entre S et l'îlot

$$E_e^f - E_e^i = U_{el}(N) - U_{el}(N \pm 1) \mp eV_1 = -\frac{e^2}{2C_b} \mp eU_S(N) \quad (1.61)$$

entre D et l'îlot

$$E_e^f - E_e^i = U_{el}(N) - U_{el}(N \pm 1) \mp eV_2 = -\frac{e^2}{2C_b} \pm eU_D(N) \quad (1.62)$$

avec $U_S(N) = V_S - V_b(N)$ et $U_D(N) = V_b(N) - V_D$ les différences de potentiel entre la source et la boîte et la boîte et le drain

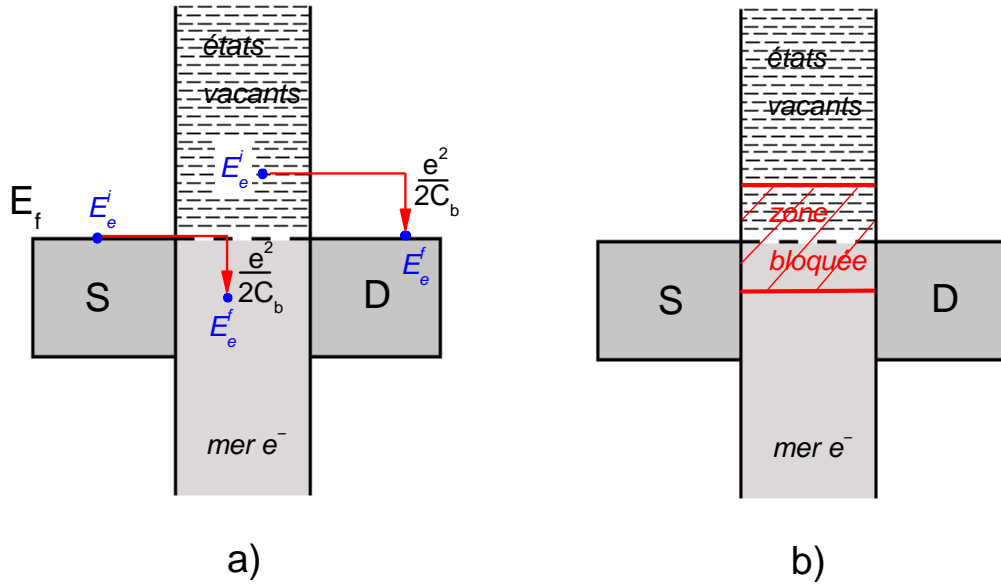


FIG. 1.9 – Principes généraux du Blocage de Coulomb. a) Passage par effet tunnel d'un électron de la source vers la boîte et de la boîte vers le drain, l'énergie finale de l'électron est égale dans les deux cas à $E_e^i - \frac{e^2}{2C_b}$. b) Mise en évidence de la zone de blocage appelée gap de Coulomb.

De ces équations sont tirés les principes généraux du blocage de Coulomb. La figure 1.9 permet de les mettre en évidence. A température nulle et à tension de polarisation nulle, les électrons peuplent la source, l'îlot et le drain jusqu'à E_f . Pour rentrer dans l'îlot, un électron initialement dans S ou D à l'énergie E_f passe par effet tunnel dans l'îlot, son énergie finale dans l'îlot est alors égale d'après les équations 1.61 et 1.62 à $E_e^i - \frac{e^2}{2C_b}$. Sous cette condition, l'électron ne peut pas passer puisque les états en dessous

de E_f dans l'îlot sont occupés à température nulle (cf figure 1.9), il y aurait violation du principe d'exclusion de Pauli. Pour qu'un électron sorte de la boîte, le principe est identique, un électron situé à E_f dans la boîte, a pour énergie finale dans la source ou dans le drain d'après les équations 1.61 et 1.62 $E_f - \frac{e^2}{2C_b}$. Il est alors de la même manière bloqué dans la boîte. On définit alors une zone de blocage de part et d'autre de E_f (figure 1.9 b) étendue sur $2U_c = \frac{e^2}{C_b}$, appelé gap de Coulomb. Pour injecter un électron dans la boîte, il faut baisser le potentiel de la boîte en dessous de ce gap pour que des états vacants soient accessibles. De même pour enlever un électron de la boîte, il faut relever le potentiel de la boîte au dessus du gap pour qu'un électron puisse sortir vers la source ou le drain.

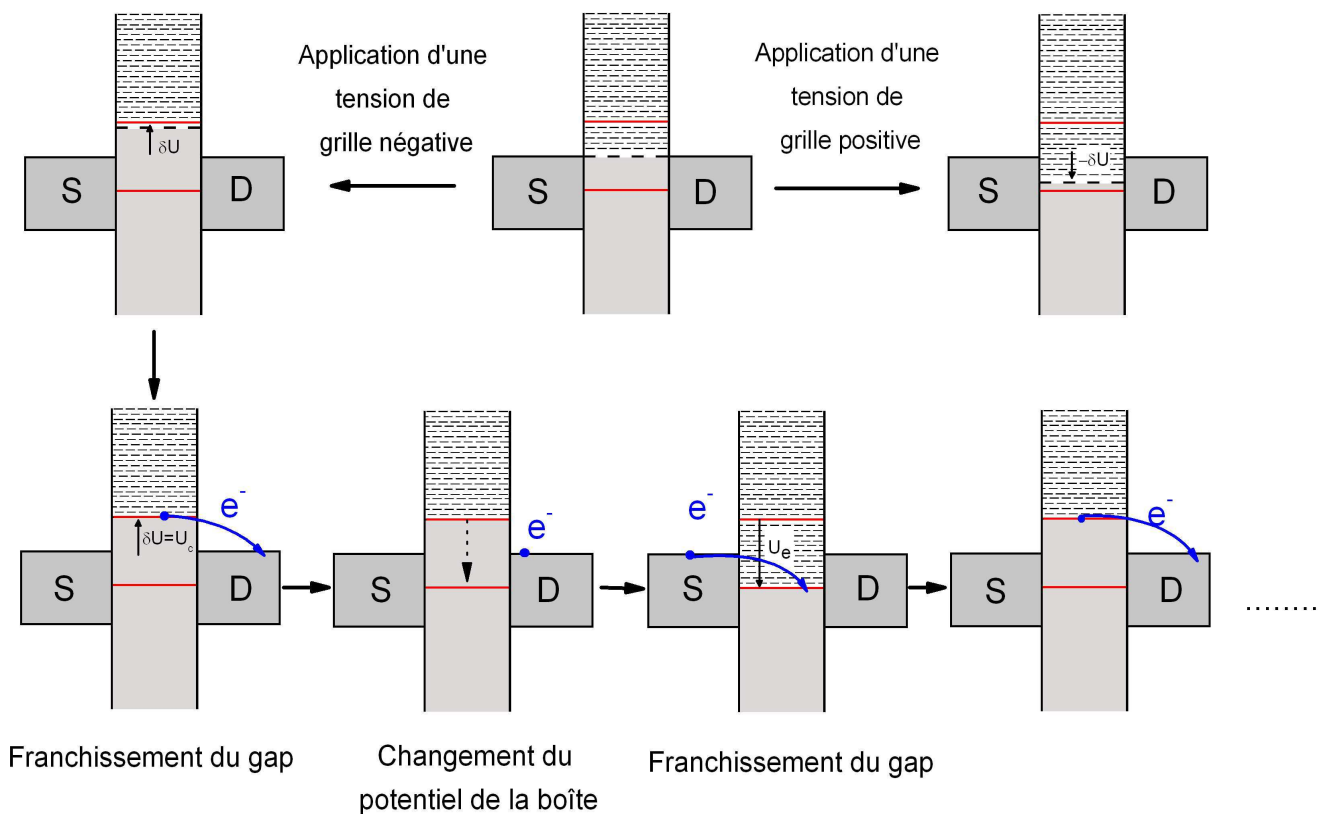


FIG. 1.10 – Transport à un électron sous l'application d'une tension de grille.

Pour ajuster le potentiel de la boîte, on utilise une grille électrostatique permettant de modifier le potentiel de la boîte par rapport à la source et au drain de la valeur suivante :

$$\delta U = \delta U_S = -\delta U_D = -\frac{C_g}{C_b} U_g \quad (1.63)$$

$$\text{avec } U_g = V_g - V_D.$$

Nous pouvons ainsi franchir le gap de Coulomb (cf figure 1.10). Lorsque $\delta U = U_c$, un état plein se retrouve au delà du gap de Coulomb, l'application d'une faible tension de polarisation entre la source et le drain entraîne alors le passage de l'électron par effet tunnel vers le drain. Une fois l'électron échappé, le potentiel de la boîte change d'une valeur $\frac{e}{C_b}$ puisque le nombre d'électrons a diminué d'une unité (equation 1.60). Cette fois-ci, l'état libéré précédemment passe en dessous du gap de Coulomb, un électron de la source peut venir peuplé l'état et ainsi de suite. Nous avons alors un transport à un électron lorsque la tension de grille est telle que $\delta U = U_c$.

Le principe est identique lorsque nous appliquons une forte tension de polarisation entre la source et le drain. Lorsque la tension de polarisation U_a est telle que $U_a = U_c$, un électron peut s'échapper de la boîte et une conduction à un électron se met en place. Si on trace la conductance en fonction de U_a et U_g on trouve un diagramme diamant, les diamants étant les zones de blocage.

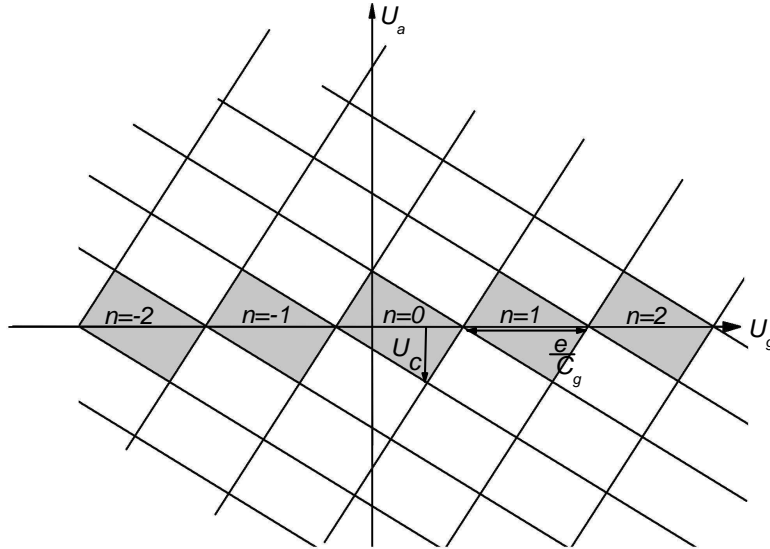


FIG. 1.11 – Diagramme diamant dû au Blocage de Coulomb. les zones grisées sont des régions où le courant ne passe pas. En changeant U_g , on passe par des tensions de grille telles que $\Delta U_g = \frac{e}{C_g}$ de conduction à un électron. Lorsque $U_a = U_c$ pour une grille donnée, nous induisons de la même manière une conduction à un électron.

A tension de polarisation nulle nous observons des oscillations de la conductance

en fonction de U_g , la période étant $\Delta U_g = \frac{e}{C_g}$. A chaque fois que U_g est un multiple de ΔU_g , nous injectons (retirons) un électron supplémentaire dans l'îlot, on le remplit (vide) électron par électron. Lorsque l'îlot a des niveaux quantifiés en énergie, il faut ajouter la quantification ΔE . La période selon U_g devient alors égale à $\frac{C_b}{C_g} \left(\frac{e^2}{C_b} + \Delta E \right)$ [37]. Un îlot soumis au BC devient alors un transistor à un électron (SET).

1.3.1.2 Conditions d'observations

L'observation du blocage de Coulomb se fait selon plusieurs conditions. En premier lieu, ce phénomène apparaît tant que la température est insuffisante pour exciter les électrons au dessus du gap de Coulomb c'est à dire tant que $k_b T \ll \frac{e^2}{2C}$. Lorsque $k_b T$ est supérieure à l'énergie de Coulomb nous retrouvons le comportement standard de l'effet tunnel, les électrons ne sont plus bloqués.

Ensuite, une condition essentielle à l'observation du Blocage de Coulomb est d'avoir des contacts tunnels (mauvais contacts) entre l'îlot et les réservoirs. Ainsi lorsque l'électron entre dans la boîte, il s'y localise et entraîne l'augmentation de son énergie électrostatique. Avec de bons contacts, l'électron ne peut pas se localiser dans la boîte. Sa fonction d'onde électronique s'étend spatialement dans les contacts, au delà de la boîte. De ce fait l'énergie électrostatique de l'îlot n'est pas modifiée. Aucun blocage n'est observé. La condition sur la résistance tunnel est obtenue de la manière suivante. Le temps d'occupation τ_c d'un électron dans la boîte est de l'ordre de $\tau_c \simeq R_t C_b$ avec R_t la résistance tunnel de la jonction la moins résistante. Pour observer le blocage de Coulomb il faut que l'incertitude en énergie sur l'état occupé par l'électron dans la boîte soit très inférieure au gap de Coulomb. D'après le principe d'incertitude de Heisenberg, nous avons :

$$\begin{aligned} \tau_c \Delta E &\geq h \\ \Delta E &\approx \frac{h}{R_t C_b} \\ \Delta E \ll \frac{e^2}{C_b} &\Rightarrow \frac{h}{R_t C_b} \ll \frac{e^2}{C_b} \\ R_t &\gg \frac{h}{e^2} \end{aligned} \tag{1.64}$$

La résistance tunnel doit être très grande devant le quantum de résistance pour observer le phénomène de blocage de Coulomb. Sous cette condition, l'électron se localise dans l'îlot et augmente son énergie de charge électrostatique.

1.3.2 Système de basses dimensions et interactions électroniques : Liquide de Luttinger versus Blocage de Coulomb non conventionnel

Les systèmes unidimensionnels de part leur faible dimension écrante les potentiels électrostatiques donc les charges isolées nettement moins qu'un système tridimensionnel.

En conséquence, les interactions électroniques dans ces systèmes se font à longue portée et de fortes corrélations électronique apparaissent, entraînant des renormalisations des différents paramètres caractérisant le transport comme la densité d'état au niveau de Fermi ou les vitesses de propagation électronique.

Dans le cas de systèmes unidimensionnels parfaits, la mer d'électron est non plus décrite en terme de liquide de Fermi mais en terme de liquide de Luttinger. Les corrélations électroniques entraînent une bosonisation du système. Le transport de charge ne se fait plus électron par électron mais plutôt de manière collective en terme d'ondes de charge et d'ondes de spin. Une des caractéristiques frappantes de ce genre de description est la prédiction d'une séparation spin/charge se traduisant par le fait que les vitesses de propagation des ondes de spin et de charge sont différentes. Les corrélations électroniques dans ces systèmes sont à l'origine d'une déplétion de la densité d'état au niveau de Fermi. Cette dernière s'écrit alors de la manière suivante [39] :

$$DOS(E) \propto E^\alpha \quad (1.65)$$

$$\alpha = \frac{g^{-1}+g-2}{8} \text{ avec } g = (1+U)^{-1/2} \quad (1.66)$$

avec U : la constante de couplage électrostatique.

De ce fait, lorsqu'un liquide de Luttinger est connecté à des électrodes métalliques par des barrières tunnels, la suppression de la densité d'état entraîne une anomalie à faible tension de polarisation (ZBA). La conductance en fonction de la tension de polarisation et de la température s'exprime alors de la manière suivante [39] :

$$G(V, T) = AT^\alpha \left| \Gamma\left(z + \frac{1}{2}\right) \right|^2 \sinh\left(\frac{x}{2}\right) \left[\frac{1}{2} \coth\left(\frac{x}{2}\right) - \frac{1}{\pi} \text{Im}\Psi\left(z + \frac{1}{2}\right) \right] \quad (1.67)$$

$$\text{avec } z = 1 + \frac{\alpha}{2} + \frac{ix}{2\pi} \text{ et } x = \frac{eV}{2k_B T}.$$

Dans certaines conditions, nous pouvons faire les approximations suivantes :

$$G(V, T) \propto T^\alpha \quad \text{quand } \frac{eV}{k_B T} \ll 1 \quad (1.68)$$

$$G(V, T) \propto V^\alpha \quad \text{quand } \frac{eV}{k_B T} \gg 1 \quad (1.69)$$

Au final, l'étude du transport électronique dans un liquide de Luttinger permet de remonter aux paramètres clés le caractérisant, notamment la constante de couplage électrostatique U .

Un autre type de comportement menant aux mêmes dépendances de la conductance est le blocage de Coulomb non conventionnel dans un système de basse dimension désordonné. Les interactions électroniques dans ces systèmes sont en quelque sorte "accrues" par le désordre et conduisent aussi à une renormalisation de la densité d'état. De la même manière, nous obtenons une ZBA caractérisée par les expressions 1.68 et 1.69. Mais dans ce type de système, le coefficient α est maintenant égale à [40] :

$$\alpha = \frac{U_0 R \ln(1 + DOS_0 U)}{2\pi D \quad DOS_0 U} \quad (1.70)$$

avec U : la constante de couplage électrostatique, DOS_0 : la densité d'état du système sans interaction électronique, D : la constante de diffusion électronique et R : la largeur du système.

Le coefficient α ne dépendant pas des même paramètres, il est possible de différencier les deux types de comportements en étudiant par exemple l'évolution de α en fonction d'un dopage électronique.

1.4 Conclusion

Les nanotubes faisant partie des systèmes mésoscopiques, il était essentiel de présenter les différents phénomènes de transport propre aux basses dimensions. D'ailleurs, nous verrons par la suite comment les nanotubes sont des systèmes modèles pour l'étude de ces phénomènes, que ce soit le transport balistique, la localisation faible ou même encore les liquides de Luttinger ou le blocage de Coulomb.

Chapitre 2

Structure et propriétés électroniques des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone de par leurs dimensions (des diamètres allant de 1nm à plusieurs dizaines de nanomètres pour des longueurs de plusieurs micromètres) se situent entre la molécule unique de structure bien déterminée, et le solide, défini par un réseau atomique périodique et un système de défauts structuraux. Ils sont de ce fait un système mésoscopique par excellence et qui plus est, un modèle pour sonder les propriétés de transport décrites précédemment, que ce soit le transport balistique, la localisation dans un système 1D, les interactions électrons-électrons aux basses dimensions, l'effet Aharonov-Bohm dans un système cylindrique.... Mais ce qui distingue les nanotubes des autres systèmes mésoscopiques c'est leur structure géométrique unique à la base de propriétés électroniques exceptionnelles. En effet, leur structure cylindrique dérivée de la structure bidimensionnelle du graphène leur confère entre autre, la possibilité de passer d'un état semi-conducteur à gap modulable à un état métallique en ajustant simplement le diamètre. Ceci reste jusqu'à aujourd'hui, une propriété unique aux nanotubes de carbone. Dans le chapitre suivant, nous détaillerons la structure géométrique des nanotubes parfaits, leur structure de bande électronique associée, ainsi que les effets du champ magnétique sur cette structure. Les effets du désordre seront explicités dans le chapitre suivant. Dans cette optique, nous rappellerons en premier lieu les propriétés du graphite, ce qui se révélera très utile pour comprendre celles des nanotubes de carbone.

2.1 Structure géométrique

2.1.1 Le graphite

Le graphite, état le plus stable des composés carbonés, est un système bidimensionnel (2D). Il se présente dans sa forme la plus simple selon une mono-couche 2D de cycles

hexagonaux de carbones hybridés sp^2 (cf. figure 2.1 a)) appelé graphène. En général le graphite se trouve sous la forme d'un empilement de couches de graphène liées par des liaisons de type Van der Waals (cf. figure 2.1 b)). La distance carbone-carbone a_{C-C} dans une couche est de 1.42\AA tandis que la distance inter-plan est de 3.35\AA .

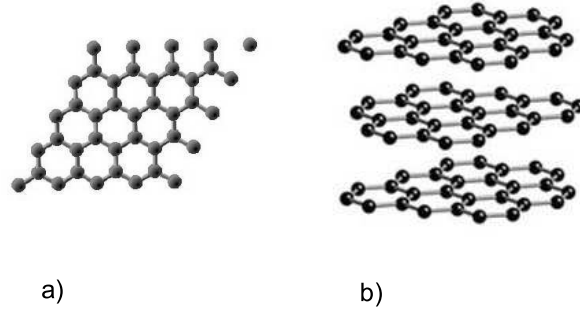


FIG. 2.1 – a) Couche de graphène. b) Empilement de trois couches de graphènes (graphite).

On définit le réseau réel du graphène par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 tels que dans le repère (x, y) de la figure 2.2 a), nous avons :

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{a}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{a}{2} \right) \quad \text{avec } a = \sqrt{3} a_{C-C} \quad (2.1)$$

D'après la relation $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ nous définissons les vecteurs du réseau réciproque \vec{b}_1 et \vec{b}_2 tel que dans le repère (k_x, k_y) de la figure 2.2 b), nous avons :

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right) \quad (2.2)$$

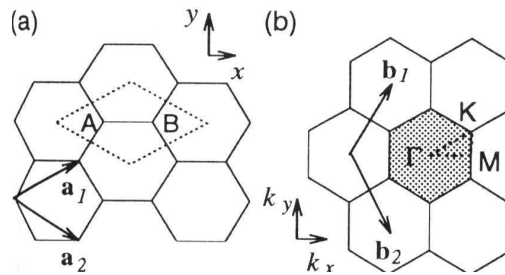


FIG. 2.2 – a) Réseau réel du graphène. b) Réseau réciproque du graphène.

2.1.2 Les nanotubes

La plupart des propriétés des nanotubes de carbone peuvent être dérivées de celles du graphène. Pour cela, nous imaginons que les nanotubes se construisent en enroulant une couche de graphène sur elle-même (cf figure 2.3) puis fermés aux extrémités par des demi-sphères constituées d'hexagones et de pentagones. Nous passons ainsi d'une structure 2D à une structure cylindrique unidimensionnelle (1D).

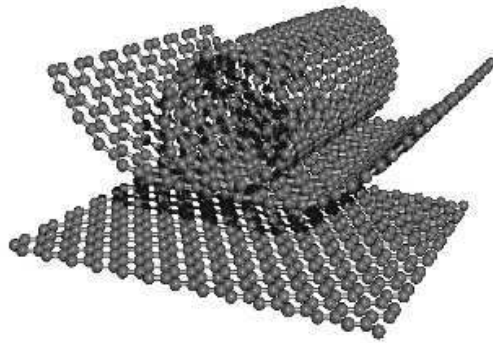


FIG. 2.3 – Enroulement d'une feuille de graphène sur elle-même.

Selon l'angle d'enroulement, appelé angle de chiralité nous définissons trois types de géométrie (cf figure 2.4), appelées armchair, zig-zag et chiral. Les deux premières dénominations font références au dessin que forme la tranche du tube (cf partie rouge sur la figure 2.4). Ces deux géométries définissent des tubes achiraux.

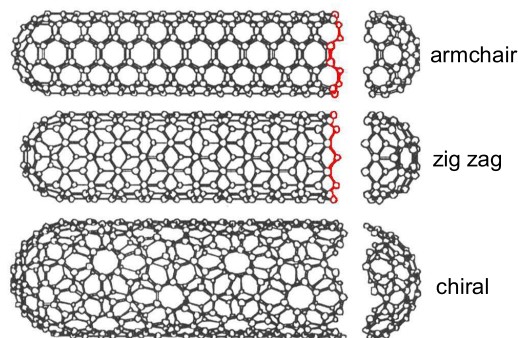


FIG. 2.4 – Représentation des trois types de tubes

De manière plus précise, la figure 2.5 schématise une feuille de graphène sur laquelle les 4 points du réseau réel O, A, B, B' servent à définir l'enroulement. Les points B' et A

vont venir coïncider, lors de l'enroulement avec les points B et O respectivement, ce sont des points cristallographiques équivalents. De cette manière, aucune liaison pendante n'apparaît. Il suffit alors de deux vecteurs pour définir la structure des tubes : le vecteur chiralité \vec{C}_h , perpendiculaire à l'axe du tube, et le vecteur translation \vec{T} , parallèle à l'axe du tube (cf figure 2.5). Ils constituent le réseau réel des nanotubes de carbone.

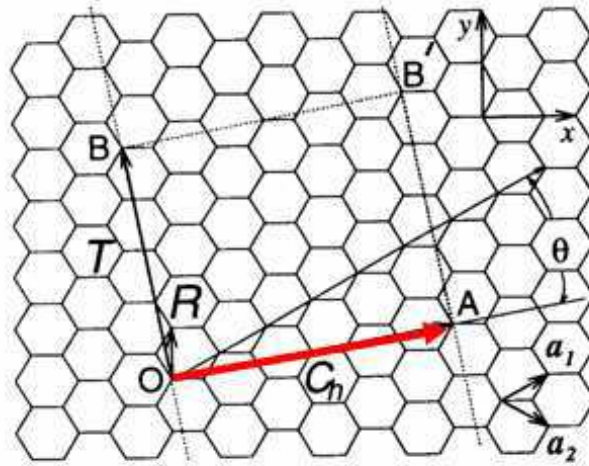


FIG. 2.5 – Représentation des vecteurs du réseau réel des nanotubes.

Le vecteur \vec{C}_h est défini comme suit :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (2.3)$$

avec n et m entiers tels que $0 \leq |m| \leq n$

D'après la figure 2.5 il est aisé de voir qu'un nanotube armchair est tel que $n = m$, l'angle de chiralité θ défini par rapport à \vec{a}_1 est quant à lui égal à 30° . Dans le cas d'un nanotube zigzag, nous avons, $m = 0$ et $\theta = 0^\circ$. Pour les nanotubes chiraux, n , m et θ sont quelconques. Le vecteur chiralité a pour norme la circonférence du nanotube.

$$d_t = \frac{C_h}{\pi}, \quad d_t = \frac{a_{C-C} \sqrt{3(n^2 + m^2 + n.m)}}{\pi} \quad \text{avec } d_t \text{ le diamètre du tube} \quad (2.4)$$

Le vecteur translation qui satisfait $\vec{C}_h \cdot \vec{T} = 0$ est défini par :

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \quad \text{avec } t_1 \text{ et } t_2 \text{ entiers sans diviseur commun tels que :} \quad (2.5)$$

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, \quad t_2 = -\frac{2n+m}{d_R} \quad (2.6)$$

d_R étant le plus grand diviseur commun de $2n+m$ et $2m+n$

Le vecteur \vec{T} joint le point O au premier point rencontré du réseau réel, comme on peut le voir sur la figure 2.5). \vec{C}_h et \vec{T} définissent en plus la cellule unité des nanotubes.

Nous pouvons déterminer le nombre d'hexagones dans la cellule unité par la relation suivante :

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2L^2}{a^2 d_R} \quad (2.7)$$

Pour finir, le réseau réciproque \vec{K}_1, \vec{K}_2 des nanotubes est tel que :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_1 = 2\pi, \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_1 = 0 \quad (2.8)$$

$$\vec{C}_h \cdot \vec{K}_2 = 0, \quad \vec{T} \cdot \vec{K}_2 = 2\pi \quad (2.9)$$

Ainsi :

$$\vec{K}_1 = \frac{1}{N}(-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2), \quad \vec{K}_2 = \frac{1}{N}(m \vec{b}_1 - n \vec{b}_2) \quad (2.10)$$

2.2 Structure de bande électronique

Les propriétés électroniques des nanotubes sont déterminées dans la suite d'après la méthode des liaisons fortes [41]. Une rapide description de cette méthode est introduite en premier lieu.

2.2.1 La méthode des liaisons fortes

Un solide est un système périodique défini par un réseau réel et un réseau réciproque. On peut montrer que les fonctions propres électroniques doivent satisfaire au théorème de Bloch [19] :

$$\Psi(\vec{r} + \vec{a}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \Psi(\vec{r}) \quad (2.11)$$

avec \vec{a} vecteur du réseau réel et \vec{k} vecteur du réseau réciproque

Pour calculer les états propres électroniques du solide, la méthode des liaisons fortes se base sur les orbitales atomiques. On définit une orbitale de Bloch par :

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_\alpha} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}_\alpha) \quad \text{avec } j=1, \dots, n \quad (2.12)$$

avec N : nombre de cellules unités, φ_j les orbitales atomiques, \vec{R}_α la position des atomes de type α dans la cellule unité.

Les états propres électroniques du système sont alors une combinaison linéaire des orbitales de Bloch.

$$\Psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \Phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}) \quad (2.13)$$

Les énergies propres associées sont égales à :

$$E_j(\vec{k}) = \frac{\langle \Psi_j | H | \Psi_j \rangle}{\langle \Psi_j | \Psi_j \rangle} \quad \text{avec } H \text{ hamiltonien du système} \quad (2.14)$$

La détermination des énergies propres E_j du système passe par la résolution de l'équation suivante : $\det[H - E.S] = 0$, les orbitales de Bloch $|\Phi(\vec{k}, \vec{r})\rangle$ servant de base et S étant la matrice de recouvrement entre orbitales de Bloch. Ceci est appelé l'équation séculaire.

2.2.2 Le graphite

Les propriétés de conduction électronique du graphite sont principalement dictées par les liaisons π formées entre les orbitales atomiques p_z perpendiculaires au plan du graphène. D'après la figure 2.2, nous voyons que dans la cellule unité il y a deux sites atomiques A et B. Il existe pour chaque site atomique une orbitale p_z . Nous allons donc obtenir, deux bandes, une liante π et une antilliant π^* . Afin de résoudre l'équation séculaire, les composantes de l'hamiltonien sont déterminées selon les orbitales de Bloch du site A et du site B :

$$\Phi_{A,B}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_{A,B}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{A,B}} \varphi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_{A,B}) \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} H_{AA,BB} &= \frac{1}{N} \sum_{R_{A,B}; R'_{A,B}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_{A,B} - \vec{R}'_{A,B})} \langle \varphi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}'_{A,B}) | H | \varphi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_{A,B}) \rangle \\ H_{AA,BB} &= \epsilon_{2p} \end{aligned} \quad (2.16)$$

Nous négligeons tous les termes où la distance est supérieure ou égale à une distance interatomique par rapport aux termes d'énergies de sites atomiques ϵ_{2p} . Ce dernier représente l'énergie d'un électron sur l'orbitale atomique p_z du site A ou B. Pour être plus précis, elle diffère de l'énergie de l'atome isolé puisque le potentiel des autres atomes est compris dans l'hamiltonien du système.

$$\begin{aligned}
H_{AB} &= \frac{1}{N} \sum_{R_A, R_B} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A)} \langle \varphi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle \\
H_{AB} &= \gamma_0 (e^{ik_x \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-ik_x \frac{a}{2\sqrt{3}}} \cos(\frac{k_y}{2})) \\
&\text{avec } \gamma_0 = \langle \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A - \vec{R}_{1,2,3}) \rangle \\
&\text{intégrale de saut entre sites voisins.}
\end{aligned} \tag{2.17}$$

avec $\vec{R}_1 (\frac{a}{\sqrt{3}}, 0)$, $\vec{R}_2 (-\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2})$, $\vec{R}_3 (-\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2})$ positions des atomes autour du site A.

Pour le terme de saut H_{AB} , les sauts au delà du plus proche voisin sont également négligés. De plus, si on néglige les recouvrements entre les orbitales p_z du site A et celle du site B, le calcul de l'équation séculaire donne l'expression simple suivante pour l'énergie des orbitales π :

$$E_\pi(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{\frac{1}{2}} \tag{2.18}$$

Il existe deux électrons p_z dans une cellule unité provenant de chaque atome. La liaison π possédant deux états de spins est donc pleine et la liaison π^* vide. Le même principe est appliqué aux orbitales atomiques p_x , p_y et s comprises dans le plan du graphène. Elles vont former 3 liaisons σ pleines en électron et 3 liaisons σ^* vides.

Comme on peut le voir d'après le schéma de bandes électroniques de la figure 2.6, ce sont bien les liaisons π , états électroniques proches de E_F , qui déterminent les propriétés de conduction du graphite. Un point important à noter, les bandes π et π^* sont dégénérées aux points K et K', vecteurs d'onde de Fermi du graphite. Le graphène est neutre à l'énergie E_F . Ce point est couramment appelé le point de neutralité de charge, ou charge neutrality point (CNP) en anglais. Maintenant que la structure électronique du graphite est précisée il est aisé d'obtenir les propriétés électroniques des nanotubes de carbone comme nous allons le voir dans ce qui suit.

2.2.3 Les nanotubes

Toujours en ayant à l'esprit l'image de la feuille de graphène s'enroulant sur elle-même nous pouvons déduire les propriétés électroniques des nanotubes grâce à celles du graphène. En effet, la structure cylindrique impose à la fonction d'onde électronique du nanotube d'être périodique le long de la circonférence. Il en résulte une quantification du vecteur d'onde selon la direction du vecteur \vec{C}_h . Cette dernière s'écrit comme suit, sachant que la fonction d'onde électronique satisfait le théorème de Bloch :

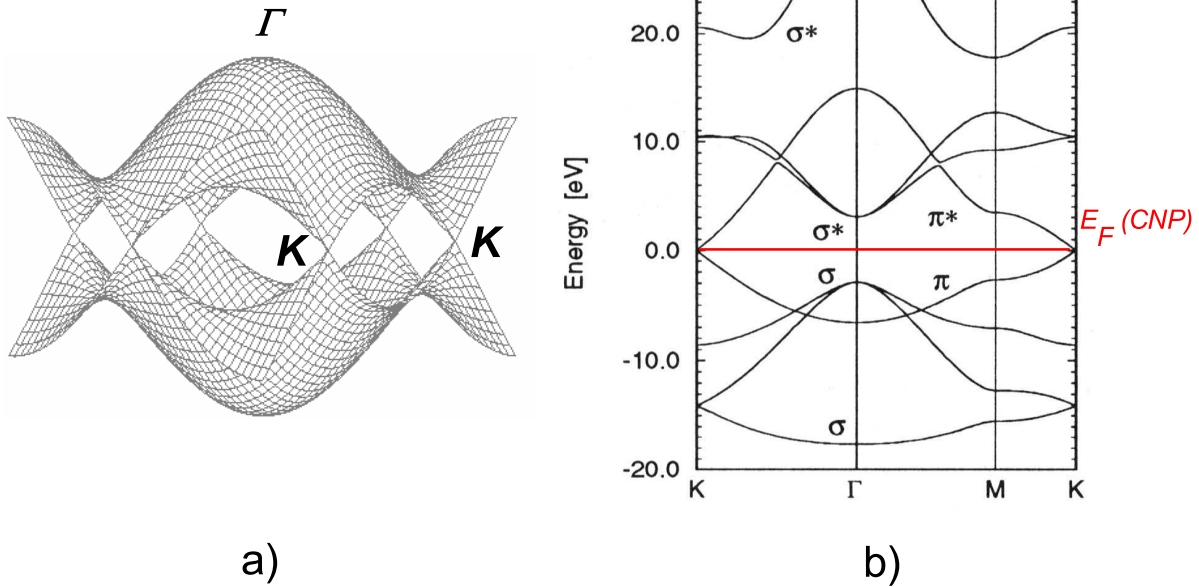


FIG. 2.6 – a) Représentation tridimensionnel des liaisons π du graphite. b) Structure de bande du graphite.

$$\begin{aligned}
 \Psi(0,0)_{(C_h,T)} &= \Psi(1,0)_{(C_h,T)} \\
 \Psi(0,0)_{(C_h,T)} &= e^{i(k \cdot C_h)} \Psi(0,0)_{(C_h,T)} \\
 k \cdot C_h &= \mu 2\pi \\
 &\text{avec } \mu \text{ entier.}
 \end{aligned} \tag{2.19}$$

D'après la définition des vecteurs du réseau réciproque, on a donc :

$$\vec{k} = \mu \vec{K}_1 = \frac{\mu}{N} (-t_2 \vec{b}_1 + t_1 \vec{b}_2) \tag{2.20}$$

Sachant que deux états électroniques de vecteurs d'onde \vec{k} et $\vec{k} + \vec{K}$, \vec{K} étant un vecteur du réseau réciproque, sont indiscernables, et que $N \cdot \vec{K}_1$ est un vecteur du réseau réciproque du graphène, les N vecteurs $\mu \cdot \vec{K}_1$ avec $\mu = \{0, \dots, N-1\}$ définissent les états discrets uniques du tube selon la direction parallèle à \vec{C}_h . Cette quantification du vecteur d'onde est à l'origine des propriétés électroniques remarquables des nanotubes de carbone. Nous obtenons ainsi N coupes (N bandes) de la structure électronique

du graphite dans la direction de \vec{K}_2 . Selon que les point K et K', états dégénérés du croisement de π et π^* sont des états permis ou non par la quantification (cf figure 2.7), nous allons obtenir respectivement soit un nanotube à gap nul en énergie (un métal), soit un nanotube avec un gap en énergie (un semi-conducteur). La condition pour qu'un nanotube soit métallique est [41] :

$$n - m = 3k \quad \text{avec } k, \text{ entier.} \quad (2.21)$$

Il en résulte que les nanotubes armchair sont toujours métalliques. La modulation de l'état métallique à semiconducteur en fonction de la géométrie du système est une propriété unique des nanotubes de carbone. Ceci résulte de la combinaison de la quantification des vecteurs d'ondes et de la dispersion en énergie hautement symétrique du graphène.

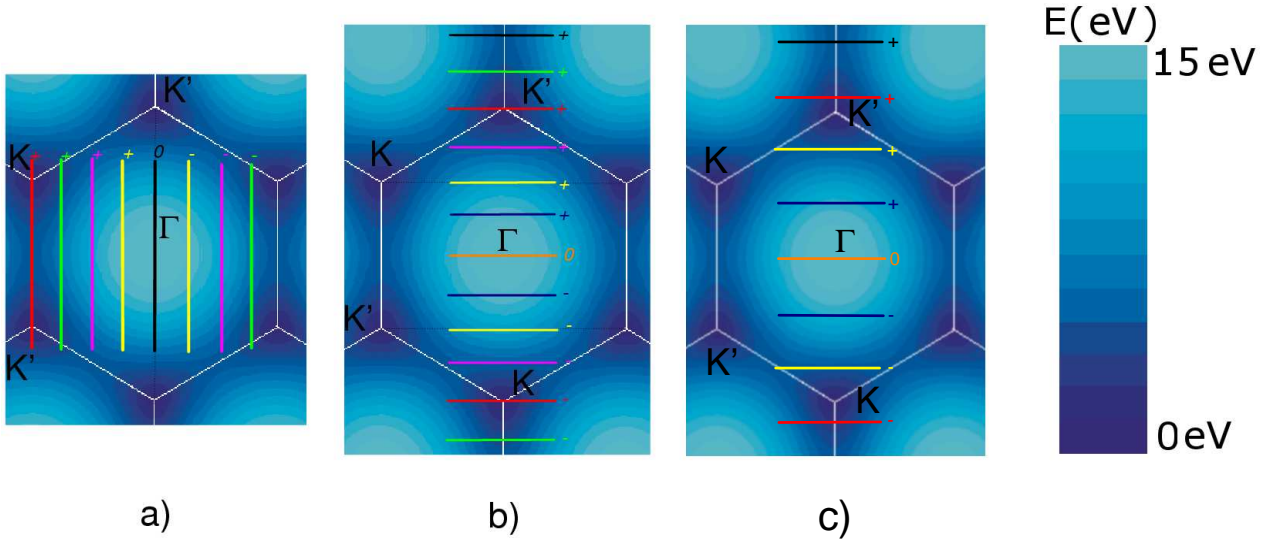


FIG. 2.7 – Représentation de la structure électronique du graphite (en dégradé de couleur bleu) dans la première zone de Brillouin (ZB). Les traits représentent les vecteurs d'onde quantifiés selon \vec{K}_1 , leur longueur correspond à la ZB des nanotubes selon \vec{K}_2 . Les bandes dégénérées sont appairées par couleur et correspondent à un vecteur d'onde quantifié soit positif (+) soit négatif (-). a) Nanotube armchair métallique. b) Nanotube zig-zag métallique. c) Nanotube zig-zag semiconducteur.

La structure des tubes est donc complètement déterminée par celle du graphite par la relation suivante :

$$E_T(k) = E_{\text{graphite}} \left(k \frac{\vec{K}_2}{|\vec{K}_2|} + q \vec{K}_1 \right) \quad \text{avec } -\frac{\pi}{T} \leq k \leq \frac{\pi}{T} \text{ et } q = \{0, \dots, N - 1\} \quad (2.22)$$

Dans le cas d'un nanotube armchair (n,n), nous obtenons la dispersion en énergie suivante :

$$E_T^{arm} = \pm \gamma_0 \left[1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

avec $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$ et $q = \{1, \dots, 2n\}$

La figure 2.8 représente les structures électroniques et les densités d'états pour trois types de nanotubes différents. Le CNP définit l'énergie de Fermi quand le tube est neutre. Plusieurs éléments clés sont à souligner. En premier lieu la présence de pics dans la densité d'état (DOS), les singularités de van Hove (SvH), typiques d'un système unidimensionnel. Elles proviennent de la quantification du vecteur d'onde selon C_h . En deuxième lieu, due à la symétrie de la structure électronique du graphite, certaines bandes sont deux fois dégénérées, elles correspondent à deux coupes identiques en énergie selon la paire de vecteurs d'ondes $-k_\perp$ et k_\perp (cf figure 2.7). Lorsque ces deux vecteurs d'ondes sont séparés par un vecteur du réseau réciproque du graphite, il sont indiscernables [19], la bande n'est pas dégénérée. En troisième lieu, les nanotubes métalliques quelque soit leur type présente une densité d'état au niveau de Fermi constante entre les deux premières singularités de Van Hove et indépendante des paramètres géométriques du tube. Il en résulte une dispersion en énergie linéaire. La DOS d'un nanotube métallique est égale au CNP à :

$$DoS(E_F) = \frac{8}{\sqrt{3}\pi a |\gamma_0|} = \frac{8}{\hbar v_f} \quad \text{avec } v_f \text{ la vitesse de Fermi.} \quad (2.24)$$

Pour finir, les nanotubes semi-conducteurs présentent un gap en énergie au niveau de Fermi avec une dépendance inversement proportionnelle au diamètre, c'est le seul paramètre géométrique intervenant dans la valeur du gap. Il est égal à :

$$\Delta_0 = \frac{2\gamma_0 a_{C-C}}{d_t} = \frac{0.83}{d_t(nm)} \quad (2.25)$$

2.3 Modulation de la structure de bande sous champ magnétique.

L'application d'un champ magnétique sur les nanotubes conduit à la modulation de leur structure de bande électronique. En s'appuyant sur la méthode des liaisons fortes décrite précédemment combinée à la substitution de Peierls sous champ magnétique, on déduit les propriétés électroniques des nanotubes sous champ. Un des points les plus remarquables est la modulation du gap électronique en configuration de champ magnétique parallèle à l'axe du tube, propriété encore une fois unique au nanotube. On sonde une transition métal-isolant appelée effet Aharonov-Bohm (AB) dans le cas des nanotubes de par l'analogie qu'il existe avec l'effet AB dans un anneau conducteur.

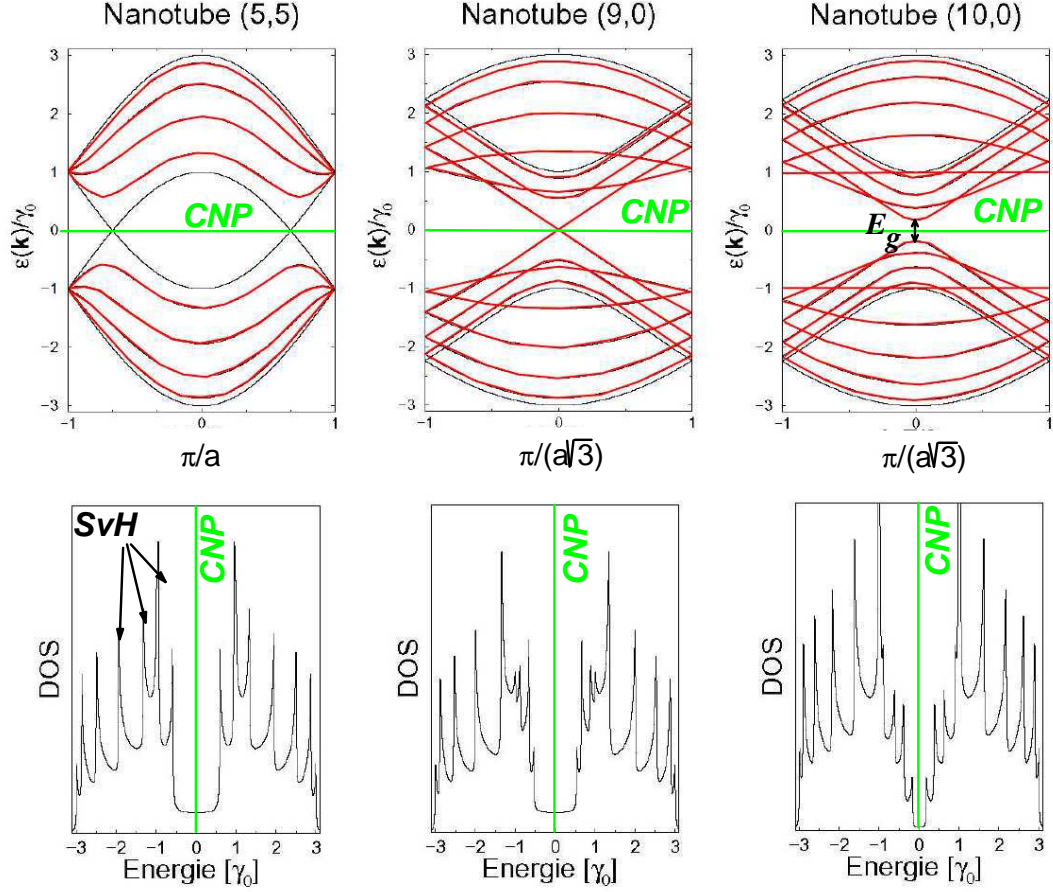


FIG. 2.8 – Les bandes rouges ont une double dégénérescence a) Nanotube armchair (5,5). La densité d'état est non nulle au niveau de Fermi. b) Nanotube zig-zag métallique, n est un multiple de 3. c) Nanotube zig-zag semi-conducteur, E_g est le gap en énergie.

2.3.1 Méthode des liaisons fortes sous champ magnétique

Sous champ magnétique, l'hamiltonien du système devient :

$$H' = \frac{(\vec{P} - e\vec{A})^2}{2m} + V \quad (2.26)$$

avec $\text{rot}(\vec{A}) = \vec{B}$, \vec{B} le champ magnétique et \vec{A} le potentiel vecteur.

Peierls a montré que les solutions de cette équation peuvent être ramenées aux solutions de l'hamiltonien sans champ magnétique par la transformation suivante :

$$\Psi_B = \exp(i\frac{e}{\hbar}G_{\vec{R}})\Psi_0 \quad (2.27)$$

$$G_{\vec{R}} = \int_{\vec{R}}^{\vec{r}} \vec{A}(l) \cdot d\vec{l} = \int_0^1 (\vec{r} - \vec{R}) \cdot \vec{A}(\vec{R} + \lambda[\vec{r} - \vec{R}]) d\lambda \quad (2.28)$$

avec Ψ_B fonction propre de H et Ψ_0 fonction propre de l'hamiltonien à champ nul.

Les ondes de Bloch s'écrivent alors de la manière suivante :

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}}^N e^{(i\vec{k} \cdot \vec{R} + i\frac{e}{\hbar}G_{\vec{R}})} \varphi_j(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2.29)$$

2.3.2 Champ magnétique parallèle à l'axe du tube

En configuration parallèle, le potentiel vecteur s'écrit dans le système de référence $(\frac{\vec{C}_h}{|C_h|}, \frac{\vec{T}}{|T|})$:

$$\vec{A} = (\frac{\Phi}{C_h}, 0) \quad (2.30)$$

Les composantes de l'hamiltonien selon les orbitales de Bloch s'écrivent maintenant ($H_{AA, BB}$ n'est pas modifié) :

$$H_{AB} = \frac{1}{N} \sum_{R_A, R_B} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_B - \vec{R}_A) + i\frac{e}{\hbar}(G_{R_B} - G_{R_A})} \langle \varphi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_A) | H | \varphi_{p_z}(\vec{r} - \vec{R}_B) \rangle \quad (2.31)$$

La différence de phase magnétique $\frac{e}{\hbar}\Delta G = G_{R_B} - G_{R_A}$ est égale, en configuration parallèle, à :

$$\Delta G = (X_A - X_B) \frac{2\pi\Phi}{C_h\Phi_0} \quad (2.32)$$

Le champ magnétique introduit un terme de phase supplémentaire ΔG dans les composantes de l'hamiltonien, on montre tout simplement qu'il revient au même de remplacer le vecteur d'onde k_x par :

$$k_x \Rightarrow k_x - \frac{2\pi\Phi}{C_h\Phi_0} \quad (2.33)$$

De cette manière, nous obtenons les mêmes composantes que l'hamiltonien en champ magnétique nul, à la seule différence que le vecteur d'onde selon la direction de C_h subit un décalage dans l'espace réciproque (cf figure 2.9). Nous modifions en configuration parallèle les conditions de quantification du vecteur.

$$k_x = \frac{2\pi}{C_h}(q - \frac{\Phi}{\Phi_0}) \quad \text{avec } q \text{ : entier} \quad (2.34)$$

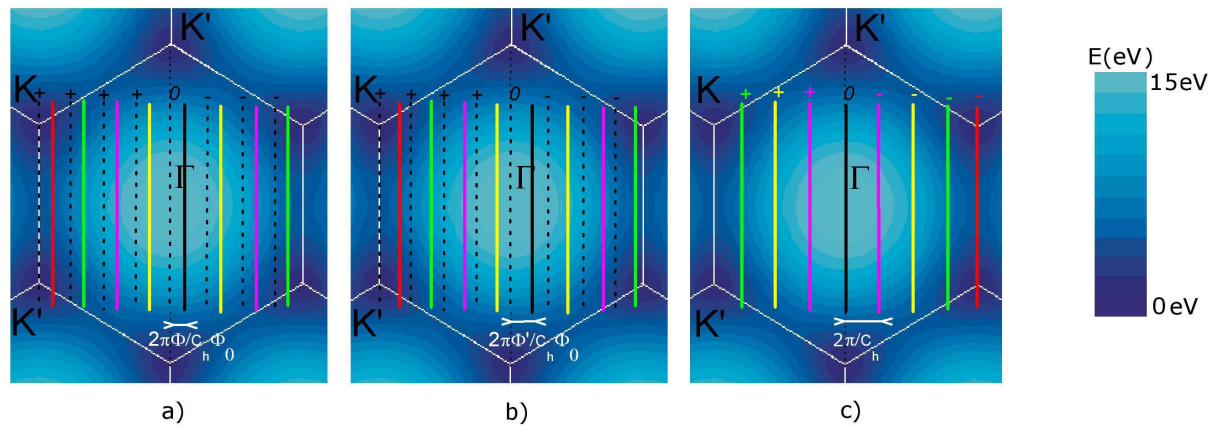


FIG. 2.9 – Décalage des états permis sous l'influence du champ magnétique. a) Application d'un flux Φ b) Application d'un flux $\Phi' > \Phi$ c) On est à la période $\Phi = \Phi_0$, le déphasage est de $2\pi/C_h$, le tube est de nouveau métallique.

L'état du nanotube évolue ainsi de manière périodique en fonction de Φ , la période étant égale à Φ_0 . En effet, prenons l'exemple des figures 2.9 et 2.11, le nanotube armchair évolue d'un état métallique, K et K' sont permis, à un état semiconducteur. De manière générale, nous observons dans le cas d'un nanotube métallique, l'ouverture d'un gap en énergie au niveau de Fermi (2.11) et dans le cas d'un nanotube semi-conducteur la fermeture du gap. Associé à cette ouverture, un dédoublement des singularités de van Hove correspondant à une levée de dégénérescence des bandes (cf figure 2.10, 2.11 et 2.12) apparaît.

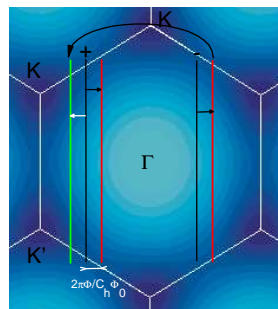


FIG. 2.10 – A champ nul, les états quantifiés + et - (en noir) sont dégénérés, sous champ, le déphasage introduit lève la dégénérescence et conduit à un dédoublement de bande de par et d'autre de l'état initial. La flèche précise l'équivalence des deux coupes en énergie.

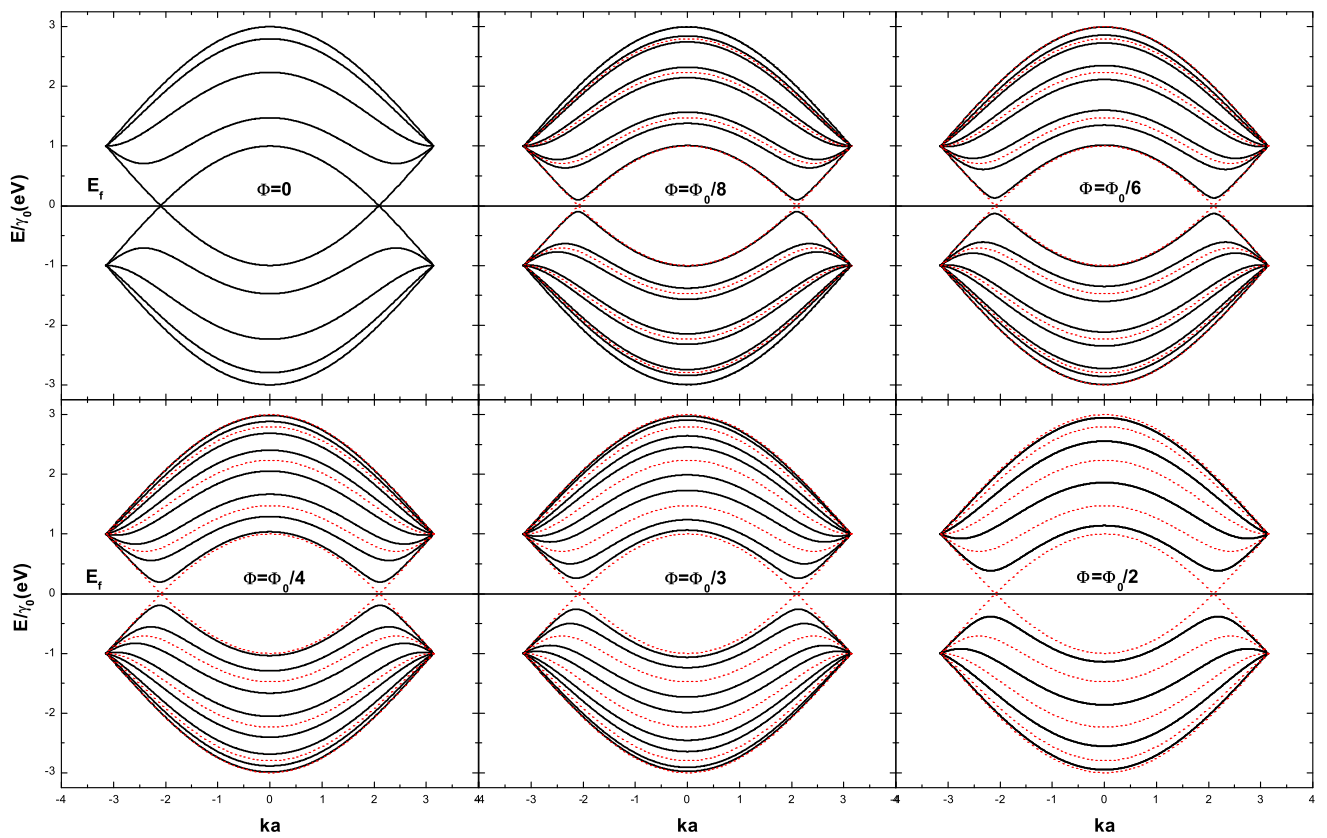


FIG. 2.11 – Evolution des bandes d'un nanotube armchair lors de l'application d'un champ magnétique en fonction de différents flux magnétique allant de $\Phi = 0$ à $\Phi = \Phi_0$. En trait pointillé rouge est représentée la position des bandes à champ magnétique nul.

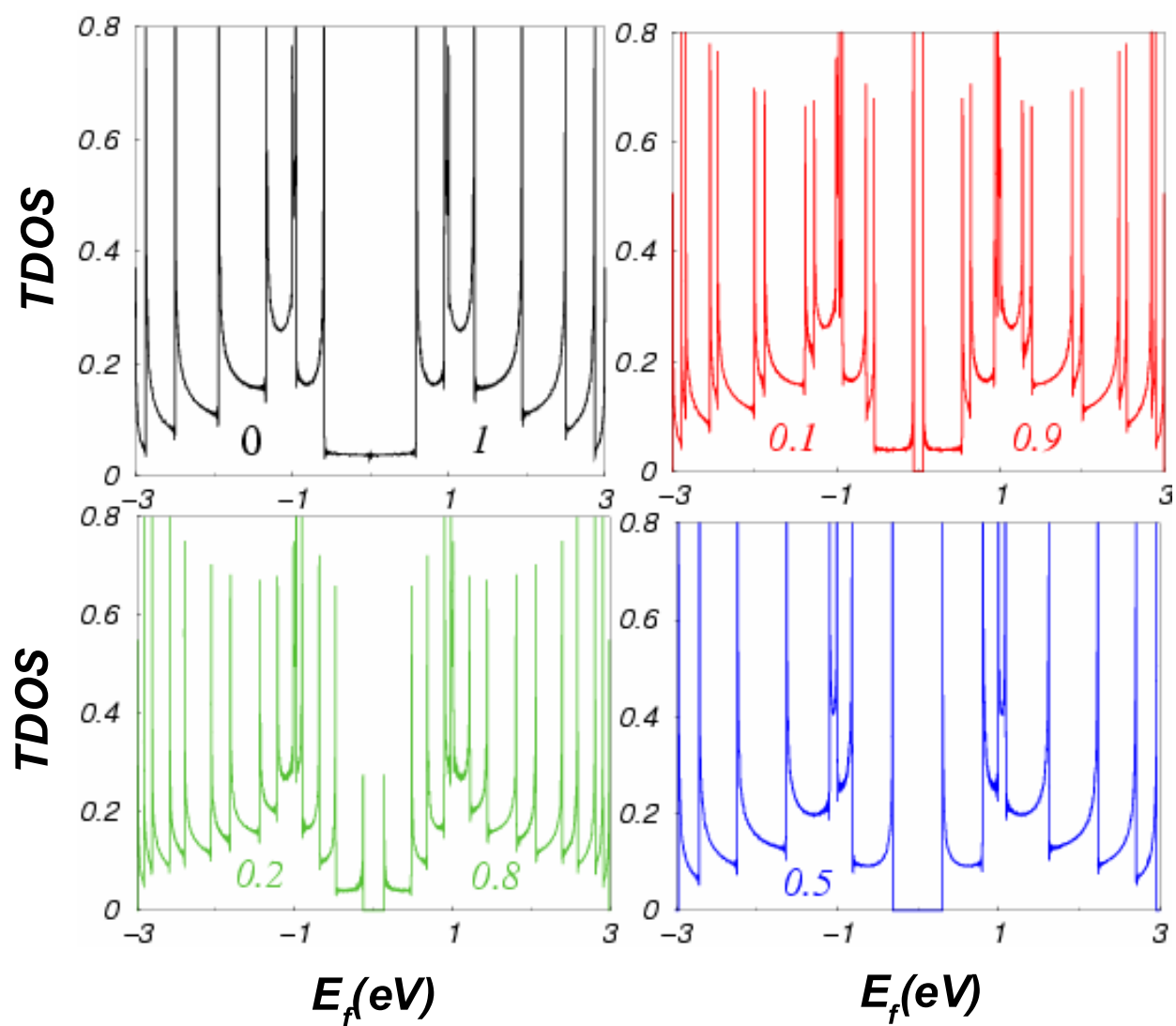


FIG. 2.12 – Le graphique noir représente la TDOS à champ nul et lorsque le flux $\Phi = \Phi_0$, en rouge : $\frac{\Phi}{\Phi_0} = 0,1$ ou $0,9$, en vert : $\frac{\Phi}{\Phi_0} = 0,2$ ou $0,8$ et en bleu $\frac{\Phi}{\Phi_0} = 0,5$. Calculs effectués par S. Roche.

Voici les expressions de l'évolution du gap au point de neutralité de charge dans un nanotube semi-conducteur [42] :

$$\Delta_g = \begin{cases} \Delta_0 |1 - 3 \frac{\Phi}{\Phi_0}| & \text{si } 0 \leq \Phi \leq \frac{\Phi_0}{2} \\ \Delta_0 |2 - 3 \frac{\Phi}{\Phi_0}| & \text{si } \frac{\Phi_0}{2} \leq \Phi \leq \Phi_0 \end{cases} \quad (2.35)$$

avec $\Delta_0 = \frac{2\gamma_0 a_c - e}{d_t}$

Puis dans un nanotube métallique [42] :

$$\Delta_g = \begin{cases} 3\Delta_0 \frac{\Phi}{\Phi_0} & \text{si } 0 \leq \Phi \leq \frac{\Phi_0}{2} \\ 3\Delta_0 \left|1 - \frac{\Phi}{\Phi_0}\right| & \text{si } \frac{\Phi_0}{2} \leq \Phi \leq \Phi_0 \end{cases} \quad (2.36)$$

Pour finir, voici la relation donnant la position des singularités de van Hove dans un nanotube armchair :

$$E_i^{svH} = \gamma_0 \sin \left\{ \frac{\pi}{n} \left(i \pm \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right\} \quad (2.37)$$

n étant l'indice de chiralité du tube et i , un entier positif dénombrant les SvH.

En configuration parallèle à l'axe du tube, le champ magnétique se révèle ainsi être un outil puissant pour contrôler l'état du tube. Il permet aussi de sonder les effets des singularités de van Hove sur les propriétés de transport ou les propriétés optiques. Ci-dessous, les champs nécessaires pour atteindre une période d'oscillations Φ_0 en fonction du diamètre ($B = \frac{1317}{r^2}$) :

Diamètre	1,6	3,2	6	12	20
B(T) ($B \propto \frac{1}{d_t^2}$)	2057	514	146	36	13

2.3.3 Champ magnétique perpendiculaire à l'axe du tube

En configuration perpendiculaire à l'axe du tube, le potentiel vecteur s'écrit de la manière suivante [41, 42] :

$$\vec{A} = \left(0, \frac{B|\vec{C}_h|}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi}{|\vec{C}_h|} X \right) \right) \quad (2.38)$$

Cette fois-ci, la situation gagne en complexité. Le potentiel vecteur dépendant de X , la phase magnétique ΔG change en fonction des sites atomiques R_i contrairement au cas parallèle, où elle est indépendante et constante [41, 42]. Le paramètre caractérisant l'effet du champ magnétique en configuration perpendiculaire devient $\nu = \frac{C_h}{2\pi l_m}$ avec $l_m = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$ la longueur magnétique. On observe alors deux situations, $\nu \leq 1$ et $\nu \geq 1$. Dans le premier cas, le champ magnétique est traité comme une perturbation et on observe l'effet classique de la force de Lorentz. Les fonctions d'ondes pour $k > 0$ et $k < 0$ viennent se localiser de part et d'autre du tube (cf figure 2.13).

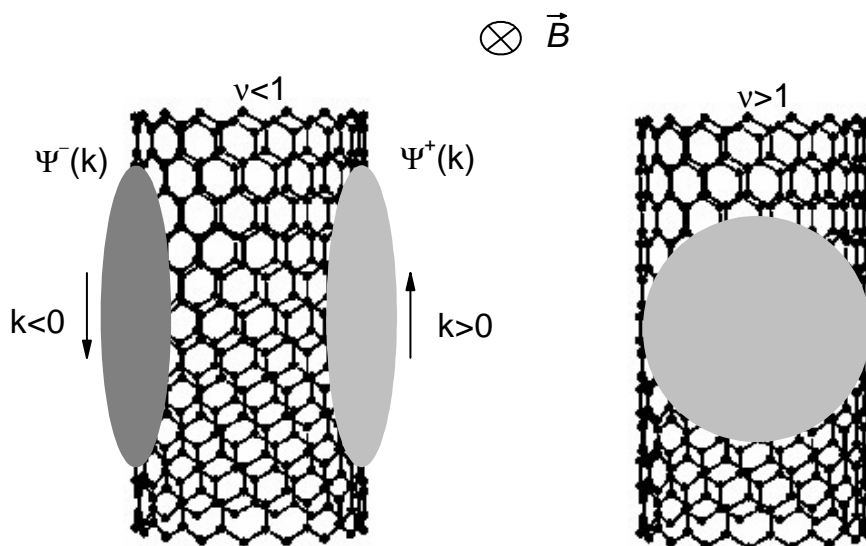


FIG. 2.13 – Localisation des fonctions d'ondes en champ perpendiculaire.

Une diminution de la dispersion des bandes ainsi qu'une levée de dégénérescence apparaît [43]. Dans le deuxième cas, comme la longueur magnétique devient comparable à la circonférence du tube, des effets quantiques apparaissent. Les électrons décrivent deux orbites cyclotrons localisées sur les faces avant et arrière du tube [43]. Ceci conduit à la formation de niveau de Landau au niveau de Fermi [43] (fig 2.14). On observe une augmentation de la densité d'état au niveau de Fermi et pour de très forts champs magnétiques (inaccessibles à l'heure actuelle d'un point de vue expérimental) des oscillations aperiodiques de la densité d'état. La quantification en niveau de Landau débute à partir d'un champ magnétique équivalent à $\frac{\Phi_0}{2}$ et a un effet visible pour des champs au delà de Φ_0 .

Un champ perpendiculaire a une action beaucoup plus complexe sur la structure de bande, il conduit aussi dans le cas d'un nanotube semiconducteur à la fermeture aperiodique du gap électronique.

2.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons détaillé la structure géométrique et électronique d'un nanotube parfait. Les points remarquables à retenir sont la forte imbrication entre la géométrie du tube et ses propriétés électroniques, la présence des SvH caractéristiques unique des systèmes unidimensionnels et le rôle particulier du champ magnétique capable de moduler périodiquement l'état du nanotube en configuration parallèle. Il se révèle un formidable outil pour étudier le rôle des SvH sur les propriétés des nanotubes.

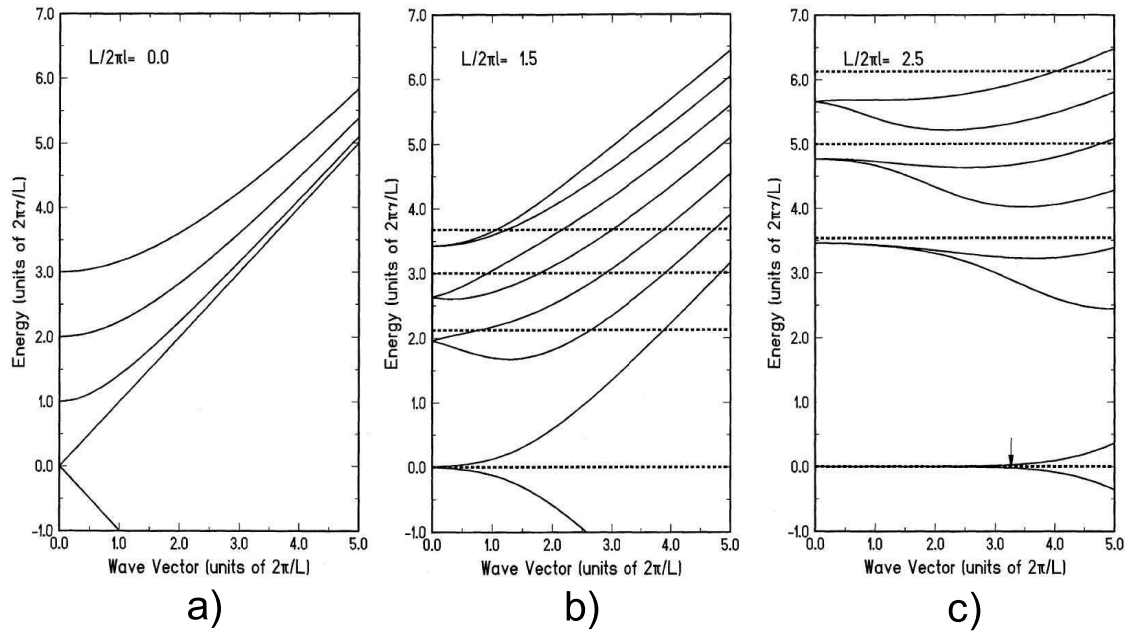


FIG. 2.14 – a) Structure de bande d'un nanotube zig-zag métallique à champ magnétique nul. b) $\nu = 1.5$, les traits pointillés représente les niveaux de Landau du graphite c) $\nu = 2.5$ les niveaux de Landau des nanotubes sont bien visibles au niveau du point de neutralité de charge, la dispersion devient plate.

Dans le chapitre suivant seront détaillés les propriétés de transport ainsi que le rôle particulier joué par le désordre.

Chapitre 3

Transport électronique dans les nanotubes de carbone

Les propriétés électroniques atypiques des nanotubes promettent de nombreuses applications en nanoélectronique. Dans ce but, il est important de comprendre les régimes de conduction pilotant le transport électronique au sein de ce nano-objet. Jusqu'à présent, de nombreuses expériences ont montré une variété exceptionnelle de modes de conduction. Il a été observé dans les nanotubes monoparois des régimes de conduction de type transport balistique [9] associé à des interférences Fabry-Perot, ou encore des comportements de type liquide de Luttinger [13] ou boîte quantique à basse température [44, 45] ainsi que des régimes de type diffusif [10, 12]. Dans les multiparois, certains travaux ont révélé des comportements de type balistique à température ambiante [8] tandis que d'autres ont mis en évidence l'existence d'une zero bias anomaly [14] ainsi que des corrections quantiques de type localisation faible typique de systèmes diffusifs [11, 46, 47, 48]. Il est essentiel de comprendre d'un point de vue autant fondamental que pratique cette diversité. Dans ce chapitre nous allons présenter les diverses prédictions théoriques décrivant le rôle essentiel joué par la combinaison du spectre électronique des nanotubes, notamment le rôle des singularités de van Hove, avec la présence de défauts. Ces derniers jouant un rôle très important puisqu'à cette échelle, l'insertion d'un seul défaut va modifier de façon considérable la réponse du nano-objet. Pour finir, l'intérêt du champ magnétique pour sonder les régimes de conduction sera mis en évidence.

3.1 Transport dans un nanotube parfait

Dans le cas d'un nanotube parfait, les électrons ne rencontrent aucune impureté, ils ne sont pas limités dans leur mouvement. Le libre parcours moyen élastique est infini. On s'attend à observer une conduction de type balistique. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, G s'écrit tout simplement :

$$G = \frac{2e^2}{h} N \quad \text{avec } N : \text{ le nombre de canaux de conduction} \quad (3.1)$$

Le nombre de canaux de conduction se déduit facilement de la structure de bandes (cf figure 3.1). Il est égal aux nombres de bandes à l'énergie considérée fois la dégénérescence (g) fois le nombre de vallées rencontrées (v). Ci-dessous nous présentons la conductance d'un nanotube métallique :

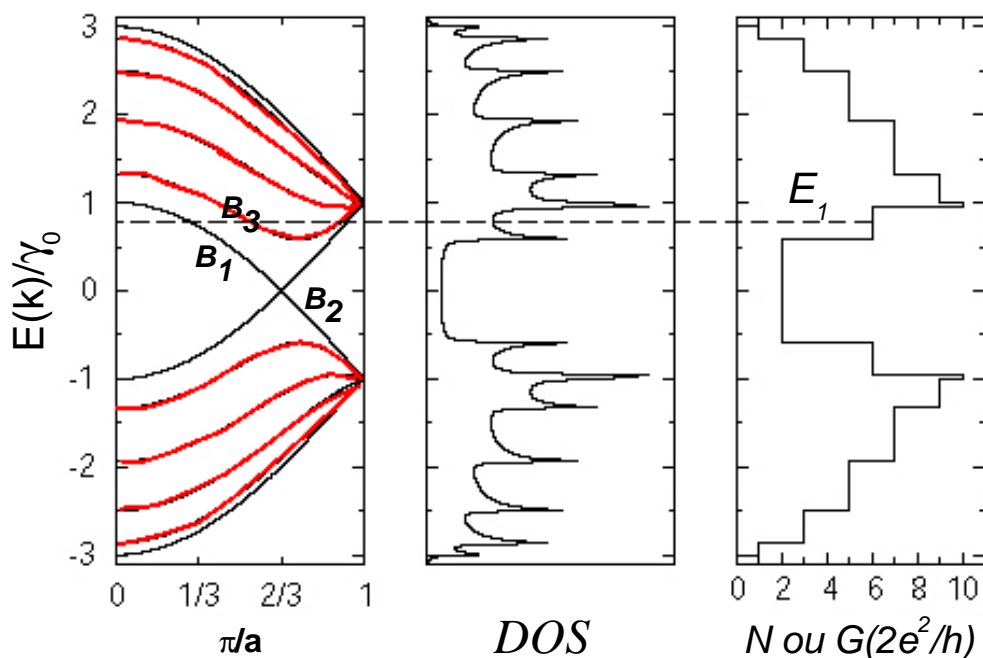


FIG. 3.1 – Lien entre le nombre de bandes de conduction et la structure de bandes. A l'énergie E_1 il y a 6 canaux de conduction. B_1 et B_2 ne sont pas dégénérées et ont une vallée, B_3 est dégénérée deux fois ($g = 2$) et a deux vallées ($v = 2$) à l'énergie considérée. $N_{E_1} = 1_{B_1} + 1_{B_2} + 2 * 2 * 1_{B_3} = 6$.

Le nombre de canaux dépend fortement de l'énergie considérée. Au franchissement d'une SvH, le nombre de bandes change et la conductance augmente par palier. Pour un nanotube métallique la conductance est minimale au niveau du plateau de densité d'état et est égale à $2G_0$. La figure 3.2 montre la conductance d'un nanotube zig-zag semiconducteur.

Dans le cas d'un tube semiconducteur, nous retrouvons le même comportement ; dès qu'une SvH est franchie, la conductance augmente par palier. Par contre, la conductance est nulle au niveau du gap, aucun état n'étant accessible, nous avons un comportement de type transistor balistique.

Dans le régime balistique, on obtient la conductance maximale du tube à une énergie donnée. L'introduction d'un désordre aura pour conséquence de diminuer le libre parcours moyen, et de ce fait de diminuer la conductance dans la bande d'énergie consi-

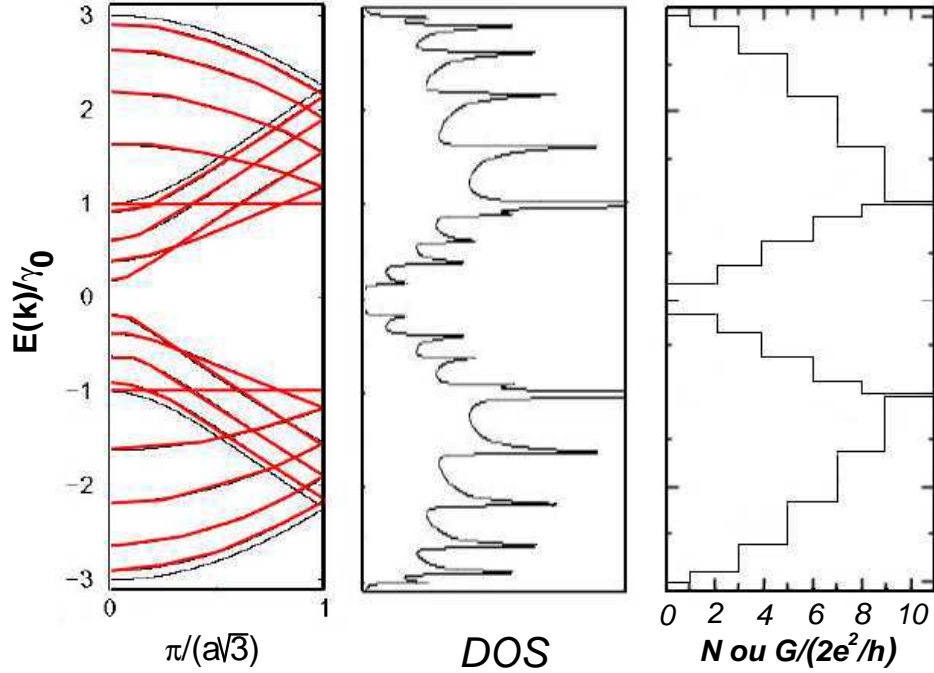


FIG. 3.2 – Conduction balistique d'un nanotube semiconducteur zig-zag. Au niveau du gap, la conductance est nulle.

dérée.

3.2 Effet d'un désordre homogène de type Anderson

Le désordre peut être de deux types. Soit le tube possède des lacunes conduisant à une restructuration des atomes autour du site vacant, soit il y a substitution des atomes de carbone par des impuretés. Dans ce cas, les énergies atomiques de sites (ϵ_{2p} , cf paragraphe 2.2.2) chapitre 2) et les intégrales de sauts (γ_0 , cf chapitre 2.2.2) chapitre 2) entre sites sont modifiées. Une manière adéquat de simuler les défauts de ce type, est d'utiliser un modèle de type Anderson, où les énergies de sites et les intégrales de sauts sont modulées de site en site dans un interval d'énergie $[-\frac{W}{2}, \frac{W}{2}]$ avec une probabilité P définissant la concentration en impureté. W représente l'intensité des modulations donc l'intensité du désordre.

Cette méthode est très efficace pour étudier l'effet d'une distribution en impureté de concentration donnée au sein des tubes, et les effets de la structure de bande sur la conduction électronique. Plusieurs travaux sont aller dans ce sens [49, 50, 51]. Le point

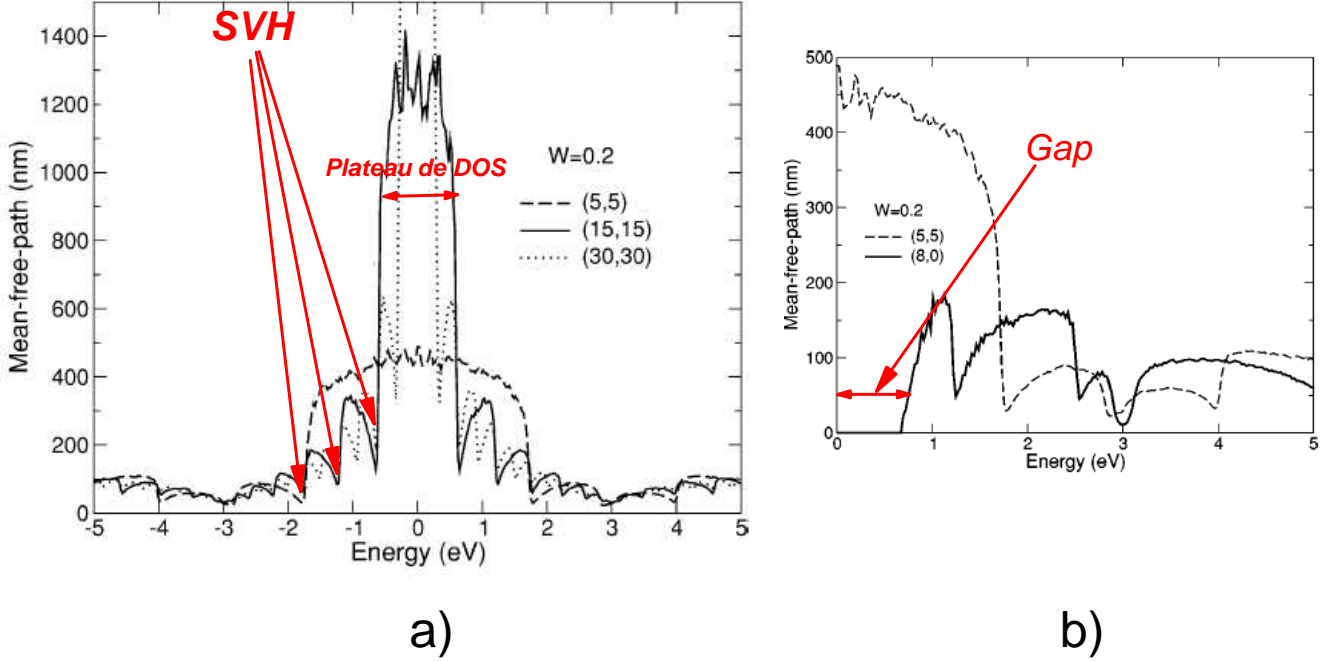


FIG. 3.3 – a) Evolution du libre parcours moyen (mean free path), en fonction de l'énergie dans plusieurs nanotubes armchair [(5,5) ; (15,15) ; (30,30)]. b) Evolution du libre parcours moyen dans un nanotube semiconducteur (8,0). D'après F. Triozon [49]

important à retenir de ces simulations est l'évolution du libre parcours moyen élastique, longueur essentielle du transport, en fonction de l'énergie. L'étude de la propagation d'un paquet d'onde au sein d'un nanotube soumis à un désordre de type Anderson permet de déterminer la constante de diffusion électronique en fonction du temps et de l'énergie ($D(E_f, t)$) et d'en déduire le libre parcours moyen élastique. Il correspond à la valeur maximale dans le temps de D :

$$l_e(E) = \frac{D_{max}(E, t)}{v(E)}. \quad (3.2)$$

La figure 3.3 extraite des travaux de F.Triozon [49] montre l'évolution de l_e en fonction de E . Plusieurs points sont à souligner. En premier lieu, on observe lors du franchissement d'une singularité de van Hove, une forte diminution de l_e . Ceci est dû au fait, qu'au niveau d'une singularité le nombre d'états augmente considérablement, l'électron a donc plus de possibilités d'être diffusé. L'augmentation de la probabilité de diffusion entraîne une diminution de l_e . Dans le cas de collisions élastiques, nous

pouvons appliquer la règle d'or de Fermi :

$$\frac{1}{\tau_e} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle k^- | \hat{V} | k^+ \rangle |^2 DOS(E(k)) \quad (3.3)$$

avec τ_e : le temps de diffusion élastique, \hat{V} : le potentiel de perturbation et $|k^+ \rangle, |k^- \rangle$ les états avant et après la diffusion.

La probabilité de diffusion augmente bien avec la densité d'état. Ainsi, $l_e = v(E)\tau_e$ est inversement proportionnelle à la DOS.

En deuxième lieu, au niveau du plateau de densité d'état, dans les bandes à dispersion linéaire, l_e est maximum et nettement plus important que dans les autres bandes. La diffusion est assez faible dans les bandes à dispersion linéaire, elles sont peu sensibles à l'effet du désordre. Ceci rejoint d'autres travaux montrant la quasi-absence de rétro-diffusion électronique pour des impuretés dont l'extension du potentiel de diffusion est grande par rapport à la cellule unité [52, 53]. Ceci est dû à la symétrie importante des fonctions d'ondes près du niveau de Fermi dans les bandes à dispersion linéaire. Dans la suite on appellera les bandes à dispersion linéaire, les bandes "métalliques" tandis que les autres bandes seront appelées les bandes diffusives (ou massives). Dans un nanotube semiconducteur, l_e est nul dans le gap et assez faible dans les bandes, ce sont des bandes diffusives. Pour un nanotube métallique, le libre parcours moyen peut être relié dans les bandes métalliques au paramètre de désordre et aux dimensions du tube, d'après [42], nous obtenons :

$$l_e = \frac{18a_c - c\gamma_0^2}{W^2} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (3.4)$$

On constate que le libre parcours moyen augmente avec le diamètre. Ceci semble contradictoire avec le fait que la densité d'état d'un nanotube métallique ne dépend pas du diamètre (équation 3.3). Or en fait il faut regarder la densité d'état par atome, on comprend alors que plus le diamètre augmente plus il y a d'atomes le long de la circonférence et plus la densité d'état par atome diminue, en conséquence les électrons ont moins de chance d'être diffusé [42]. Une autre façon d'aborder ce phénomène est tout simplement de comprendre que, pour un désordre donné, plus le diamètre augmente plus l'électron a de chemins possibles pour éviter, ou contourner un défaut, ainsi il a moins de chance d'être diffusé [54].

La figure 3.4 montre l'évolution de la conductance dans un nanotube métallique en fonction du taux désordre.

La conductance, proportionnelle à l_e , évolue lorsqu'une SvH est franchie. Pour de faibles désordres, elle diminue singulièrement au niveau d'une SvH et augmente dans les bandes diffusives sous l'effet de l'augmentation du nombre de bandes : la chute de l_e est compensée par l'augmentation du nombre de bandes, la conductance en fonction de l'énergie s'apparente à un comportement balistique. Lorsque le désordre est plus important, la conductance décroît dans les bandes diffusives, l'augmentation du nombre de bandes ne suffit plus à compenser la chute du libre parcours moyen. Dans ces régimes,

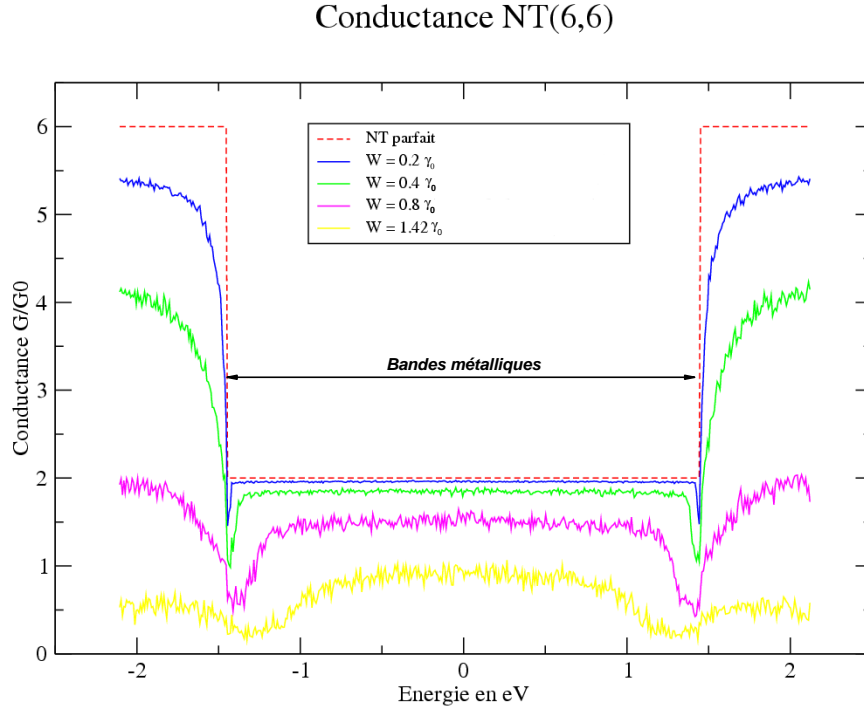


FIG. 3.4 – Evolution de la conductance en fonction de l'énergie et du taux de désordre. Calcul effectué par R. Avrillier

la conductance est maximale dans les bandes métalliques et beaucoup plus faible dans les bandes diffusives.

3.3 Effet de défauts réels

Dans l'étude précédente la nature des défauts n'est pas prise en compte or l'introduction d'impuretés revient à modifier localement la répartition spatiale électronique ainsi que la structure de bande. Il paraît évident qu'introduire un atome de valence différente crée des états localisés en énergie, soit des états accepteurs d'électrons soit, des états donateurs en électrons comme c'est le cas pour les semiconducteurs. Dans le cas de lacunes, le même type de phénomène devrait se produire.

Différentes études théoriques [55, 56] ont montré l'influence d'une impureté localisée dans le tube. Dans le cas de nanotube métallique, il y a apparition dans les bandes métalliques d'états localisés sur le niveau d'énergie du défaut. Ces états localisés, situés soit au dessous de E_f dans le cas de valence inférieure au carbone (accepteur, par exemple le bore) (cf. figure 3.5) soit au dessus de E_f dans le cas de valence supérieure

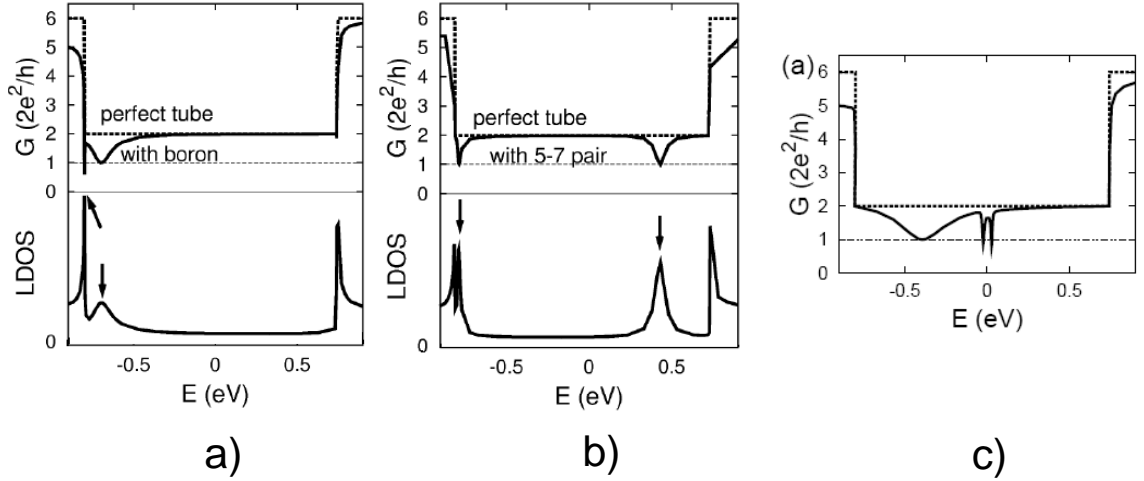


FIG. 3.5 – a) Modification de la densité d'état et de la conductance dans les bandes métalliques due à une impureté de type Bore. b) Modification de la densité d'état et de la conductance dans les bandes métalliques, due à un défaut de type pentagone/heptagone. c) Modification de la conductance due à une lacune.

(donneur, par exemple l'azote), créent des pics dans la densité d'état. Ils engendrent alors des diffusions résonnantes à l'énergie du défaut et conduisent à des diminutions quantifiées de la conductivité de l'ordre de G_0 . En conclusion, un nanotube avec un seul défaut est principalement balistique sauf lorsque le niveau de Fermi est sur l'énergie du défaut, un canal de conduction s'en trouve supprimé à cause de la diffusion résonnante. La figure 3.5 [55] montre l'effet de trois types de défauts dans un tube métallique.

S. Latil [57] a étudié l'influence d'une concentration d'impuretés d'un type donné (Bore ou Azote) en combinant à la fois un désordre de type Anderson dans un modèle de liaisons fortes et un ajustement des paramètres γ_0 et s à partir d'un calcul exact de type ab-initio. Le but est de traduire l'effet d'un désordre réel dû à une substitution du type bore ou azote. Cette étude met en évidence à la fois la présence des états résonnants comme on peut le voir sur la figure 3.6 a), ainsi que le rôle des SvH sur l'évolution du coefficient de diffusion D en fonction de l'énergie. Ce dernier diminue comme nous pouvions nous y attendre en présence de désordre (cf paragraphe 3.2) 3.6 c).

Il apparaît au final dans un même nanotube, un antagonisme entre trois régimes de conduction radicalement différents, en fonction de la position du niveau de Fermi. On passe d'un régime balistique lorsqu'on est loin de l'état résonnant à un régime de type localisation faible au niveau de l'état résonnant. Cette propriété remarquable est liée au fait que les bandes métalliques sont robustes au désordre (cf paragraphe 3.2) à l'exception d'une petite fenêtre en énergie centrée sur l'énergie d'un état résonnant introduit par les impuretés. Cet antagonisme lié à la fois à la présence de désordre

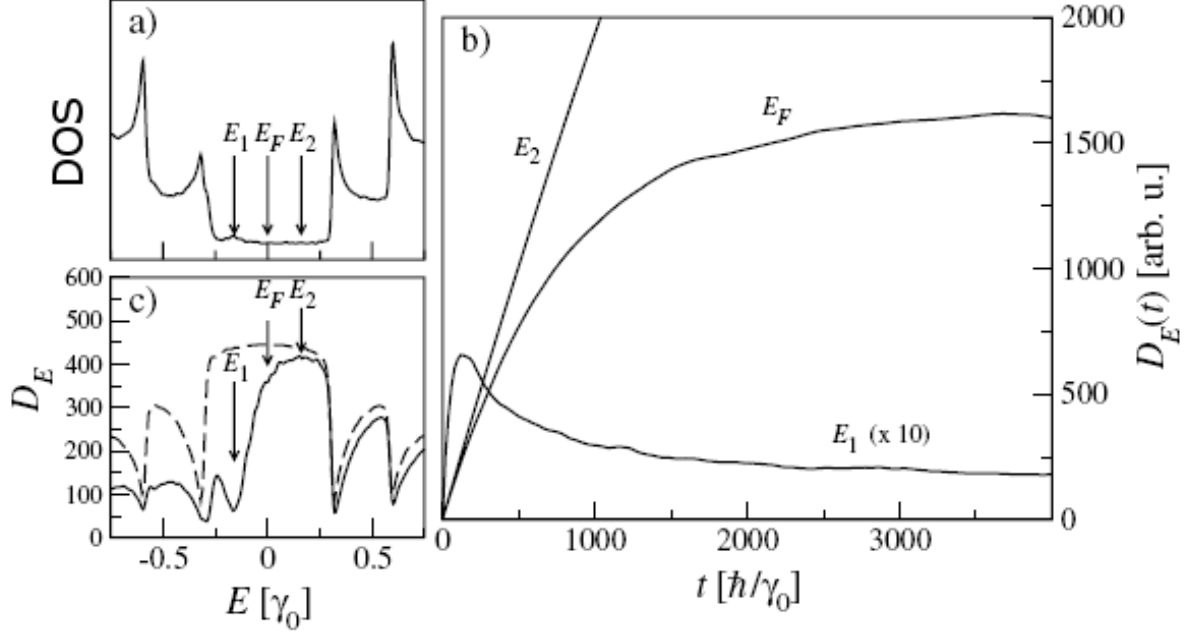


FIG. 3.6 – a) Densité d'état d'un nanotube métallique (10,10) dopé au bore. A E_1 apparition d'un état résonnant dû au bore. b) Evolution de la constante de diffusion électronique en fonction du temps pour différentes énergies. A E_2 , comportement balistique, D évolue linéairement dans le temps, les électrons se propagent librement, à E_f , évolution diffusive, D sature dans le temps à une valeur maximale définissant le libre parcours moyen élastique. A E_1 , localisation électronique, D sature à un temps donné et décroît aux temps longs à cause des interférences quantiques qui localisent les électrons. c) Evolution de D en fonction de l'énergie. Figure tiré de [57]

et au spectre électronique des nanotubes est sûrement à l'origine de la diversité de comportement observés expérimentalement.

3.4 Effet du champ magnétique

Le champ magnétique peut agir sur les modes de conduction électronique à deux niveaux. D'après la formulation de Kubo, la conductance s'écrit :

$$G(E, B) = \frac{2e^2}{h} D(E, B) \times DOS(E, B) \quad (3.5)$$

Ainsi le champ magnétique a deux champs d'actions, il agit sur le coefficient de diffusion, et/ou sur la densité d'état. Les études théoriques montrent que la conduction est alors une combinaison des deux effets, laquelle est pondérée par le désordre. Dans

un régime balistique, l'influence de la DOS sera favorisée tandis que pour un désordre important, le coefficient de diffusion pilotera la magnétoconductance.

3.4.1 Champ magnétique parallèle

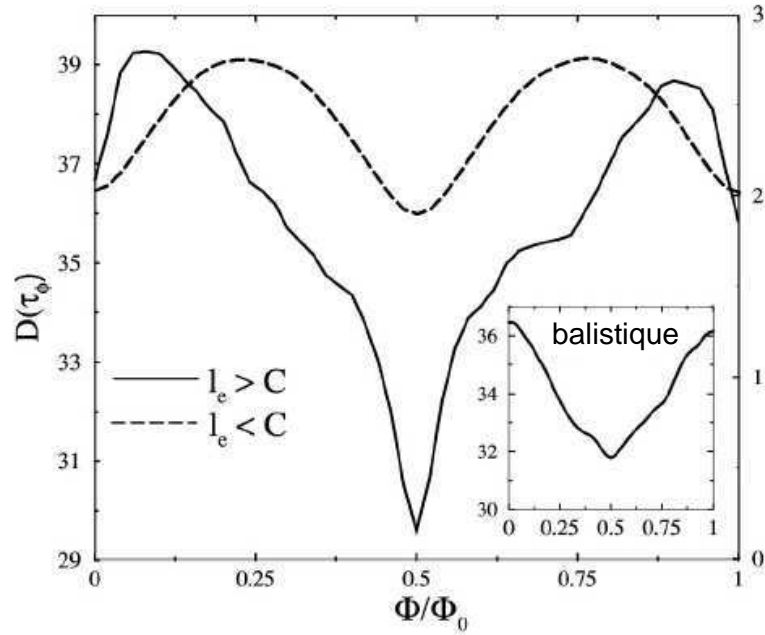


FIG. 3.7 – a) Evolution du coefficient de diffusion en fonction de B et du désordre. En insert, l'évolution du coefficient de diffusion dans un système parfait. Figure tirée des travaux de S.Roche [50].

En configuration parallèle, deux phénomènes périodiques en champ vont rentrer en compétition, les oscillations du coefficient de diffusion de type AAS (période $\Phi_0/2$) et les oscillations de la densité d'état au CNP périodique en Φ_0 . L'intensité du désordre pilote cet antagonisme. En effet, en fonction du rapport entre l_e et C_h donc de l'intensité du désordre, l'un ou l'autre phénomène domine la conductance [58]. Dans le cas d'un désordre, l_e devient inférieure à la circonférence du tube, le désordre est important, nous sommes en régime diffusif, la localisation faible est favorisée au détriment des modulations de la densité d'état. La magnétoconductance est pilotée par le coefficient de diffusion et oscille en $\Phi_0/2$ (AAS) (cf figure 3.7). Par ailleurs pour un désordre de cette importance le confinement des fonctions d'ondes selon la circonférence menant à l'apparition des SvH [42, 59] et à l'ouverture du gap sous champ magnétique au point de neutralité de charge commence à disparaître. Dans cette situation, on retrouve théoriquement le comportement typique d'un système mésoscopique désordonné. Dans le cas où l_e est nettement supérieur à la circonférence, nous tendons vers un régime quasi-

ballistique voir balistique, le coefficient de diffusion et la densité d'état oscille en Φ_0 (cf figure 3.7) la magnétoconductance est dominée par l'ouverture du gap (lorsque E_F est au point de neutralité de charge) ce qui conduit à une magnétoconductance géante positive périodique en Φ_0 , on devrait alors observer une transition métal-semiconducteur.

3.4.2 Champ magnétique perpendiculaire

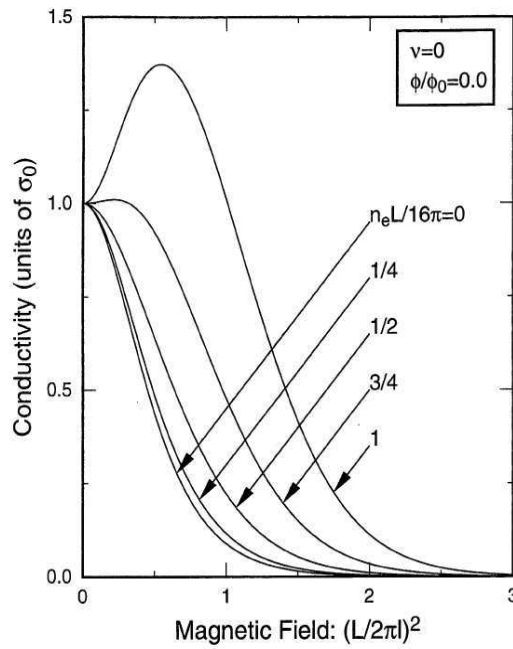


FIG. 3.8 – Conductance théorique en configuration perpendiculaire. $\frac{n_e L}{16\pi}$ représente le dopage électrostatique. Lorsqu'il est égale à 0, on est au point de neutralité de charge et lorsqu'il est égale à 1 on se rapproche de la première SvH.

En configuration perpendiculaire, la situation est moins évidente. Il n'existe plus de comportement périodique en champ. D'un côté, nous avons toujours la destruction des interférences quantiques en régime de localisation faible ($l_e < C_h$, régime diffusif), mais les oscillations AAS disparaissent puisque la géométrie "vue" par le champ est assimilable à un ruban et non plus à une structure cylindrique. Les chemins quantiques le long de la circonférence ne sont plus privilégiés par le champ magnétique. D'un autre côté, la modification de la DOS par le champ n'est plus un phénomène périodique et évolue sous champ de manière complexe. Deux domaines en champ magnétique sont à prendre en compte, comme il a été décrit dans le paragraphe 2.3.3) du chapitre 2. Lorsque $\nu = \frac{l_m}{2\pi C_h} \leq 1$, le champ agit surtout sur la localisation des fonctions d'ondes, il sépare les fonctions d'ondes de vecteurs $k < 0$ et $k > 0$ de part et d'autre du tube ce qui entraîne une diminution de la rétrodiffusion pour des vecteurs k non nuls (diminution du

recouvrement des fonctions d'ondes), la conductivité va augmenter due à la diminution de la diffusion électronique. Lorsque $\nu \geq 1$ l'apparition de niveaux de Landau produit le phénomène inverse. L'augmentation de la densité d'états près du point de neutralité de charge augmente la diffusion électronique car il y a plus d'états disponibles et $v(\vec{k}) \rightarrow 0$ (cf équation 3.3), une diminution de la conductance est pressentie [51] (figure 3.8).

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre est décrit l'influence combinée de la structure de bande et des défauts sur les régimes de transport électronique. Les prédictions théoriques mettent en évidence de nouveaux phénomènes non conventionnels et uniques aux nanotubes comme la possibilité de passer d'un régime balistique à un régime diffusif en contrôlant le dopage électronique (à relier à la présence des SvH et aux rôles des défauts) ou encore la possibilité d'induire une transition métal-isolant périodique en champ magnétique parallèle. Cependant quelques remarques sont à soulever. En premier lieu le rôle des contacts n'est pas pris en compte dans les simulations. Les électrodes sont modélisées par des nanotubes parfaits. Or aux basses dimensions, ils ont un rôle très important, l'interface électrode/nanotube peut à elle seule piloter le transport au sein du système. Ensuite, il est intéressant de comprendre dans quel mesure une modélisation de type Anderson peut rendre compte de l'effet réel du désordre. Pour finir, ces simulations ne prennent pas en compte les interactions $e^- - e^-$ alors que pour des systèmes de basses dimensions, leur rôle peut devenir prépondérant. L'étude que nous avons mener dans cette thèse a pour but d'apporter des évidences expérimentales aux phénomènes prédits et de comprendre les limites de validité des prédictions théoriques, la difficulté étant de se placer dans les meilleures conditions pour être au plus proche des modèles, c'est à dire en minimisant au maximum l'influence des contacts. Nous nous sommes appuyés sur la combinaison d'un fort champ magnétique et d'un dopage électrostatique pour sonder les effets complexes liés à la structure de bande.

Chapitre 4

Techniques expérimentales

Etudier les propriétés de transport électronique des nanotubes de carbone isolés sous champ magnétique pulsé nécessite l'apprentissage de plusieurs techniques. D'une part, il est nécessaire de maîtriser les techniques de micro et nanotechnologies, pour assurer la connexion d'un nanotube isolé, d'autre part il est essentiel d'acquérir un savoir faire dans la mesure des propriétés électroniques de nano-objets dans un environnement délicat tel que les champs magnétiques intenses. Dans ce chapitre seront présentés les différents types de nanotubes étudiés et les différentes étapes techniques, de la connexion jusqu'au principe de mesure des propriétés électroniques sous champ magnétique. J'ai réalisé la nano-connexion en grande partie au Laboratoire d'Architecture et d'Analyse de Toulouse (LAAS), ce dernier possédant une salle blanche de classe 100 ainsi que les outils nécessaires à la nano-connexion : photolithographie UV, colonne de lithographie électronique et bâtis d'évaporation sous vide pour le dépôt de métaux.

4.1 Matériels utilisés

Au cours de ce travail de thèse, plusieurs types de tubes ont été étudiés afin de comprendre l'influence de la qualité structurale (importance du désordre) et du nombre de paroi sur les mécanismes de conduction électronique.

4.1.1 Nanotube double paroi (DWCNT)

Nous avons utilisé des DWNCT provenant du CIRIMAT-LMCIE à Toulouse (E. Flahaut). Ils sont fabriqués par dépôt en phase vapeur assisté par catalyseur (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD). Une solution de $Mg_{0.99}Co_{0.075}Mo_{0.025}O$ est portée à $1000^{\circ}C$ dans une atmosphère de 82% de H_2 et 18% de CH_4 . La matrice ainsi que les particules catalytiques de Co sont ensuite dissoutes par traitement acide (HCL) et ceci sans endommager les nanotubes. Le matériel obtenu contient environ 97.7 mol% de carbone et le reste de cobalt, ce dernier est en fait le reste de particules catalytiques encapsulées dans les tubes. Le produit obtenu est donc de très bonne qualité [60]. La figure 4.1 montre le pourcentage de double parois dans la solution ainsi que les diamètres des parois.

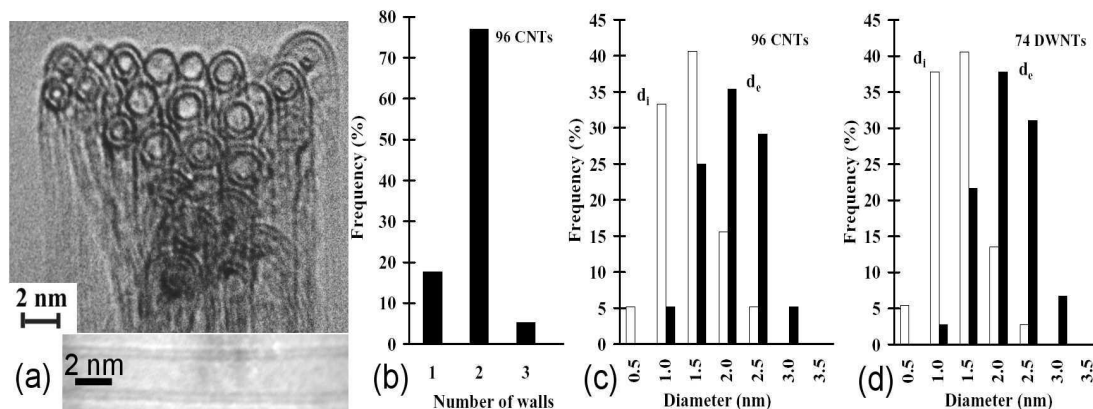


FIG. 4.1 – a) Image de DWCNT obtenue par MET HR (E.Flahaut) b) Distribution du nombre de paroi pour les 96 tubes observés par MET c) Distribution des diamètres pour les 96 tubes observés d) Distribution des diamètres internes et externes pour les DWCNT. Figure tirée de [60]

La solution obtenue contient environ 80% de tubes double parois avec un diamètre extérieure moyen de 2nm. Leur longueur varie de $2\mu\text{m}$ jusqu'à une dizaine de μm .

4.1.2 Nanotube multi paroi (MWCNT) du CIRIMAT

Provenant du même laboratoire, nous avons utilisés des MWCNT produits selon le même procédé mais cette fois-ci en décomposant une solution de $Mg_{0.99}(Co_{1/3}Mo_{2/3})_{0.1}O$ à 1000°C dans une atmosphère de 62% de H_2 et 34% de CH_4 . Le reste de la procédure ainsi que la qualité du produit obtenu est identique à la préparation des DWCNT . La figure 4.2 montre les caractéristiques des MWCNT obtenus.

La solution obtenue contient une grande majorité de tubes avec 4 ou 5 parois dans la solution avec un diamètre extérieure moyen entre 3,5 nm et 5,5nm . Leur longueur est semblable aux DWCNT, elle varie de $2\mu\text{m}$ jusqu'à une dizaine de μm .

4.1.3 Nanotube multi paroi (MWCNT) de l'EPFL

Le deuxième type de MWCNT utilisé provient du groupe de L. Forró de l'Ecole polytechnique de Lausanne (EPFL). Ils sont produits par arc électrique. Au cours de leur élaboration toutes sortes de produits de combustion sont récupérés, des nanotubes, ainsi que des nanoparticules graphitiques. Afin d'avoir une solution constituée en majorité de tubes, il faut purifier le produit de combustion. En générale la méthode utilisée est l'oxydation en phase gazeuse ou en phase liquide. Ce procédé permet d'éliminer les nanoparticules par oxydation complète, ces dernières présentant une quantité importante de défauts structuraux et de cycles à cinq carbones très réactifs à l'oxydation. Les tubes, à l'inverse ne sont pas complètement oxydés mais en ressortent de moins bonne qualité structurale. Les extrémités des tubes présentant des cycles à cinq carbones, ainsi

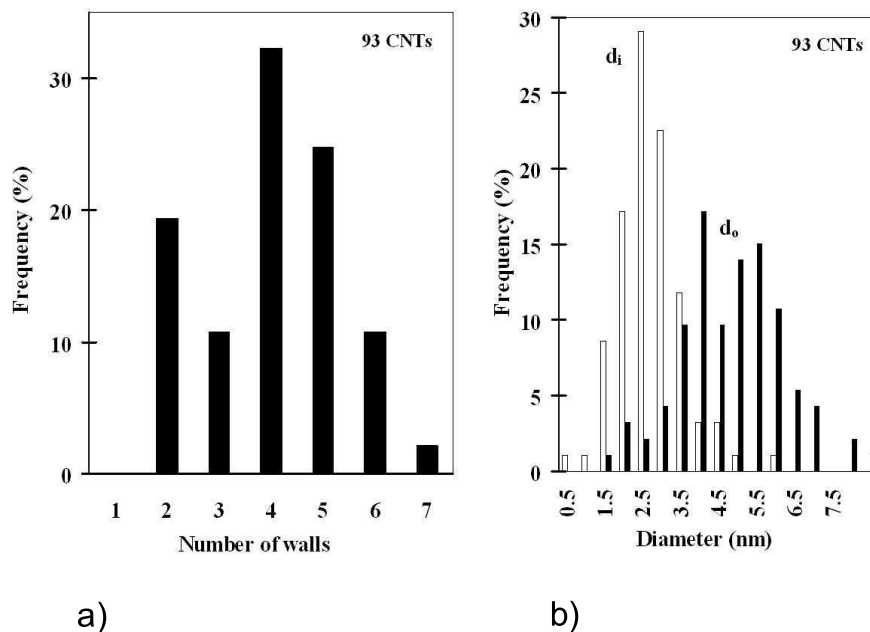


FIG. 4.2 – a) Distribution du nombre de parois pour les 93 tubes observés par MET b) Distribution des diamètres internes et externes pour les 93 tubes. E. Flahaut.

que les parois présentant des défauts de type lacunes, sont attaquées par l'oxydation. L'équipe de l'EPFL a mis en place un procédé afin de préserver la qualité structurale des tubes [61]. Une filtration par membrane polycarbonate en solution aqueuse contenant du sodiumdodecylsulfate (SDS), assistée par centrifugation permet de séparer les nanoparticules et les nanotubes. Plusieurs étapes mènent à la purification de la solution en laissant les nanotubes intacts. Les tubes en solution ont des longueurs allant de $1\mu m$ à $3\mu m$ et des diamètres de 5 nm à 50 nm.

4.1.4 Nanotube multi paroi (MWCNT) de Nanocyl

Le troisième type de MWCNT utilisé provient de l'entreprise Nanocyl (Belgique). Ils sont produits par CVD. Leur longueur varie entre $1\mu m$ et $10\mu m$, leur diamètre moyen est de l'ordre de 10nm et le pourcentage d'impureté non carbonée est inférieure à 5%. Des observations MET et des mesures Raman (cf chapitre 5 pour plus de détails) montrent par ailleurs que les tubes ont une proportion importante de défauts structuraux. Des observations MET révèlent aussi une qualité structurale inférieure aux tubes précédents (cf figure 4.3).



FIG. 4.3 – Observation MET de tubes de Nanocyl présentant des défauts structuraux induisant une courbure du tube (flèche).

4.2 Dépôt des tubes

Les nanotubes sont déposés sur un substrat constitué d'une couche de 100 à 300 nm de SiO_2 recouvrant du silicium fortement dopé. Ceci nous permettra par la suite d'utiliser le silicium comme grille arrière en configuration transistor (cf. paragraphe 4.5)). La connexion des nanotubes peut se faire de deux manières, les électrodes sous le tube (configuration 1) ou sur le tube (configuration 2). Nous avons choisi la configuration 2 pour une question de qualité de contacts. Le tube étant "encapsulé" par le métal, le couplage est de meilleure qualité dans la deuxième configuration. De plus lorsque le tube repose sur les électrodes, des contaminations apportées par l'environnement extérieur peuvent entraver le couplage entre le tube et l'électrode et de ce fait augmenter la résistance de contacts. Pour connecter les tubes dans la configuration 2, nous procédons en trois étapes. La première est de définir un "macro" motif sur le substrat SiO_2/Si . Des macro-électrodes de contacts en Au sont réalisées par photolithographie UV. Deux types de motifs ont été développés selon la technique de dépôt utilisée. La deuxième étape est de déposer les tubes dans une zone prédéfinie appelée "zone nano" et délimitée par les macro-électrodes de contacts, une observation AFM nous permet de situer les tubes par rapport aux macro-électrodes. Pour finir, les nano-électrodes sont réalisées par lithographie électronique afin de connecter le tube aux macro-électrodes. Le détail des motifs et des techniques de dépôts est expliqué dans les paragraphes suivants.

4.2.1 Peignage moléculaire

Le peignage moléculaire développé par A. Bensimon en 1994 est utilisé à la base pour aligner les molécules d'ADN sur une surface solide [62]. Cette technique a été adaptée aux nanotubes de carbone par Th. Ondarçuhu [63]. Permettant d'aligner les molécules dans une direction donnée, le peignage moléculaire se révèle très utile pour orienter les tubes avec la direction du champ magnétique. En effet selon le procédé utilisé pour fabriquer les tubes, lors du dépôt sur un substrat Si/SiO_2 nous avons soit des nanotubes courts (1 à 2 μm) et raides, en général les tubes produits par arc électrique, soit des nanotubes déformés et long (plusieurs μm , cf. figure 4.4), en général ceux produits par CVD. Il est donc primordial de pouvoir les "redresser" et les aligner pour procéder aux expériences de magnéto-transport en configuration champ magnétique parallèle. Avant de procéder au peignage les tubes sont mis en solution aqueuse. Un surfactant est ajouté afin d'éviter la formation de fagots de tubes, empêchant la connexion de tube individuel. En effet les tubes étant hydrophobes, ils ont tendance à se regrouper entre eux dans la solution. Le surfactant utilisé est le sodiumdodecylsulfate (SDS), il présente une chaîne carbonée qui se fixe aux tubes et l'autre extrémité se charge négativement en solution aqueuse. Une mono-couche se fixe ainsi sur les tubes pour former une enveloppe et empêche la formation de fagots grâce à la répulsion créée par l'extrémité négative.

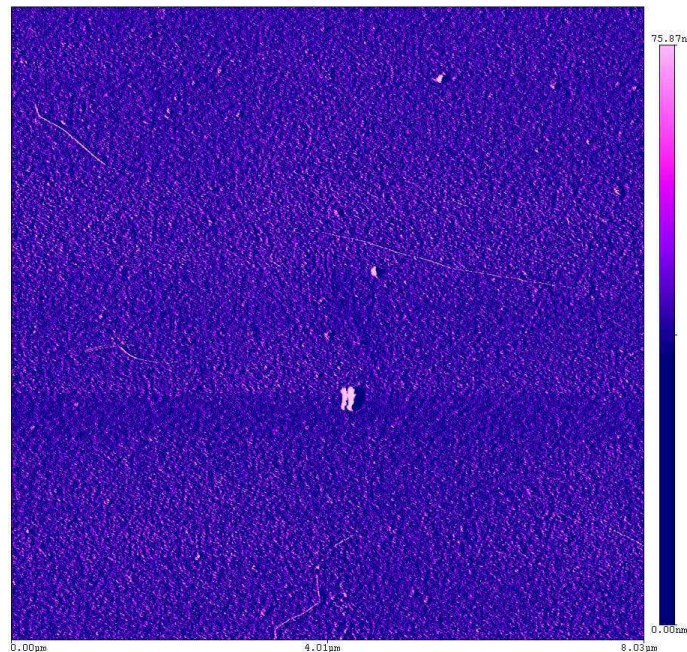


FIG. 4.4 – Observation AFM d'un dépôt de DWCNT fait par CVD sur une surface SiO_2 .

Le principe de fonctionnement du peignage est relativement simple (cf. figure 4.5

a)). Un substrat est trempé en position vertical dans une solution de nanotubes durant plusieurs minutes, afin que les tubes adhèrent à la surface. Il est ensuite retiré mécaniquement (0.5 mm par seconde). La direction de traction définit alors la direction d'alignement des tubes. Lors de la traction, les forces de capillarité exercées par le ménisque du liquide, aligne le tube sur le substrat (cf. figure 4.5 b)). Il faut pour cela que les forces de capillarité (F_{cap}) soit inférieures aux forces qui lient le tube à la surface sèche (F_{sec}) afin que le tube adhère toujours à la surface lors du retrait, mais elles doivent être supérieures aux forces d'adhésion du tube sur le substrat en milieu liquide (F_{liq}) pour permettre l'alignement. Cette condition nécessite de traiter chimiquement la surface de SiO_2 pour pouvoir contrôler l'adhésion des tubes.

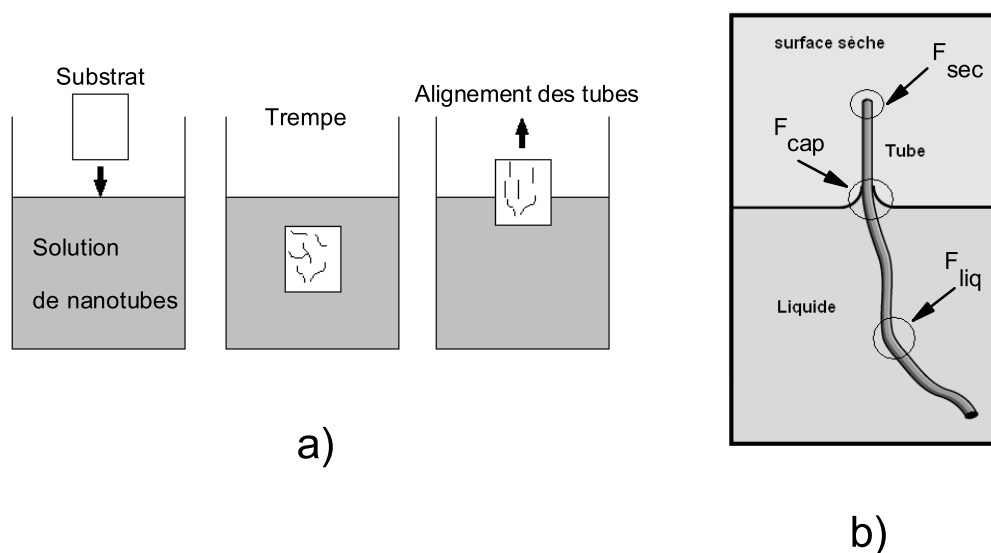


FIG. 4.5 – a) Schémas de principe du peignage moléculaire. b) Alignement du tube grâce aux forces de capillarité exercées par le ménisque du liquide.

Dans ce but, la surface SiO_2 est silanisée. Une mono couche de silane est déposée afin de modifier l'affinité de cette dernière par rapport aux nanotubes recouverts de SDS. Le silane est une molécule présentant une extrémité très sensible à la surface de SiO_2 , de terminaison SiH_3 ou $SiCl_3$ et l'autre extrémité "sensible aux tubes recouverts de SDS", soit CF_3 ou NH_2^+ . Sans silanisation, les tubes n'adhèrent pas à la surface, cette dernière étant chargée négativement elle repousse les tubes, chargés aussi négativement par le SDS. Avec NH_2^+ , les tubes adhèrent fortement mais s'alignent mal, ceci est dû à la forte interaction électrostatique inhérente aux charges mises en jeu [63]. Le CF_3 donne de meilleurs résultats pour l'alignement, nous avons 62% des tubes qui s'alignent avec une déviation inférieure à 10% [63]. C'est ce dernier traitement qui a été retenu

durant ce travail de thèse [64].

Pour réaliser le peignage, un motif adéquat a été développé (thèse M. Sagnes). Au niveau de la zone "nano" une partie est dégagée pour permettre l'écoulement du liquide et maintenir le front du ménisque perpendiculaire à la direction de traction (cf. figure 4.6).

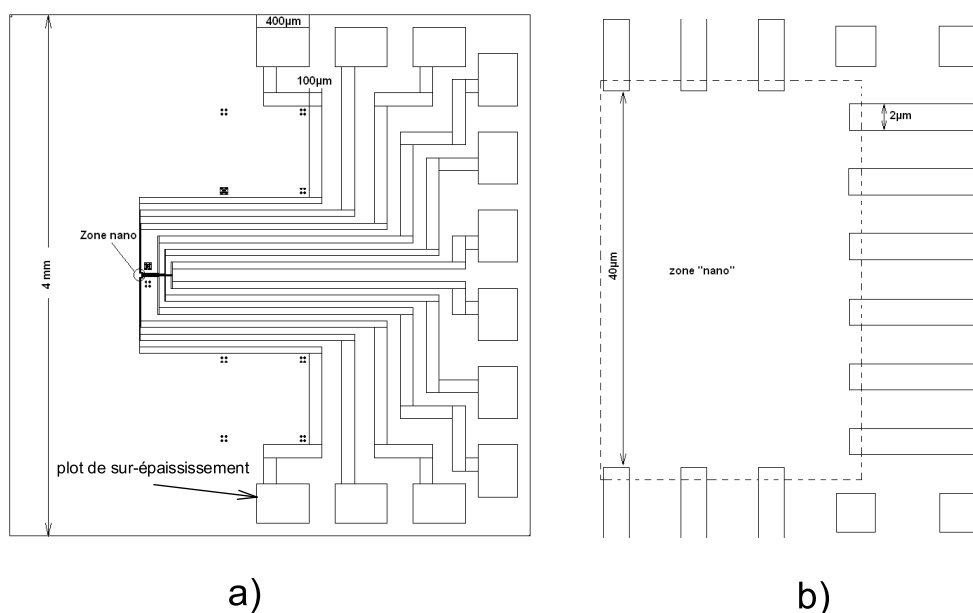


FIG. 4.6 – a) Macroélectrodes du motif pour le peignage moléculaire. b) Zone "nano".

Les macro-électrodes réalisées par photolithographie UV et évaporation de métal sont faites de deux couches, une de 5nm de titane pour permettre l'accroche des électrodes sur le SiO_2 et une autre de 20nm d'au. Un sur-épaissement de 300nm d'au est réalisé au niveau des plots pour permettre d'effectuer le micro-soudage par ultrason. Ceci afin d'éviter que la micro soudure perce l'oxyde et génère des fuites électriques par le substrat.

Cette technique de dépôt est très efficace pour aligner des tubes CVD, elle est surtout employée pour les DWCNT et les MWCNT de Nanocyl, mais ne permet pas un rendement important, quelques tubes (au plus une dizaine de tubes) sont déposés sur un même substrat.

4.2.2 Micropipettage

Afin d'augmenter le rendement, on utilise une deuxième technique de dépôt : le micropipettage. Elle est combinée à un deuxième macro motif. Cette technique ne permettant pas l'alignement des tubes, est surtout utilisée pour les tubes raides (ceux

fabriqués par arc électrique, MWCNT de l'EPFL). Le micropipettage utilise deux appareils, le premier servant initialement à l'insémination artificielle de cellule, permet de déposer des gouttes de solution de quelques μm^3 et le deuxième, un micro-manipulateur permet de déposer la goutte à l'endroit voulu et ceci à $0.1\mu\text{m}$ près. Les tubes sont mis dans une solution de méthanol/éthanol et placés dans un bac à ultrasons juste avant le dépôt pour éviter la formation de fagots. Un deuxième type de motif permettant de connecter entre 30 et 40 tubes en une seule fois a été développé par Jean Pierre Cleuziou, doctorant au CEMES (cf. figure 4.7). Ce motif présente 9 zones nanos possédant huit électrodes prédéfinies.

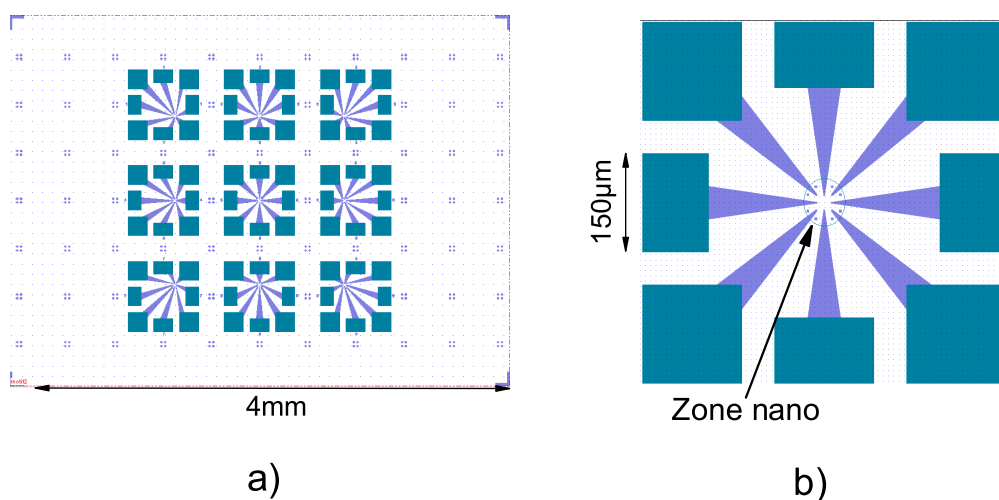


FIG. 4.7 – a) Macroélectrodes du motif pour le micropipettage. b) Zone "nano".

4.3 Lithographie électronique

Une fois le dépôt réalisé, la zone nano est observée au microscope à force atomique (AFM) afin de déterminer les coordonnées des nanotubes à connecter. Ceci nous permet alors de définir un nano-motif pour réaliser les nano-connexions par lithographie électronique.

Le principe de la lithographie électronique est relativement simple, le faisceau électronique d'un masqueur ou d'une colonne de microscope électronique sert de "stylet". Il est piloté en général par l'utilisation combiné d'un blanker (blocage de faisceau) et de bobines de déflexion électromagnétiques permettant des déplacements latéraux avec des précisions au nanomètre près. Le porte échantillon est motorisé mécaniquement permettant des alignements à 500nm près. Une résine électrosensible est déposée sur le

substrat. Le faisceau électronique dessine un motif dans la résine. Les parties insolées rendues fragiles sont enlevées grâce à un solvant (cf. figure 4.8). Nous imprimons de cette manière un motif dans la résine servant par la suite à déposer le métal pour les nano-électrodes.

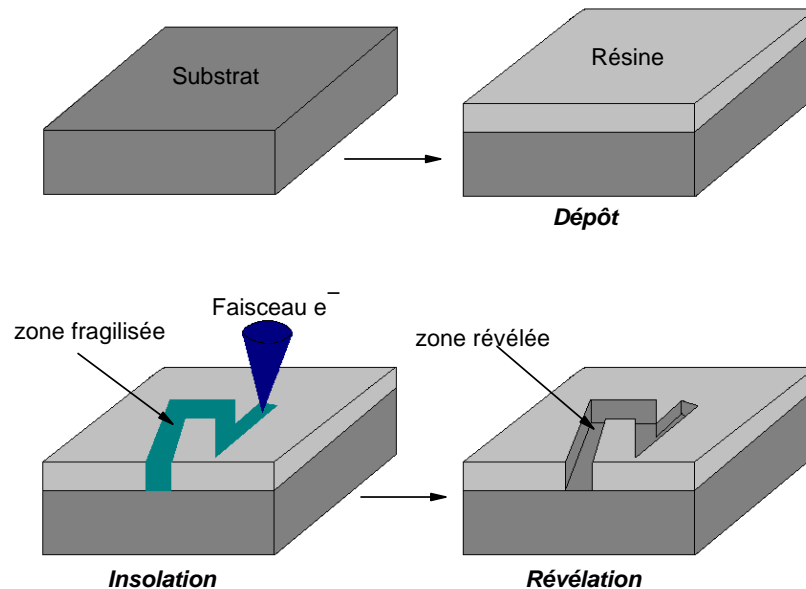


FIG. 4.8 – Principe de la lithographie électronique

Dans notre cas, la résine utilisée est le poly-méthylméthacrylate (PMMA). C'est un polymère sensible à une irradiation électronique. Sous irradiation son poids moléculaire diminue. En utilisant un solvant adéquat, un mélange de 1 volume de méthylisobutylketone (MIBK) et 3 volumes d'isopropanol (IPA), nous révélons les zones insolées, devenues plus sensibles. La colonne de lithographie électronique utilisée est un microscope en transmission Philips CM20 FEG avec étage STEM, le tout est assisté par le logiciel Nanopatterning System (NPGS) qui permet de programmer et de contrôler le blanker, les alignements et le pilotage du faisceau électronique lors de la réalisation du motif. Nous obtenons avec cet appareil des résolutions de l'ordre de 5 nm, largement suffisantes pour le type de nano-connexion que nous réalisons.

Une fois la lithographie électronique finie, nous passons à la métallisation des tubes par évaporation sous vide du métal et lift off de la résine avec de l'acétone. Plusieurs types de métaux ont été utilisés au cours de cette étude, l'au, l'alliage Au/Pd et le Pd seul (cf paragraphe suivant). Les nano-électrodes ont une épaisseur de 25nm et ont des largeurs typiques de 100nm à 200nm, la figure 4.9 montre un échantillon caractéristique.

Pour finir le substrat est connecté par micro-soudure à ultrason (wedge bonding) sur un porte substrat Kiocera à 16 contacts. Ceci nous permet par la suite de connecter

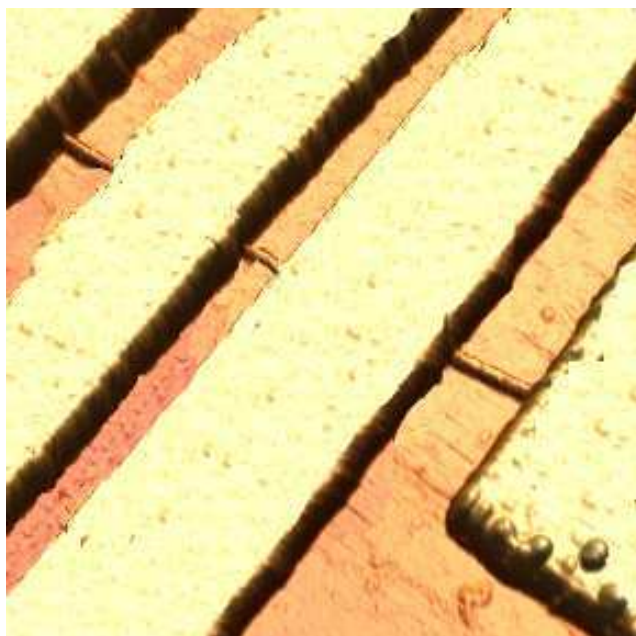


FIG. 4.9 – Image AFM d'un MWCNT connecté par 4 électrodes en Au/Pd

l'ensemble à la canne de transport (cf paragraphe 4.5.5).

4.4 NanoConnexion

Mesurer les propriétés de transport intrinsèques des nanotubes ou les utiliser dans des nano-dispositifs (transistor à base de nanotube de carbone CNFET) nécessitent la réalisation de contacts transparents. Le courant injecté dans le système est ainsi piloté par les propriétés intrinsèques du nanotube plutôt que par les propriétés du contact, c'est à dire par la hauteur et/ou la largeur de la barrière Schottky créée à l'interface métal/nanotube. Diverses configurations de connexions et divers types de métaux peuvent être utilisés. Dans le cas de contacts par "en dessous" (configuration 1), le mauvais couplage entre le tube et les électrodes entraîne des régimes de type Blocage de Coulomb à basse température indépendamment de l'état métallique ou semiconducteur du système [65, 44] et indépendamment du métal utilisé. Dans le cas des connexions par "dessus" (configuration 2), l'encapsulation du nanotube par le métal permet d'augmenter le couplage et diminuer la résistance de contact. Cependant de grandes variations sont observées selon le métal utilisé, en générale Au, Ti, Pt, Au/Ti ou encore Au/Cr. Des régimes limités par les contacts (BC) sont toujours observés [45, 66, 67] tandis que certains groupes ont réussi à observer des régimes de type diffusif [47, 11] ou balistique

[9, 68] caractéristiques du nanotube et non des contacts. L'utilisation des métaux cités précédemment ne permet pas un réel contrôle de la résistance de contact. Les fluctuations observées peuvent provenir de plusieurs phénomènes : la pureté du métal utilisé (traces d'oxyde présentes lors du dépôts de Ti), son travail de sortie à ajuster à celui du nanotube pour éviter la formation de barrières Schottky trop importante et sa "mouillabilité" par rapport aux nanotubes. Une mauvaise "mouillabilité" entraînant la formation d'états d'interfaces limitant la résistance de contact. Pour limiter ce phénomène, diverses méthodes ont été développées [69, 70]. La plus efficace est d'effectuer un rapide recuit du dispositif à des températures de 700 à 900°C pour créer des alliages au contact, comme les carbures de titane [71].

Au delà de ces techniques, des travaux récents ont montré que l'utilisation de Pd, peut résoudre ces difficultés [5, 72]. La combinaison de son haut travail de sortie (5,1eV [72]) et de sa grande affinité de contact au nanotube, permet d'obtenir des contacts ohmiques et de réaliser les premiers transistors balistiques tel que $G = 2G_0$ [5].

Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé différents métaux, Au/Ti, Au, Au/Pd et Pd. Les contacts en Au/Ti ont montré des comportements à basse température de type BC [64]. Les contacts en Au se sont révélés d'assez bonnes qualités mais présentaient aux basses tensions de polarisation des régimes non linéaires typiques d'une injection tunnel [17] tandis que les contacts Pd ont permis d'obtenir dans tous les cas des contacts satisfaisants avec des conductances du dispositif (tube + contact) comprises entre $1G_0$ et $2G_0$ (cf chapitre 5).

4.5 Mesure de conductance

Une fois les connexions réalisées, nous procédons à diverses caractérisations électroniques. Cela inclue des mesures de conductivité en température, en fonction des tensions de grille et de polarisation, et en fonction du champ magnétique.

4.5.1 Protection des nanotubes

Les nanotubes sont des nano-objets pouvant supporter des densités de courant colossales (10^9 A/cm²), soit $25\mu\text{A}$ [73] par parois mais ils peuvent présenter une très grande sensibilité aux chocs électriques. La moindre décharge électrostatique génère des courants élevés susceptibles de détruire les nanotubes (figure 4.10). Il est primordiale de s'assurer une mise à la masse constante pour fixer un potentiel de référence et limiter les décharges. De plus, mesurer un tel système sous champ pulsé reste un "défi". L'importance des tensions (20KV) et des courants (15KA) utilisés combinés à l'électronique de puissance de l'automate de contrôle du générateur génère des pulses transitoires lors du pilotage du banc de condensateur de l'ordre de plusieurs dizaines de volts et de quelques centaine de megahertz sur les lignes de mesures. Une procédure spécifique de mesure et l'utilisation de filtre permettent aujourd'hui de protéger correctement les tubes et d'effectuer les caractérisations électroniques. La figure 4.11 montre un schéma du dispositif de mesure global.

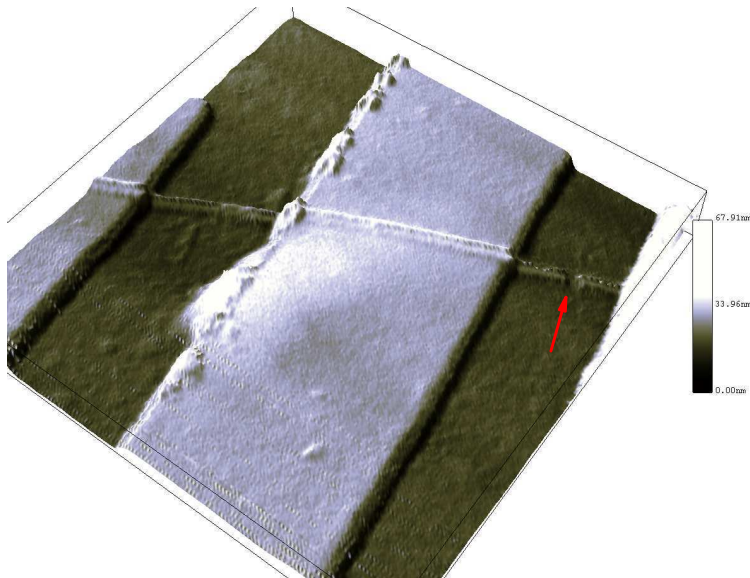


FIG. 4.10 – Claquage d'un nanotube sous l'effet de décharge électrostatique. La flèche rouge montre l'endroit de la cassure.

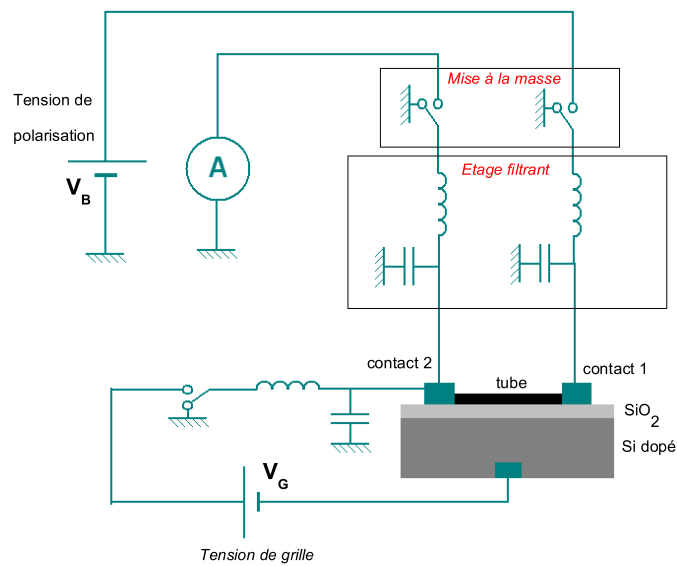


FIG. 4.11 – Dispositif de mesure de la conductance et éléments de protection

4.5.2 Caractérisation à champ nul

Trois types de mesures sont faites à champ nul. La caractéristique courant/tension ($I(V_b)$) : une tension alternative allant de quelques μV à quelques V selon la conductivité du tube et de quelques mHz est appliquée grâce à un générateur multifonction Stanford Research DS360, le courant est mesuré par un préamplificateur bas bruit Stanford Research SR570. La caractéristique résistance/température ($R(T)$) : elle est faite soit en alternatif soit en continu. Dans le premier cas, le générateur DS360 délivre une tension alternative ayant une fréquence de l'ordre de 20Hz et le courant est démodulé par une détection synchrone Stanford Research SR830. En continu, pour un système faiblement résistif, de quelques dizaine de $k\Omega$ s la tension aux bornes de l'échantillon est mesurée par un préamplificateur de tension bas bruit Stanford Research SR560 et le courant par le SR570. La température est contrôlée par une régulation Lakeshore 330. Enfin, la caractéristique conductivité/grille $G(V_g)$: le générateur DS360 applique une tension de polarisation continue superposée à une tension alternative V_{AC} de quelques μV et de fréquence de l'ordre de 20Hz. Le courant est démodulé par la détection synchrone SR830, on mesure ainsi la conductance différentielle pour une tension de polarisation donnée. V_g est appliquée grâce à un générateur Yokogawa 7651 bas bruit. On applique une rampe de tension très lente (qq mHz) et des tensions crêtes à crêtes entre 20V et 40V. Pour éviter d'appliquer V_g et V_b brusquement et induire des courants dynamiques importants susceptibles de détériorer le tube, leur application est contrôlée par un potentiomètre. Le figure 4.12 montre un schéma du dispositif.

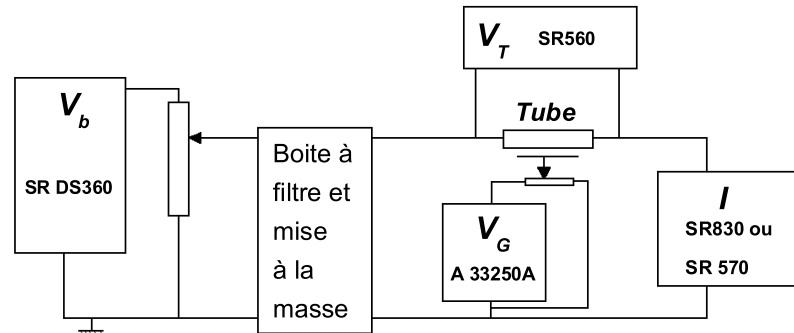


FIG. 4.12 – Dispositif de caractérisation électronique

4.5.3 Détermination de la capacité de couplage

Le contrôle du dopage électronique par une grille électrostatique est essentiel, comme on le verra par la suite, pour déterminer les propriétés de transport. Il est ainsi important de pouvoir donner une valeur numérique aux variations du niveau de Fermi induite par

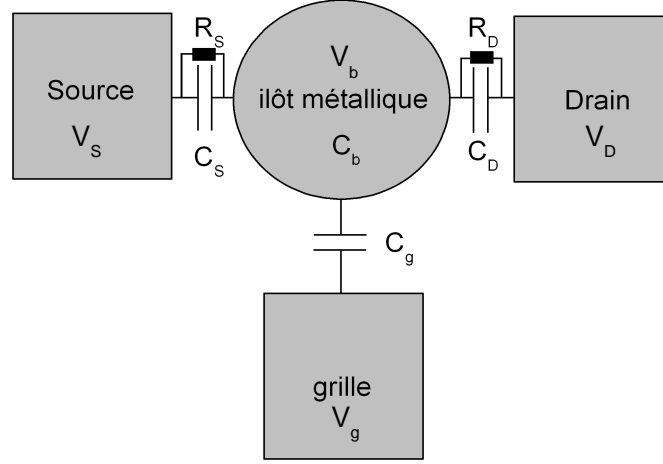


FIG. 4.13 – Schéma d'un îlot métallique connecté à une source, un drain et une grille. C_S , R_S et V_S caractérisent la capacité d'influence mutuelle, la résistance de fuite entre la source et l'îlot et le potentiel électrostatique de la source. Il en est de même pour C_D , R_D et V_D entre l'îlot et le drain. C_g et C_b caractérisent la capacité d'influence entre la grille et l'îlot et la capacité intrinsèque de l'îlot et V_g et V_b sont les potentiels électrostatiques de la grille et de l'îlot.

le dopage électronique afin de pouvoir se localiser au sein de la structure de bande. Nous devons alors relier le décalage du niveau de Fermi à la tension de grille. L'annexe A détaille le calcul du couplage électrostatique entre une boîte de capacité C_b , deux réservoirs, de capacité C_S et C_D et une capacité de grille C_g . Dans le cas où la boîte est bien couplée aux réservoirs extérieurs nous négligeons les capacités de couplage C_S et C_D . D'après l'annexe A, nous avons en influence totale :

$$C_b = C_g + C_S + C_D \approx C_g$$

$$\begin{aligned} V_b(N) &= -\frac{Ne}{C_b} + \frac{1}{C_b}(C_S V_S + C_D V_D + C_g V_g) \\ V_b(N) &\approx -\frac{Ne}{C_g} + V_g \end{aligned} \quad (4.1)$$

avec N : le nombre d'électrons dans la boîte

Le potentiel électrochimique de la boîte μ_b s'écrit en fonction du niveau de Fermi de la boîte de la manière suivante :

$$\mu_b = E_f - eV_b = E_f + \frac{Ne^2}{C_g} - eV_g \quad (4.2)$$

A tension de grille nulle, $V_g = 0$, les réservoirs et la grille sont au même potentiel électrostatique, celui de la masse. A l'équilibre, le potentiel électrochimique de la boîte et des réservoirs μ_{res} sont égaux. Pour une boîte neutre, on a :

$$\begin{aligned} Ne = 0, \quad V_g = 0, \quad V_b = 0 \\ \mu_b = \mu_{res} \Rightarrow E_{f,b}(0) = E_{f,res} \end{aligned}$$

Lors de l'application d'une tension de grille, nous injectons des charges ($Q = -Ne$) dans le système, nous avons toujours à l'équilibre, sachant que le potentiel électrochimique des réservoirs est constant :

$$\begin{aligned} V_b(Q) &\approx \frac{Q}{C_g} + V_g \\ \mu_b = \mu_{res} &\Rightarrow E_{f,b}(Q) - eV_b(Q) = E_{f,res} \\ E_{f,b}(Q) - E_{f,b}(0) &= \Delta E_{f,b} = eV_b(Q) \end{aligned} \tag{4.3}$$

De cette équation nous déterminons la relation entre la tension de grille et le décalage du niveau de Fermi $\Delta E_{f,b}$ dans la boîte. Nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Delta E_{f,b} &= e \frac{Q}{C_g} + eV_g \\ \text{et } Q &= -e \int_{E_{f,b}(0)}^{E_{f,b}(Q)} DOS(E) dE \end{aligned}$$

avec $DOS(E)$: la densité d'état de la boîte à l'énergie E .

$$\Rightarrow \Delta E_{f,b} = -e^2 \frac{\int_{E_{f,b}(0)}^{E_{f,b}(Q)} DOS(E) dE}{C_g} + V_g \tag{4.4}$$

Pour un nanotube métallique, lorsque nous sommes dans les bandes métalliques, la densité d'état est constante DOS_0 , nous avons donc :

$$\Delta E_{f,b} = -e^2 \frac{DOS_0 \Delta E_{f,b}}{C_g} + V_g$$

$$\Delta E_{f,b} = \frac{eV_g}{1 + \frac{e^2 DOS_0}{C_g}} \quad (4.5)$$

en générale $\frac{e^2 DOS_0}{C_g} \gg 1$

$$\Delta E_{f,b} = e \frac{C_g}{e^2 DOS_0} V_g$$

$$\Delta E_{f,b}(eV) = \frac{C_g}{C_{elec}} V_g \quad (4.6)$$

avec $C_{elec} = e^2 DOS_0$: la capacité électrochimique du tube

Cette relation sera fort utile dans la suite pour analyser les expériences de magnétoconductance.

4.5.4 Génération de champ magnétique pulsé intense

Pour générer des champs magnétiques pulsés de longues durées jusqu'à 60T et 250ms, nous disposons d'un banc de 600 condensateurs d'énergie maximale, 14MJ (cf figure 4.14 a)). Les condensateurs sont regroupés par dizaine et sont chargés au maximum à 24kV. L'énergie stockée est alors déchargée dans des bobines résistives Cuivre/Zylon à densité de renforts optimisées et refroidies à la température de l'azote liquide. Le fil utilisé combine à la fois une faible résistance électrique, une forte chaleur spécifique et une excellente tenue mécanique (jusqu'à 1GPa). Ces caractéristiques permettent de maximiser la durée du pulse, restreindre l'échauffement et maximiser le champ magnétique. La figure 4.15 montre l'allure typique d'un pulse.

Les bobines sont conçues dans le but de maximiser la durée du pulse dans le but d'améliorer la qualité de la mesure, notamment lors des mesures de transport. Pour de longues durées du pulse nous atteignons un régime quasi-stationnaire permettant de s'affranchir des effets dynamiques et capacitifs parasitant la mesure.

4.5.5 Mesure de magnétotransport

L'échantillon est monté sur une canne de transport à porte échantillon tournant permettant des mesures en configuration parallèle ou perpendiculaire de champ magnétique par rapport à l'axe du tube. Douze contacts sont disponibles et le champ magnétique est mesuré par une bobine pick-up. La canne est introduite dans un cryostat à hélium liquide lui-même inséré dans le cryostat à azote liquide de la bobine (cf figure 4.14 b) et c)). La gamme de température accessible va de 300K à 1.5K (hélium pompé).

Mesurer la magnétoconductance sous champ pulsé intense requiert davantage de précautions que sous champ magnétique statique. En dynamique, des phénomènes d'induit

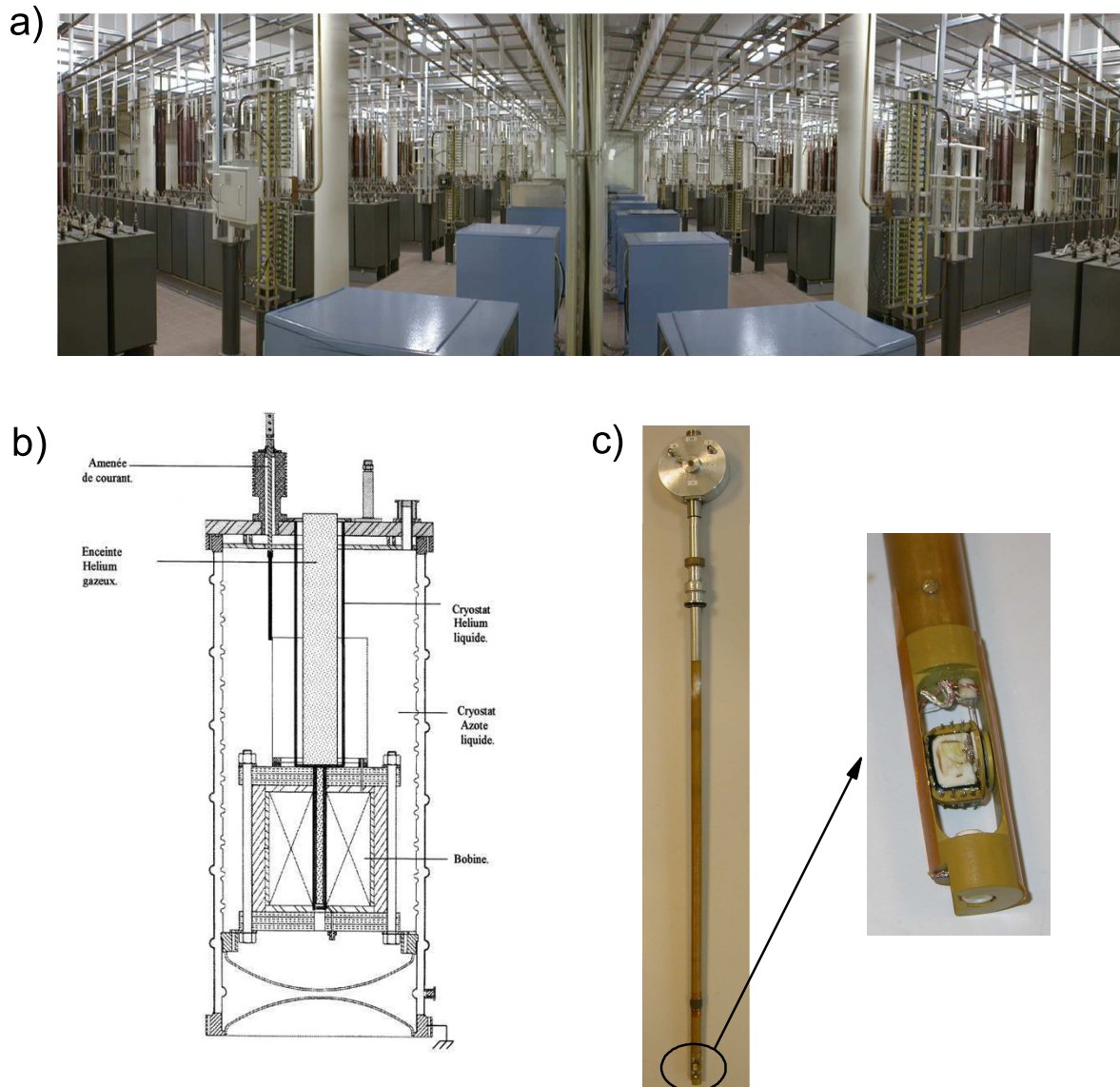


FIG. 4.14 – a) Générateur 14MJ. b) Schéma des cryostats d'azote et d'hélium. c) Photos de la canne de transport.

apparaissent (loi de Lenz), et beaucoup de précautions doivent être prises afin de s'en affranchir. Selon la conductivité des échantillons les techniques de mesure changent. Pour un échantillon bon conducteur, maximum quelques dizaine de $k\Omega$, ayant une bonne réponse en fréquence permettant de s'affranchir des effets capacitifs et inductifs, nous

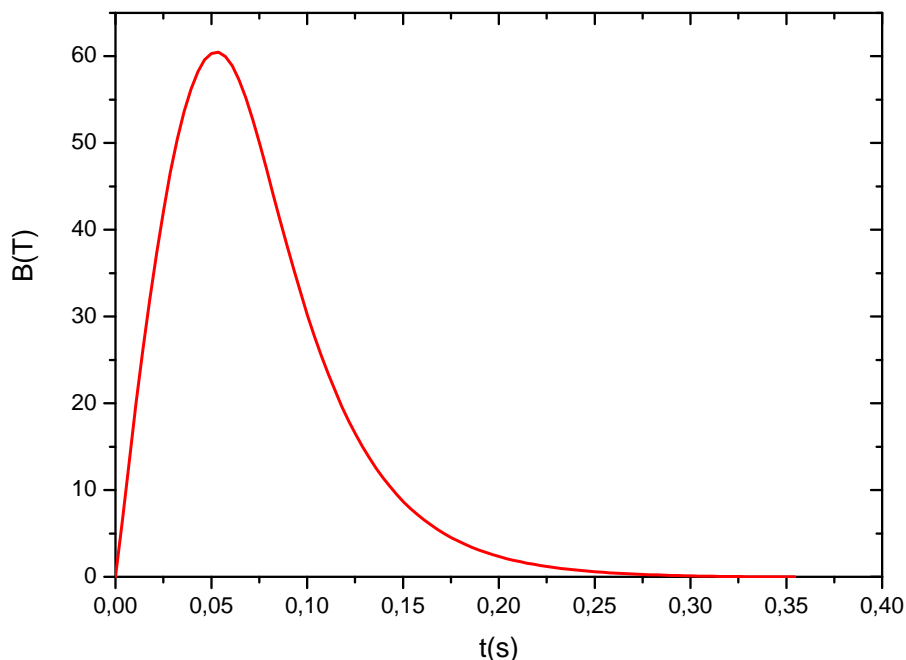


FIG. 4.15 – Profil du champ magnétique pulsé.

travaillons en magnétoconductance à tension de polarisation fixe et en alternatif tel que $f_{excitation} \gg f_{max}$ du champ magnétique afin d'éliminer l'induit (annexe B). Le signal est démodulé par une détection synchrone. Pour un système résistif, à partir de $1M\Omega$ nous travaillons en courant continu (DC) car leur réponse en fréquence est parasitée par des effets capacitifs. Les phénomènes attendus (AAS, AB...) étant pair sous champ magnétique, afin de s'affranchir de l'induit (impair en champ magnétique) en DC, nous devons effectuer deux tirs en inversant le sens du champ magnétique afin de le soustraire au signal utile.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre sont décrites les différentes techniques nécessaires à la connection d'un nanotube individuel ainsi que celles utilisées pour mesurer ses propriétés électroniques. Nous avons vu que lorsque toutes les précautions nécessaires sont prises pour protéger le tube de son environnement, il est possible de le caractériser de manière précise. Dans le chapitre suivant, nous présentons les résultats expérimentaux basés sur les techniques décrites précédemment.

Chapitre 5

Résultats expérimentaux, magnéto-transport

Dans les trois premiers chapitres, nous avons posé le problème : comprendre les modes de conduction électronique au sein des nanotubes de carbone. Plus particulièrement, dans le chapitre 2, nous avons vu dans quelle mesure la structure électronique des nanotubes est unique, de par la possibilité de modifier en fonction du diamètre ou par l'application d'un champ magnétique parallèle à l'axe du tube, l'état métallique ou semiconducteur du système. Dans le chapitre 3, nous avons vu théoriquement que le désordre et la structure de bande sont responsables d'une grande diversité de comportements électroniques en fonction du niveau de Fermi [57, 49]. Ces prédictions sont à corréler à l'expérience où divers comportements sont observés, allant du balistique [9, 8] au diffusif [10, 11] en passant par des régimes de blocage de Coulomb [66, 44]. Nous nous proposons ainsi d'étudier expérimentalement l'influence combinée du désordre et de la structure de bande sur les modes de conduction. Les objets d'études seront des nanotubes DWCNT et MWCNT issues de différents procédés de synthèse permettant ainsi de jouer sur le paramètre "désordre". Il s'agira de déduire principalement par des mesures de magnéto-transport associées à un contrôle du dopage électrostatique, les grandeurs caractéristiques du transport (l_e : le libre parcours moyen élastique, L_φ : la longueur de cohérence de phase, N : le nombre de parois et de canaux), les modes de conduction et les phénomènes quantiques associés sous champ magnétique. L'expérience sera à comparer aux simulations de la conductance basées sur les modèles développés entre autre par S. Roche, R. Avriillier et F. Triozon. Notre étude devra également contribuer à apporter des éléments d'informations sur un certain nombre de controverses toujours d'actualité.

-La conduction dans un MWCNT se fait-elle dans plusieurs parois [74, 75, 76] ou seulement sur la paroi externe [48, 77, 46].

-A quels types de régime sont soumis les MWCNT ? Balistique [8, 78] ou diffusif [48, 11, 46]. Quel est l'origine de la ZBA observée dans les MWCNT ? Est-ce la signature d'un LL [39, 79] ou du blocage de Coulomb non conventionnel dans un système diffusif [14, 15] ?

-Quel type de phénomène (AB, AAS) est à l'origine des oscillations de la magnétoconductance en configuration champ magnétique parallèle? Jusqu'à aujourd'hui plusieurs travaux montrent différents types de résultats basés sur des interprétations contradictoires. Les premières mesures de magnétotransport sur des MWCNT mettent en évidence des comportements diffusifs de type localisation faible avec des oscillations AAS [48, 47, 11] tandis que des travaux ultérieures relient les oscillations à une modulation de la densité d'état de type AB dans un régime balistique [80, 81, 82, 83], mais ils existent quelques controverses quant à leur interprétation. Le problème est encore une fois de savoir à quel régime sont soumis les MWCNT. Les derniers résultats relatifs aux oscillations de type AB ont été mis en évidence en 2004 dans un régime de type blocage de Coulomb [84] ou par des expériences d'absorption optique [85]. Ces résultats présentent également certains aspects à éclaircir : tandis que le premier mesure une ouverture du gap de valeur maximale dix fois inférieure à la valeur prévue théoriquement, le deuxième valide l'évolution linéaire des SvH en fonction du champ magnétique et ceci dans les limites prévues par la théorie. Autrement dit, il n'existe pas d'évidence expérimentale claire par des mesures de transport de l'effet AB dans un régime balistique et surtout il manque une clarification quant à l'accord ou non avec les prédictions théoriques.

-Quel rôle joue les SvH sur les longueurs caractéristiques du transport? Une seule étude [46] a mis en évidence l'influence de la structure de bande des nanotubes sur L_φ et l_e . Des mesures complémentaires dans différents types de nanotubes sont essentielles pour appuyer ce travail.

Dans ce chapitre, seront présentés différents types de résultats. Tout d'abord nous étudierons les résultats obtenus dans des MWCNT de Nanocyl, où un comportement de type diffusif est observé. En deuxième lieu, nous présenterons des mesures de magnétoconductance effectuées sur un DWCNT, où un régime intermédiaire entre le semi-balistique et diffusif est mis en évidence. Pour finir, l'étude de deux MWCNT de l'EPFL révélera un comportement balistique fort intéressant pour sonder l'effet du champ magnétique sur la densité d'état (effet AB) du tube.

5.1 Transport dans un MWCNT très désordonné

Dans ce paragraphe nous présentons des résultats de magnétotransport combinés à une analyse micro-Raman sur un même nanotube individuel en régime fortement diffusif [16]. L'effet du désordre sur les longueurs caractéristiques du transport comme le libre parcours moyen élastique et la longueur de cohérence de phase est mis en évidence par la combinaison d'un fort champ magnétique et d'une modulation du niveau de Fermi par un dopage électrostatique. La dépendance en énergie des longueurs caractéristiques est mis en évidence et discutée.

5.1.1 Echantillon

Nous avons travaillé sur un MWCNT de Nanocyl déposé par micropipettage sur un substrat de motif n°1. La figure 5.1 montre les images AFM du tube avant et après

connection.

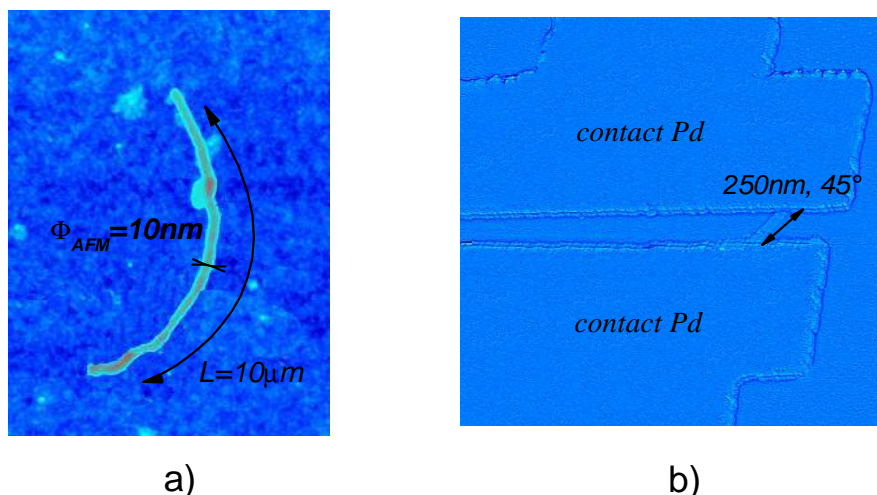


FIG. 5.1 – a) Image AFM du MWCNT de type 3 avant connection. b) Image AFM du même tube après connection.

L'AFM nous permet de caractériser les dimensions du tube. Il a un diamètre de l'ordre de 10nm et une longueur entre électrode de 250nm. Nous avons utilisé des contacts en Pd de 25 nm d'épaisseur (cf paragraphe 4.4 chapitre 4).

5.1.2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman ou l'étude de la diffusion inélastique de la lumière est un outil puissant pour sonder les modes de phonons dans un système. Le système est excité grâce à une onde lumineuse monochromatique (laser), puis la diffusion inélastique de cette lumière est analysée. Cette diffusion est attribuée aux interactions avec, entre autre, les phonons présents dans le système. En général, le spectre Raman permet de caractériser le spectre vibrationnel du système et donne de manière indirecte des informations sur la structure géométrique.

Dans le cas des nanotubes, le spectre Raman est particulier car il permet de définir la géométrie du système. En effet, l'étude des modes radiaux renseigne sur le diamètre du nanotube, le décalage en fréquence étant proportionnel à $\frac{248}{d_t}(\text{cm}^{-1})$ [86]. L'étude de la bande G , dérivée de celle du graphite, aux alentours de $1550, 1605\text{cm}^{-1}$ nous permet d'obtenir des informations sur l'état métallique ou semiconducteur du nanotube. Quant à la bande D , due à des processus à deux phonons, elle est située vers 1350cm^{-1} et nous permet de caractériser l'intensité du désordre [86]. Plus les intensités de la bande D et de la bande G sont voisines, plus le taux de désordre est important.

Pour sonder les propriétés structurales du MWCNT nous avons procédé à une analyse μ -Raman sur le tube connecté. Le spectre Raman résonnant a été obtenue en réflexion grâce à un système à trois fenêtres DYLOR XY800 équipé d'un détecteur CCD cryogénique avec une résolution de 1cm^{-1} . Pour l'excitation nous avons utilisé

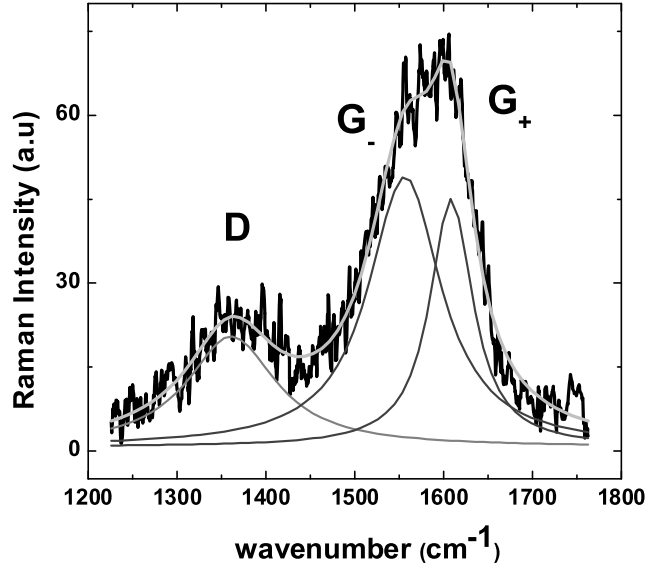


FIG. 5.2 – a) Spectre Raman du MWCNT de Nanocyl. Les trois lorentziennes en gris représentent la contribution de la bande D à 1361cm^{-1} et des bandes G_- à 1556cm^{-1} et G_+ à 1608cm^{-1} , lesquelles proviennent des modes de phonons tangentiels. la courbe en gris clair représente la somme des trois lorentziennes.

un laser Ar^+ de longueur d'onde 545nm focalisé sur l'échantillon grâce à un objectif $\times 100$. Le résultat du spectre (figure 5.2) montre deux pics principaux aux alentours de 1600cm^{-1} et 1350cm^{-1} . Les domaines de fréquence de ces pics correspondent à la bande G et à la bande D . Le spectre est alors constitué par la réponse des phonons tangentiels. L'ajustement des pics est obtenu grâce à trois Lorentziennes, associées à trois contributions fréquentielles différentes. La première correspondant à la bande D induite par le désordre, est située à 1361cm^{-1} , la seconde G_- est située à 1556cm^{-1} et la dernière G_+ à 1608cm^{-1} . Tout d'abord, nous remarquons que l'intensité des bandes G_- et G_+ sont quasi-équivalentes, ceci signifie que le tube sondé a un caractère principalement métallique [86]. Ensuite, l'importance de la bande D , et la largeur des pics G_- et G_+ respectivement 99cm^{-1} and 58cm^{-1} , à comparer à la largeur d'un pic pour un tube parfait d'environ 10cm^{-1} met en évidence la présence d'un désordre important au sein du système [87], la largeur de pic étant inversement proportionnelle au temps de vie des phonons. L'analyse Raman de l'échantillon met en évidence que nous mesurons un système relativement désordonné à caractère métallique et .

5.1.3 Caractérisation électronique

L'échantillon a été caractérisé dans une configuration 2 sondes entre 300K et 2K en utilisant le Si en grille arrière (cf paragraphe 4.5 chapitre 5). La magnétoconductance a été mesurée en configuration parallèle jusqu'à 35T .

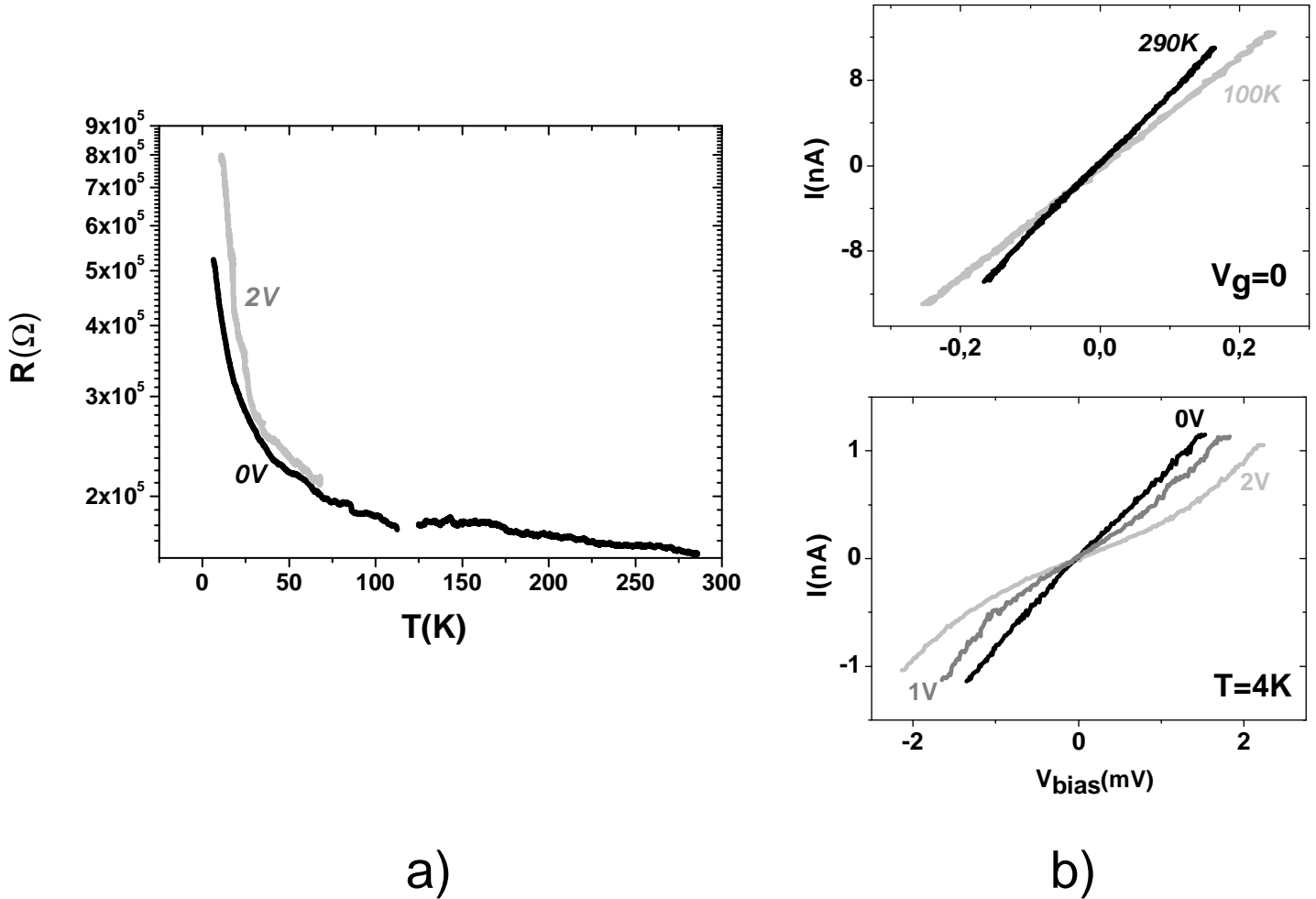
5.1.3.1 Mesure en fonction de T et V_b


FIG. 5.3 – a) Résistance en fonction de la température pour 2V et 0V de tension de grille. b) $I(V)$ pour différentes températures et différentes tensions de grille.

Entre 300K et 70K, la résistance augmente de manière quasi-linéaire de $150k\Omega$ ($0.08G_0$) à $180k\Omega$ ($0.07G_0$) sans dépendance notable en fonction de la grille et caractérisée par des $I(V_b)$ linéaires (cf figure 5.3). En dessous de 70K, un changement de comportement apparaît, la résistance augmente maintenant non linéairement (avec une loi en puissance comme on le verra par la suite) jusqu'à 4K en dépendant de la tension de grille. La résistance varie entre $500k\Omega$ ($0.025G_0$) et $1.5M\Omega$ ($0.008G_0$) à basse tem-

pérature pour des grilles de 0V et 2V respectivement. Les $I(V_b)$ à 4K montrent pour certaines grilles un faible écart à la linéarité (cf figure 5.3 b)).

Les valeurs de conductance obtenues sont loin des valeurs attendues de l'ordre de $2G_0 = \frac{4e^2}{h}$. On pourrait penser à priori que les contacts sont de très mauvaise qualité. Dans ce cas des barrières Schottky (cf chapitre 4 paragraphe 4.4) devraient apparaître à l'interface nanotube/électrode et devraient entraîner des comportements en fonction de la tension de polarisation fortement non linéaire et ceci même à la température ambiante. En effet, l'application d'une tension de polarisation change la hauteur de barrière ce qui modifie l'injection des électrons [88, 89] par effet tunnel thermo-activé. On pourrait aussi imaginer sonder un tube semiconducteur, or dans ce cas des comportements en température de type thermo-activé (loi exponentielle) du à la présence du gap en énergie seraient attendues. Comme nous l'avons dit, le $R(T)$ présente deux régimes, un linéaire et l'autre de type loi en puissance, ceci écarte l'hypothèse du nanotube semiconducteur. La dernière possibilité serait que l'on sonde un nanotube métallique très désordonné.

5.1.3.2 Mesure en fonction de V_g

La conductance en fonction de la tension de grille présente à basse température d'intéressantes structures (cf figure 5.4). Deux types de modulations sont observées. Des fluctuations rapides et reproductibles superposées à des modulations lentes ayant deux minima à $\pm 2V$. Les modulations sous tension de grille dans un tel système peuvent être dues à différents phénomènes. Les plus probables sont le blocage de Coulomb (BC) ou les fluctuations universelle de conductance (UCF). Nous pouvons écarter tout de suite le blocage de Coulomb. La dépendance en température comme expliquée au paragraphe précédent n'est pas de type thermo-activée, or les effets de charges associés au BC évoluent en fonction de la température avec un énergie d'activation égale à l'énergie de charge U_c du tube. Il en est de même pour les $I(V)$; lorsque le système est non passant, il faut appliquer une tension supérieure à l'énergie de charge pour permettre le passage d'un électron. Nous observerions alors un large gap en fonction de la tension de polarisation ce qui n'est pas le cas expérimentalement. Considérer des UCF semble plus convaincant dans le cas d'un nanotube métallique désordonné. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, de tels systèmes sont dominés à basse température par un régime de localisation faible due à l'augmentation de la cohérence électronique. Les diffusions sur les défauts sont renforcées à cause des interférences quantiques constructives entre les différents chemins de propagations. La modification du niveau de Fermi change la configuration énergétique accessible du désordre et modifie ainsi le spectre d'interférences (cf chapitre 1). Des fluctuations universelles de conductance apparaissent dans le système. Si on attribue ces oscillations aperiodiques rapides aux fluctuations universelles de conductance, nous pouvons déduire de leur amplitude ($\sim 10^{-6}S$) une longueur de cohérence de phase de l'ordre de 10 nm à partir de l'équation suivante.

$$\Delta G = \sqrt{12} \frac{e^2}{h} \left(\frac{L_\varphi}{L} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (5.1)$$

Cette valeur de longueur de cohérence est plutôt faible par rapport à celles obtenues

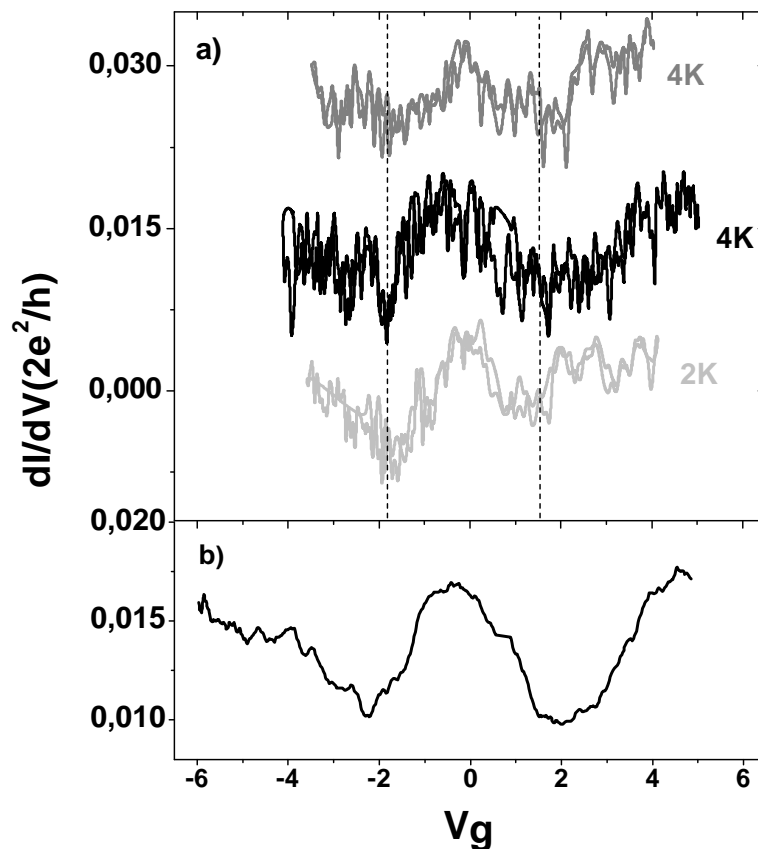


FIG. 5.4 – a) Conductivité différentielle en fonction de la tension de grille pour différents cycles thermiques à 2K et 4K. Les courbes ont été décalées pour plus de clarté. b) Lissage des UCF afin de faire apparaître les modulations lentes de la conductance

dans la littérature [77, 46]. Elle semble mettre en évidence l'importance du désordre au sein du tube. Intéressons-nous maintenant aux modulations lentes de la conductance, pour cela effectuons un lissage des UCF sur plusieurs cycles de mesures. Les modulations lentes apparaissent maintenant clairement (cf figure 5.4 b)). Ces fluctuations, robustes aux cycles thermiques sont de la même manière en aucun cas attribuables à du BC. Dans le but d'obtenir plus d'informations relatives à ces modulations et de conforter l'hypothèse d'un système métallique désordonné soumis à un régime d'interférences quantiques, des mesures de magnétoconductance sont effectuées.

5.1.3.3 Mesure de la magnétoconductance

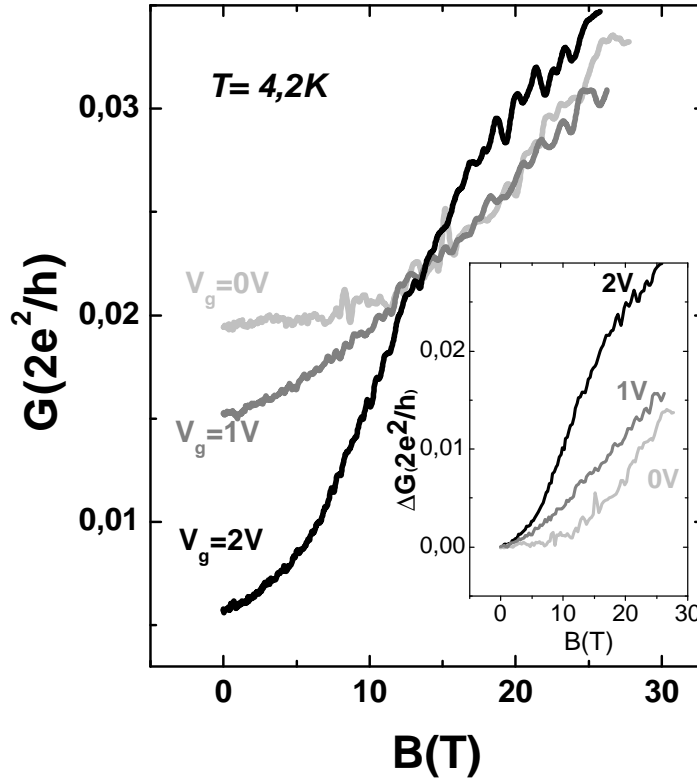


FIG. 5.5 – Magnétoconductance pour 3 tensions de grilles différentes, 0V, 1V et 2V (cf figure 5.4). En insert la variation de magnétoconductance.

Les mesures de magnétoconductance ($G(B)$) ont été faites à différentes températures et différentes tensions de grilles en configuration parallèle. A 300K et à 100K la magnétoconductance est faible voir nulle tandis qu'à 4K, $G(B)$ montre d'importantes variations dépendant de la tension de grille (cf figure 5.5). La magnétoconductance reste positive et décroît en amplitude alors que la valeur à champ nul augmente. On atteint 83% de variations à 30T pour l'état le moins conducteur à $V_g = 2V$ (cf figure 5.4). Nous avons vu précédemment que les fluctuations en fonction de la tension de grille peuvent être interprétées en terme d'UCF. Ce régime d'interférences quantiques (localisation faible) peut être supprimé par un champ magnétique (cf chapitre 1). La phase électronique supplémentaire introduite par le champ magnétique détruit la condition d'interférence constructive et induit une magnétoconductance positive. Pour un cylindre de diamètre

$2R$ et d'épaisseur de paroi $a=3.35\text{\AA}$ la correction à la localisation faible de type pseudo 2D s'écrit [90] :

$$\begin{aligned} \Delta G_{loc} = & -\frac{e^2}{\pi^2\hbar} \frac{2\pi R}{L} \left[\ln \left(\frac{L_\varphi(B)}{L_\varphi} \right) \right. \\ & \left. + 2 \sum_n \left(K_0 \left(\frac{n2\pi R}{L_\varphi(B)} \right) \times \cos \left(2\pi n \frac{2\Phi}{\Phi_0} \right) - K_0 \left(\frac{n2\pi R}{L_\varphi} \right) \right) \right] \end{aligned} \quad (5.2)$$

L : la longueur du tube, $K_0(x)$ fonction de Macdonald à l'ordre 0

$$\Phi = \pi R^2 B, \quad \Phi_0 = \frac{h}{e} \quad (5.3)$$

$$\frac{1}{L_\varphi(B)^2} = \frac{1}{L_\varphi^2} + \frac{1}{3} \left(\frac{W e B}{\hbar} \right)^2 \quad (5.4)$$

L_φ la longueur de cohérence de phase à champ magnétique nul et $W=a$.

Nous avons alors utilisé deux paramètres d'ajustements, R et L_φ . L'ajustement théorique donne un très bon accord entre la théorie et l'expérience (cf figure 5.6). Nous obtenons un rayon unique $R = 3.5\text{nm} \pm 0.1\text{nm}$ et une longueur de cohérence fortement dépendante de la tension de grille, $L_\varphi=9.8, 11$ et 16 nm pour respectivement $V_g=0, 1$ et 2V . Nous avons un bon accord avec l'évaluation de la longueur de cohérence de phase déduites des fluctuations universelles de conductance. De plus le rayon obtenu est comparable à la valeur estimée par l'AFM.

Une fois la correction à la localisation faible déterminée, nous pouvons évaluer le terme classique de la conductance. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, la conductance s'écrit :

$$G = G_{cl} + G_{loc}, \quad \text{avec } G_{cl} = \frac{2e^2}{h} \frac{N l_e}{L} \quad N : \text{nombre de canaux} \quad (5.5)$$

Nous déduisons de la valeur de la magnétoconductance à champ nul la contribution classique et donc le libre parcours moyen élastique. Nous fixons à priori le nombre de canaux à 2, la justification sera donnée ultérieurement. Nous obtenons un l_e légèrement dépendant de la tension de grille, $l_e=5.1, 5.3$ et 6nm pour respectivement $V_g=0, 1$ et 2V . La condition d'observation de la localisation faible est bien respectée $l_e < L_\varphi$.

Plusieurs remarques sont à soulever. En premier lieu nous n'avons pas pris en compte la résistance de contact considérée ici comme négligeable devant celle du nanotube diffusif. En toute rigueur, nous aurions du écrire (cf chapitre 1) :

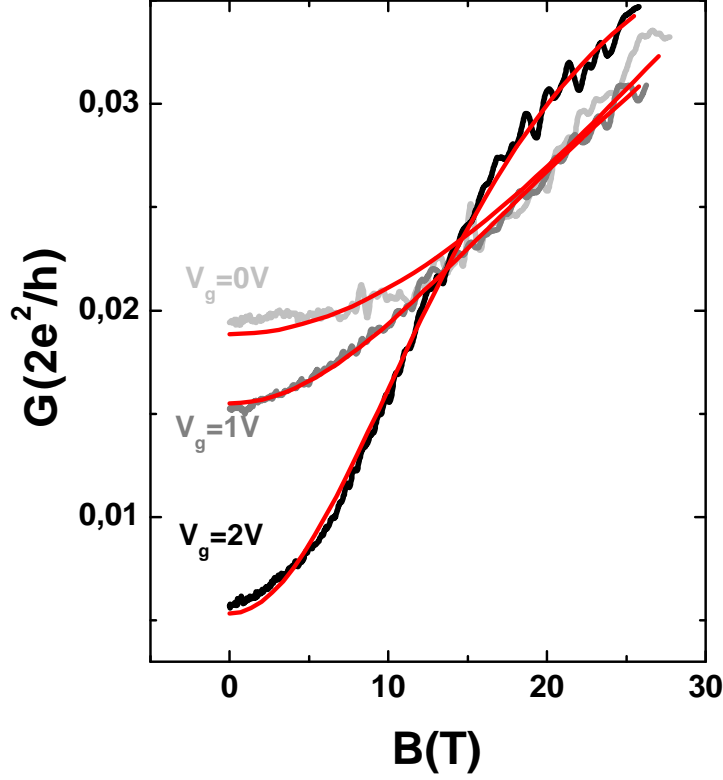


FIG. 5.6 – Ajustement théorique (en rouge) de la magnétoconductance à 4K.

$$G_{totale}^{-1} = \frac{h}{2e^2N} + \frac{1}{G_{cl} + G_{loc}} + \frac{1}{G_c} \quad \text{avec } G_c : \text{ la conductance des 2 contacts} \quad (5.6)$$

$$\begin{aligned} \Delta G(B) &= \frac{\frac{2e^2N}{h} G_c (G_{cl} + G_{loc}(B))}{\frac{2e^2N}{h} G_c + (G_{cl} + G_{loc}(B)) (\frac{2e^2N}{h} + G_c)} - \frac{\frac{2e^2N}{h} G_c (G_{cl} + G_{loc}(0))}{\frac{2e^2N}{h} G_c + (G_{cl} + G_{loc}(0)) (\frac{2e^2N}{h} + G_c)} \\ &\simeq \frac{\frac{2e^2N}{h} G_c}{\frac{2e^2N}{h} G_c + (G_{cl} + G_{loc}(0)) (\frac{2e^2N}{h} + G_c)} (G_{loc}(B) - G_{loc}(0)) \end{aligned}$$

$$\Delta G(B) \simeq A \times \Delta G_{loc} \quad (5.7)$$

$$\text{avec } A = \frac{\frac{2e^2N}{h} G_c}{\frac{2e^2N}{h} G_c + (G_{cl} + G_{loc}(0)) (\frac{2e^2N}{h} + G_c)}$$

Pour des contacts peu résistifs, $G_c \gg \frac{2e^2 N}{h} \gg G_{cl} + G_{loc}$ donc $A \rightarrow 1$. Dans notre cas, considérer le facteur A comme paramètre d'ajustement donne une valeur très proche de 1. Ceci conforte bien l'idée que les contacts ont une influence négligeable sur les propriétés de transport du tube. Il ne faut pas en conclure qu'ils sont parfaits mais plutôt que la chute de potentiel s'établit surtout sur le tube beaucoup plus résistif que les interfaces électrodes/nanotube.

En deuxième lieu, bien que nous atteignons à 30T un flux de champ tel que $\frac{\Phi}{\Phi_0} = 0.38$ nous n'observons aucunes oscillations de la magnétoconductance. Les oscillations de type AAS, apparaissent lorsque la longueur de cohérence est de supérieure ou égale à la circonférence, dans notre cas elle est au maximum deux fois plus petite.

Pour finir, nous constatons sur la figure 5.6 que la magnétoconductance converge à partir de 15T environ, vers une valeur quasi-identique pour les trois tensions de grilles testées. Lorsque l'essentiel des interférences quantiques sont détruites à bas champ (15T), on retrouve un comportement "standard" de la conductance dominée principalement par le terme classique et donc par la valeur de l_e . En conclusion, c'est la contribution des interférences quantiques qui pilote les oscillations de la conductance à champ nul.

Nous avons considéré jusqu'à présent seulement 2 canaux de conduction, ce qui signifie que seules les bandes métalliques participent au transport. En effet nous pensons qu'aux tensions de grilles utilisées E_f reste proche du CNP sans atteindre les premières SvH qui pour un NT de diamètre 7nm sont situées à 178meV du CNP. Il est important de justifier cet *à priori*. D'après la relation suivante, une tension de grille d'au moins 28V serait nécessaire pour atteindre les SvH (chapitre 4) :

$$\Delta E_f(eV) = \frac{C_g}{C_{NT}} V_g \quad \text{avec } C_g = \frac{\epsilon_{SiO_2} dL}{h} \text{ et } C_{NT} = e^2 DOS. \quad (5.8)$$

Il est évident que dans la gamme d'énergie que nous avons utilisés, $\pm 6V$, les premières SvH sont inaccessibles, l'hypothèse $N = 2$ est donc tout à fait raisonnable.

5.1.3.4 Analyse de la dépendance en température de la conductance

Les oscillations sous tension de grille ainsi que la magnétoconductance sont pilotées par un régime de localisation faible, il est intéressant de confirmer si ce régime est également responsable de la dépendance en température. La longueur de cohérence de phase diminue lorsque la température augmente à cause de l'augmentation des collisions inélastiques engendrées soit par les phonons soit par les diffusions électrons-électrons. Considérons dans notre cas une perte de cohérence due aux diffusions électroniques [18]. Nous avons :

$$L_\varphi(T) = \left(\frac{DG_{cl}Lh^2}{2e^2 k_B T} \right)^{1/3} = AT^{-1/3} \quad (5.9)$$

avec $D = \frac{1}{2} v_f l_e$: la constante de diffusion électronique et v_f : la vitesse de Fermi.

La conductance en fonction de la température s'exprime de la manière suivante, en ne prenant en compte que les contributions dues à la dépendance en température de la

longueur de cohérence de phase :

$$G(T) = \frac{2e^2}{h} \frac{Nl_e}{L} - \frac{e^2}{\pi^2\hbar} 2\pi RL \left[\ln \left(\frac{AT^{-1/3}}{l_e} \right) + 2 \sum_n K_0 \left(\frac{n2\pi R}{AT^{-1/3}} \right) \right] \quad (5.10)$$

Un bon accord entre l'équation 5.10 et la mesure de $G(T)$ est obtenu pour (figure 5.7 a)) A égale à 1.3 et 1.94 $\text{nm.K}^{1/3}$ pour respectivement 0V et 2V. Ceci correspond à L_φ variant entre 8 et 12 nm à 4K, en complet accord avec les données obtenues sous champ magnétique. Ceci montre que la conductance en fonction de la température est complètement dominée par la dépendance due à la localisation faible, elle-même pilotée par la perte de cohérence dues aux diffusions entre électrons. Nous pouvons estimer la valeur de la vitesse de Fermi, $v_f = 4.10^3 \text{m.s}^{-1}$. Ceci est deux ordres de grandeurs inférieurs à la valeur théorique de 8.10^5m.s^{-1} pour un tube parfait.

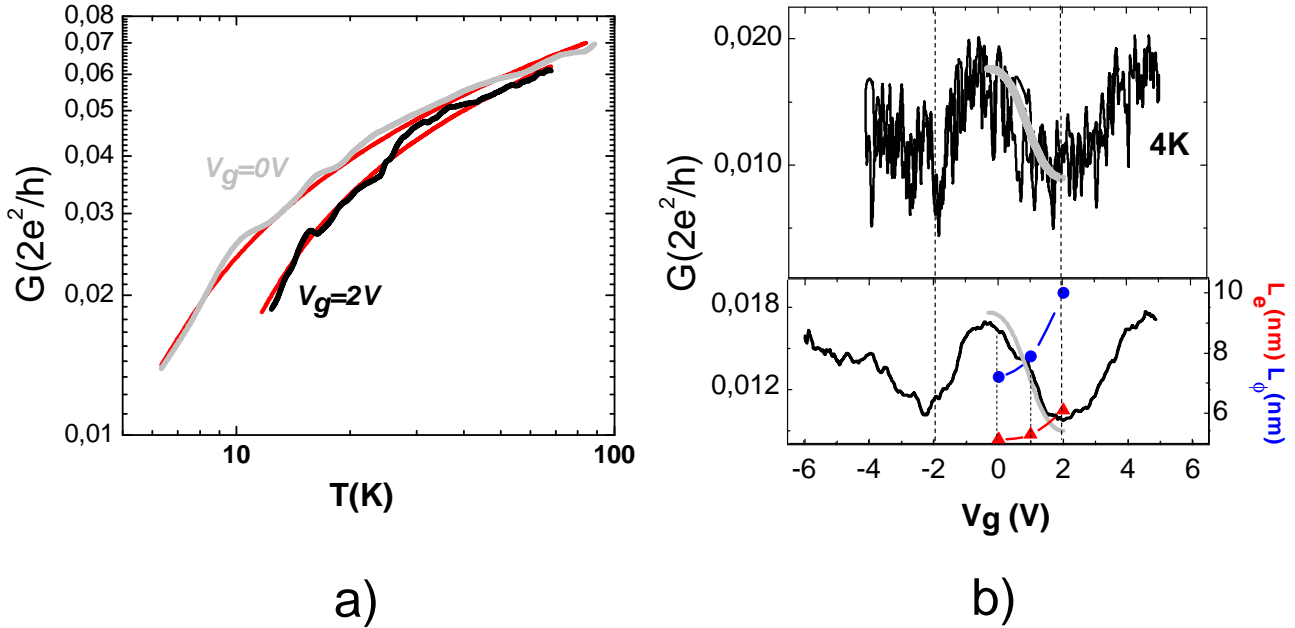


FIG. 5.7 – a) Courbe théorique (en rouge) de la conductance en fonction de la température obtenue à partir de l'équation (5.10). b) Simulation en gris clair de la conductance en fonction de la tension de grille à partir de l'équation (5.10). Les deux graphes correspondent à $G(V_g)$ à 4K, celui du haut à la courbe expérimentale et celui du bas à un lissage de cette courbe. En rouge et bleu sont reportées les évolutions de L_φ et l_e en fonction de V_g .

Pour finir, connaissant les valeurs de L_φ et l_e pour trois valeurs de V_g nous pouvons simuler la courbe expérimentale $G(V_g)$ en remplaçant les valeurs des longueurs caractéristiques dans l'équation 5.1 (figure 5.7 b)). En conclusion, toutes les données expérimentales sont interprétables de manière cohérente dans le cadre d'un régime de localisation faible caractérisé par des longueurs l_e et L_φ dépendantes de l'énergie.

5.1.4 Discussion

L'analyse des données expérimentales en fonction du champ magnétique, de la température ou de la tension de grille montre que le transport dans un tube très désordonné est dominé par un régime de localisation faible. Le point important à relever est que les longueurs caractéristiques du transport (l_e et L_φ) sont dépendantes de la position du niveau de Fermi. Il est d'un intérêt fondamental de comprendre l'origine de cette dépendance. Nous avons vu dans le chapitre 3 que l'introduction d'un désordre est responsable de modulations du libre parcours moyen. Vers l'énergie d'un défaut ou au voisinage d'une SvH, l_e diminue à cause de l'augmentation du nombre d'états disponibles à la diffusion. En conséquence pour une **longueur de cohérence constante, indépendante de l'énergie** la conductance décroît. Expérimentalement, jusqu'à aujourd'hui seul les travaux de B.Stojetz ont mis en évidence le rôle des SvH sur les longueurs caractéristiques [46].

Regardons de plus près nos résultats. Une légère diminution de l_e vers une tension de grille nulle s'accompagne d'une importante diminution de L_φ et d'une **augmentation** de la conductance (figure 5.7 b)). Ceci est le premier point marquant. La conductance évolue à l'inverse du libre parcours moyen contrairement à ce qu'il est prédit théoriquement [49] (cf chapitre 3 paragraphe 3.2)). Or expérimentalement L_φ est fortement dépendant de l'énergie ce que ne prennent pas en compte les théories existantes. La correction quantique à la conductance domine la partie classique et domine par conséquent les modulations de la conductance. L_φ pilote la conductance à la place de l_e (figure 5.8). Il est à noter que lorsque les interférences quantiques sont quasi détruites nous retrouvons un comportement "standard", l_e pilote la valeur de G (figure 5.8). Comme nous pouvons l'observer sur la figure 5.8, à 30T, nous observons que la conductance évolue avec l_e selon les lois classiques.

L'origine des fluctuations de l_e et L_φ provient probablement de l'influence [55] (cf chapitre 3 paragraphe 3.3) du désordre sur la structure de bande. Désordre qui est très important comme le montre le spectre Raman et les faibles valeurs de l_e ou de la vitesse de Fermi. Comme nous l'avons vu au chapitre 3, le désordre introduit des états résonnants en énergie dans la structure de bande, lesquels provoquent des chutes de conductance dues à des diffusions résonnantes sur les défauts. Un état résonnant correspondant à une chute de l_e se situe alors au niveau d'une chute de conductance. Expérimentalement, invoquer des états résonnants, sachant que l_e est minimum à $V_g = 0V$, nous oblige à situer les diffusions résonnantes en énergie à $V_g = 0V$. Or cette valeur de tension de grille correspond de manière surprenante à la valeur maximum de conductance. Cette apparente contradiction avec les prédictions théoriques est en fait une conséquence de la domination de la localisation faible sur la partie classique de la conductance pilotée par l_e . Une remarque est à faire sur l'importance du désordre. Nous pouvons estimer d'après l'équation (3.4) du chapitre 3) le taux de désordre à $W \simeq 3\gamma_0$. Cette valeur explique pourquoi nous n'observons pas l'ouverture du gap, bien que nous atteignons $\Phi/\Phi_0 = 0.38$. En effet de telles valeurs de désordre influence grandement la structure de bande des tubes notamment les SvH et l'ouverture du gap. Leurs effets disparaissent, même si l'ouverture du gap est en théorie plus résistant au désordre

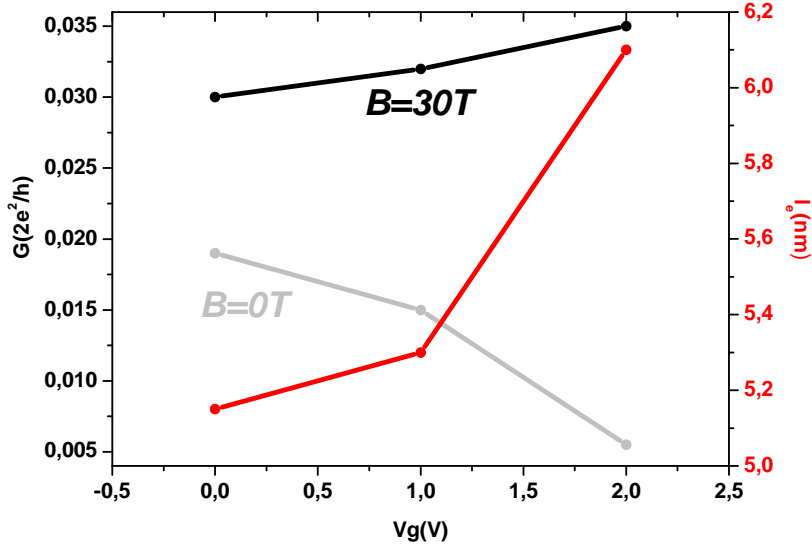


FIG. 5.8 – Evolution en fonction de la grille de $G(0T)$ (courbe grise), $G(30T)$ (courbe noire) et l_e (courbe rouge).

[42, 59]. Ceci est dû au fait que le désordre entraîne une perte des conditions périodiques le long de la circonférence. Pour terminer, une remarque est à faire au sujet des $I(V)$ non linéaire, l'introduction d'un désordre combiné aux interactions $e^- - e^-$ responsable de la perte de cohérence en est sans doute à l'origine [54]. Il est prédit que la linéarité diminue lorsque la température diminue, ce que nous observons expérimentalement.

5.1.5 Conclusion

Nous montrons qu'un nanotube très désordonné est dominé par un régime diffusif de type localisation faible caractéristique des systèmes mésoscopiques désordonnés. Les particularités propres aux nanotubes, liées à leur structure de bande, notamment les effets des SvH ou l'ouverture du gap sous champ magnétique sont nettement amoindries par le désordre. Cependant, il est intéressant de constater que ce désordre entraîne des variations des longueurs caractéristiques du transport, l_e et surtout L_φ , qui de ce fait engendrent des fluctuations de la conductance. De récents travaux [91] mettent en évidence l'influence des phonons sur la cohérence de phase. Il serait intéressant d'un point de vue théorique de comprendre l'effet du désordre sur la perte de cohérence de phase, notamment en étudiant son influence sur les interactions électrons-électrons responsables dans notre cas de la perte de cohérence.

5.2 Transport dans un DWCNT diffusif

Dans ce paragraphe, nous rapportons l'observation de phénomènes non conventionnels de magnétotransport obtenus sur un DWCNT en régime diffusif [17]. Nous observons le passage d'une magnétorésistance positive à une magnétorésistance négative sous l'effet d'un dopage électrostatique. Grâce à l'appui de simulations théoriques nous mettons en évidence le rôle joué par la position du niveau de Fermi sur l'antagonisme entre un régime sous champ magnétique dominé par la contribution de la densité d'état et un régime conventionnel de type localisation faible.

5.2.1 Echantillon

Nous avons travaillé sur un DWCNT de longueur $2.5\mu\text{m}$ déposé sur des électrodes en Au, technique utilisée avant d'avoir recourt aux électrodes en Pd permettant de s'affranchir des effets de contacts (cf chapitre 4 paragraphe 4.4).

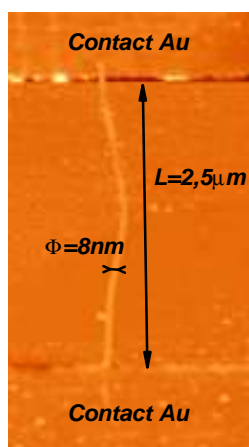


FIG. 5.9 – Image AFM du fagot DWCNT déposé sur 2 électrodes en Au.

L'AFM donne une estimation du diamètre de l'ordre de 8 nm. Etant donné les diamètres moyens des DWCNT, nous avons un fagot de tubes (cf chapitre 4 paragraphe 4.1.1)). Nous pouvons estimer le nombre de tubes au maximum à 9. Statistiquement 1/3 des tubes sont métalliques. Etant donné la géométrie, nous faisons l'hypothèse qu'un seul tube domine le transport. Les résultats expérimentaux présentés par la suite vont dans ce sens.

5.2.2 Caractérisation en fonction de T , V_b , V_g

Les caractérisations électroniques sont faites en configuration deux points. La résistance varie de $150\text{ k}\Omega$ ($0.085G_0$) à l'ambiante, à $550\text{ k}\Omega$ ($0.02G_0$) à 4,2K pour une

tension de polarisation de 20mV (cf figure 5.10 a)). Les valeurs de conductance obtenues ainsi que le régime en température soit non thermo-activé (voir plus loin) écarte un comportement de type semiconducteur.

Les caractéristiques $I(V_b)$ (cf figure 5.10 b)) montre un comportement non linéaire. La dérivée $\frac{dI}{dV}$ présente une anomalie aux faibles tensions de polarisation (ZBA) de plus en plus prononcée pour une tension de grille positive et à basse température. L'apparition d'une ZBA est caractéristique du rôle joué par les interactions $e^- - e^-$ dans un système de basses dimensions. En général elle traduit une suppression de la DOS au niveau de Fermi responsable d'une suppression de l'effet tunnel à basse tension de polarisation. L'exemple le plus représentatif est le Liquide de Luttinger, état gouvernant les systèmes unidimensionnels. La réduction de dimension conduit à un écrantage réduit des charges électrostatique, il s'ensuit une forte diminution de la densité d'état au niveau de Fermi (chapitre 1). La ZBA est caractérisée par une dépendance en puissance telle que lorsque $eV \gg k_bT$:

$$G(V) \approx V^\alpha \quad (5.11)$$

Tandis qu'il semble bien établi que les SWCNT balistiques mal couplés aux électrodes se comportent comme des liquides de Luttinger [92, 93, 13, 94, 95], la situation est beaucoup moins évidente pour les MWCNT. Différents phénomènes entraînent l'apparition d'une ZBA très similaire à celle d'un LL. Certains travaux semblent montrer que les MWCNT se comportent comme des liquides de Luttinger où le coefficient α est re-normalisé par le nombre de parois [96, 79, 39]. D'autres études invoquent les interactions $e^- - e^-$ en régime de localisation faible [77, 97, 98]. Pour finir, on peut également mentionner les effets du désordre sur les interactions $e^- - e^-$, appelé blocage de Coulomb non conventionnel, qui engendre une ZBA pouvant expliquer celles observées dans les MWCNT [14, 15, 99, 100]. Encore une fois, l'intensité du désordre [40, 101] semble piloter l'apparition de tel ou tel régime. Il apparaît donc que lorsque le désordre est faible, un comportement de type LL semble prévaloir tandis que pour un désordre tel que le libre parcours moyen est de l'ordre de grandeur de la circonférence du tube, le transport est dominé par du blocage de Coulomb non conventionnel.

Nos données expérimentales mettent en évidence une ZBA telle que $G(V) \approx V^{0.33}$ lorsque $eV \gg k_bT$. Le coefficient α (cf figure 5.10 c)) est très similaire à ce qui est trouvé dans la littérature [14, 39, 15]. A plus forte tension de polarisation, on tend vers un régime ohmique (cf figure 5.10 c)). Lorsque $eV \ll k_bT$, d'après la théorie la résistance suit une dépendance de type $R(T) \approx T^{-\alpha}$. Les R(T) montrent deux régimes. La transition est marquée pour une température T^* qui diminue avec la tension de polarisation. Lorsque $T < T^*$ les R(T) vont vers une saturation à basse température (figure 5.10 a)). Quant au régime à haute température, il suit une loi $T^{-\alpha}$ avec un exposant égal à 0.3, en très bon accord avec les $\frac{dI}{dV}(V_b)$.

Quel est le type de régime responsable de la ZBA observée ? L'étude en fonction de la tension de grille nous permet de donner un élément de réponse. La figure 5.10 b) nous montre que lorsque la grille augmente la pente lorsque $eV \gg k_bT$ augmente, donc α augmente. D'après R. Egger [96], le coefficient α dans un MWCNT dépend du nombre

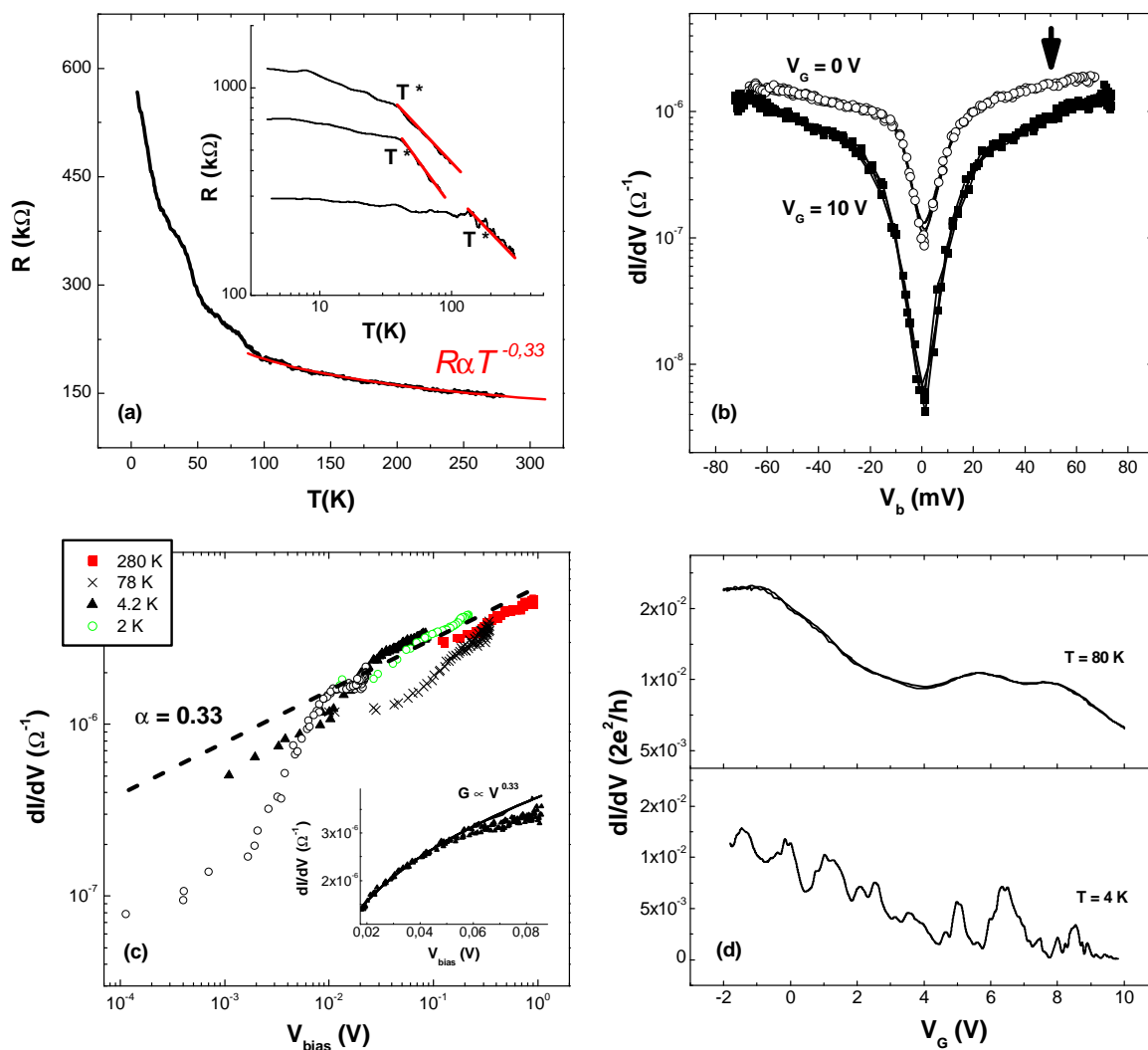


FIG. 5.10 – a) $R(T)$ pour $V_b=20\text{mV}$ entre 300K et 2K . La courbe en rouge représente l'ajustement théorique en $T^{-0.3}$ lorsque $eV \ll k_bT$. En insert, nous avons différents $R(T)$ pour différentes tensions de polarisation, de haut en bas $V_b=40\text{mV}$, 50mV et 120mV . T^* est la température de transition et en rouge ce sont les courbes théoriques tel que $T^{-0.3}$. b) Conductance différentielle à 4K pour deux tensions de polarisation, 0V et 10V . La flèche indique la polarisation en régime linéaire utilisée pour les mesures de magnétoconductance. c) Conductance différentielle lorsque $eV \gg k_bT$ pour 280K , 80K , 4K et 2K . Les courbes suivent une loi de type $G \propto V^{\alpha=0.33}$. En insert, la conductance différentielle à forte tension de polarisation ou un départ vers un régime linéaire est observé. d) Conductance différentielle en fonction de la tension de grille à 80K et 4K .

de parois ou de canaux de conduction de la manière suivante :

$$\alpha = \frac{(g^{-1} + g - 2)}{8M}, \quad g = (1 + MU)^{-1/2} \quad (5.12)$$

avec M : le nombre de canaux ou de parois et U : la constante de couplage électrostatique.

Une modification du nombre de canaux implique une modification du coefficient α . En modifiant la position du niveau de Fermi avec la tension de grille nous modifions le nombre de canaux. Il est donc possible d'observer une modification du coefficient α en rentrant dans les SvH. Cependant il est difficile d'imaginer que ce scénario puisse expliquer ce que l'on observe expérimentalement. Le nombre de canaux évoluant de manière discrète, nous devrions observer un changement plus ou moins abrupte du coefficient α . Or son évolution se fait de manière progressive. En conclusion, un comportement de type LL peine à expliquer ce phénomène.

Dans le cadre de fortes interactions Coulombiennes dans un système désordonné [40, 101], le coefficient α s'écrit de la manière suivante :

$$\alpha = 2\alpha_{bulk} = 2\frac{R}{2\pi\hbar D\nu_0} \log(1 + \nu_0 U_0) \quad (5.13)$$

avec R : le rayon, $\nu_0 = \frac{M}{\hbar v_f}$ la densité d'état sans interaction, $D = v_f l_e$ et U_0 , le potentiel effectif d'interaction.

Pour de faibles interactions, le deuxième terme tend vers l'unité [40, 14]. Nous avons ainsi l'expression suivante :

$$\alpha = \frac{2R}{Ml_e} \approx \frac{2R}{l_e} \quad (5.14)$$

Dans l'expression précédente, M représente le nombre de canaux sans tenir compte de la dégénérescence de spin ou de la dégénérescence aux points K. Elles sont introduites par la re-normalisation du potentiel d'interaction [40, 15]. Dans les bandes métalliques, nous avons alors $M=1$, ainsi, lorsque le libre parcours moyen évolue, le coefficient α change. Il semble pertinent de considérer ce régime puisque sous l'effet d'une tension de grille, l_e peut évoluer de manière continue (cf chapitre 3) sous l'effet du désordre. Nous verrons par la suite que ce scénario est tout à fait convaincant au regard des résultats obtenus sous champ magnétique.

Pour finir, les courbes $G(V_g)$ montrent à haute température une décroissance vers les grilles positives (cf figure 5.10 d)) et présentent à basses températures et basses tensions de polarisation (dans la ZBA) des structures typiques d'un régime de Blocage de Coulomb. Au delà de la ZBA, ces structures disparaissent à basse température.

5.2.3 Magnétoconductance à 80K

Les caractérisations sous champ magnétique sont faites à forte tension de polarisation, au delà de la ZBA afin de sonder les propriétés intrinsèques du tube et non celles

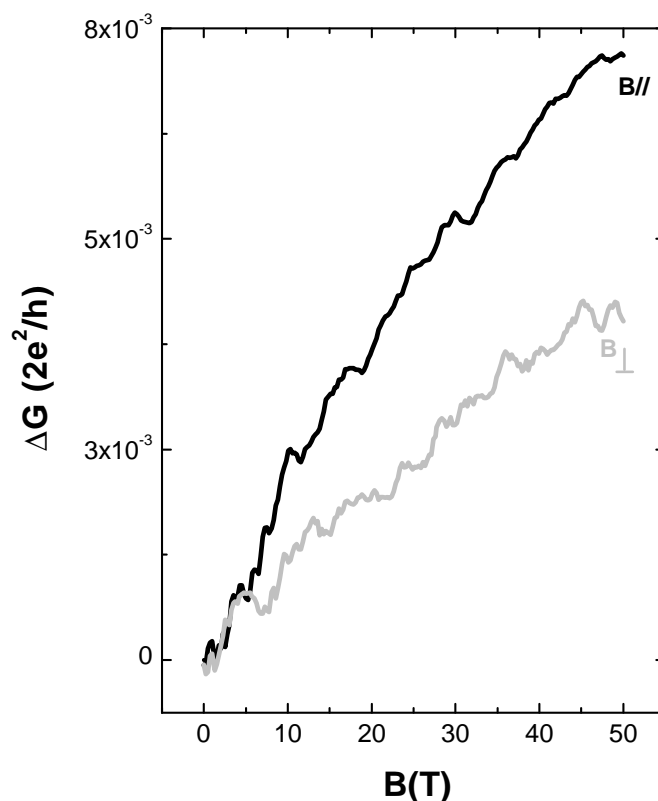


FIG. 5.11 – Magnétoconductance relative du DWCNT à 80K en configuration parallèle et perpendiculaire à tension de grille nulle.

liées aux contacts. La chute de potentiel s'établit à la fois au contact et sur le tube. A 80K nous obtenons en configuration parallèle et perpendiculaire, une magnétoconductance positive et monotone de 10% et 6% respectivement quelque soit la tension de grille (cf figure 5.11). Comme décrit au chapitre 1 et dans le paragraphe précédent l'observation d'une magnétoconductance positive peut s'interpréter en terme de localisation faible. Une nouvelle fois, nous utilisons la correction à la localisation faible de type pseudo 2D [90] en fixant $W=a=3.35\text{\AA}$. Contrairement à l'étude précédente, nous prenons en compte la résistance des contacts à travers le coefficient A, bien que nous nous plaçons expérimentalement au delà de la ZBA. Comme il a été décrit au paragraphe 5.1.3.3) la variation de conductance s'écrit :

$$\begin{aligned} \Delta G_{loc} = & -A \frac{e^2}{\pi^2 \hbar} \frac{2\pi R}{L} \left[\ln \left(\frac{L_\varphi(B)}{L_\varphi} \right) \right. \\ & \left. + 2 \sum_n \left(K_0 \left(\frac{n2\pi R}{L_\varphi(B)} \right) \times \cos \left(2\pi n \frac{2\Phi}{\Phi_0} \right) - K_0 \left(\frac{n2\pi R}{L_\varphi} \right) \right) \right] \quad (5.15) \end{aligned}$$

Nous obtenons un très bon accord entre l'expérience et la théorie en utilisant les paramètres suivants (cf figure 5.12) :

$$A = 0.6 \pm 0.1, \quad R = 1.2nm \pm 0.2nm, \quad L_\varphi = 35nm \pm 5nm. \quad (5.16)$$

L'insert de la figure 5.12 montre que nous atteignons pratiquement la saturation à 50T. La courbe théorique jusqu'à 450T montre que nos résultats jusqu'à 50T pourrait correspondre à une première partie des oscillations de type AAS avec une période en $\Phi_0/2 = 336T$.

De la même manière, interprétons la magnétoconductance en configuration perpendiculaire. Quelques modifications sont à effectuer dans l'équation (5.15). Le flux magnétique Φ devient nul, le champ magnétique n'agit plus que sur la longueur de cohérence de phase $L_\varphi(B)$. Elle s'écrit maintenant :

$$\frac{1}{L_\varphi(B)^2} = \frac{1}{L_\varphi^2} + \frac{1}{3} \left(\frac{2ReB}{\hbar} \right)^2 \quad (5.17)$$

Le changement d'orientation modifiant la surface "vue" par le champ magnétique, nous devons considérer un ruban tel que $W=2R$. Un très bon accord entre la théorie et l'expérience est obtenue en utilisant les paramètres suivants :

$$A = 0.5 \pm 0.05, \quad R = 1.2nm \pm 0.2nm, \quad L_\varphi = 32nm \pm 5nm. \quad (5.18)$$

La consistance de l'analyse entre la configuration parallèle et perpendiculaires et ceci jusqu'à 50T, semble montrer que le transport est dominé par un régime d'interférences quantiques typique d'un système métallique diffusif. La valeur importante de la longueur de cohérence de phase nous aurait permis sous des champs magnétiques plus importants d'observer des oscillations de type AAS dans les DWCNT.

Quelques remarques sont à faire. Les valeurs de R obtenues correspondent bien à la valeur moyenne (entre 2 et 2.5nm) du diamètre extérieure des DWCNT étudiés. Le transport électronique semble être dominé par des tubes métalliques de diamètre moyen 2.4nm. Il est difficile d'envisager de part la configuration de connexion et la proportion supposée de tubes métalliques dans le petit fagot, plusieurs tubes conduisant en parallèle. Il est raisonnable de considérer qu'un seul tube participe au transport. Nous ne parlons pas des tubes semiconducteurs puisque pour le diamètre considéré, le gap en énergie est de l'ordre de 400meV. A 80K, ces tubes sont isolants. En ce qui concerne le coefficient A, nous obtenons une valeur voisine de l'unité. Cela signifie que pour une

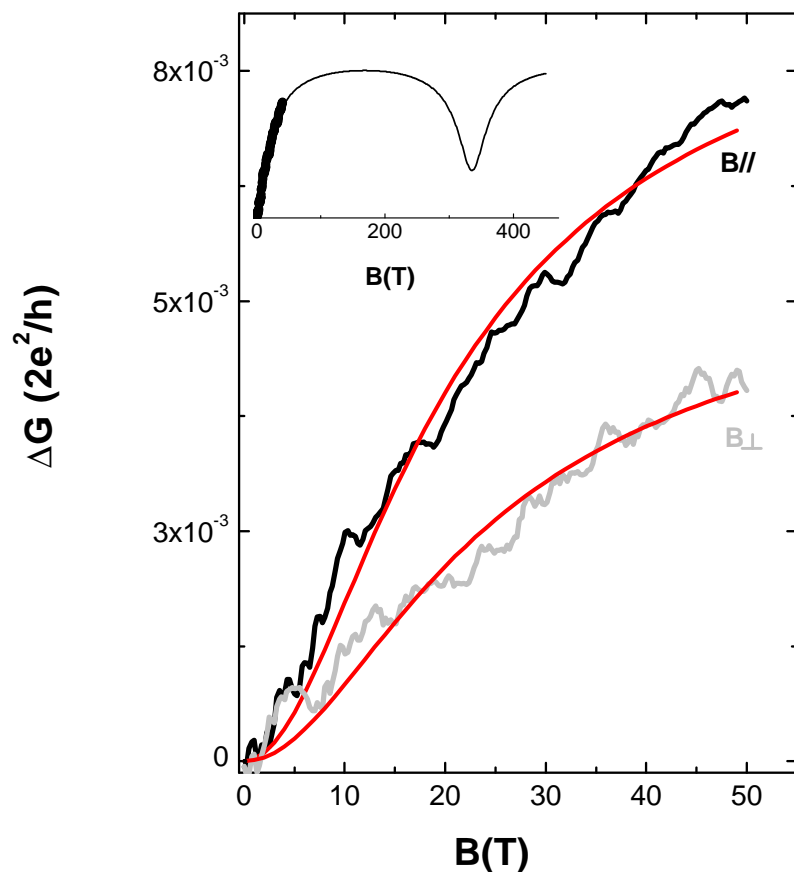


FIG. 5.12 – Courbes expérimentales et théoriques en terme de localisation faible (Eq 5.15) de la magnétoconductance relative du DWCNT à 80K en configuration parallèle et perpendiculaire. En insert, courbe théorique prolongée jusqu'à 450T montrant l'oscillation AAS.

tension de polarisation au delà de la ZBA (vers le régime linéaire) le tube est polarisé en plus des contacts. Nous sondons bien de cette manière les propriétés intrinsèques du nanotube.

5.2.4 Magnétoconductance à 4K

Nous avons mesuré la magnétoconductance à 4K en configuration parallèle en prenant soin de polariser le tube au delà de la ZBA. Contrairement à 80K la situation est beaucoup plus complexe comme le montre la figure 5.13. La magnétoconductance devient dépendante de la tension de grille. Pour une tension de grille nulle (cf figure 5.13

a)), la magnétoconductance présente un comportement non monotone, un changement de pente apparaît aux alentours de 7T et à 50T, nous avons une magnétoconductance négative de 8,5%. Pour une grille de 10V, la magnétoconductance est monotone et augmente sans signe de saturation. A 50T nous avons une magnétoconductance positive de 34%. La figure 5.13 b) met en évidence ce changement progressif à bas champ pour différentes tensions de grilles entre 0V et 10V.

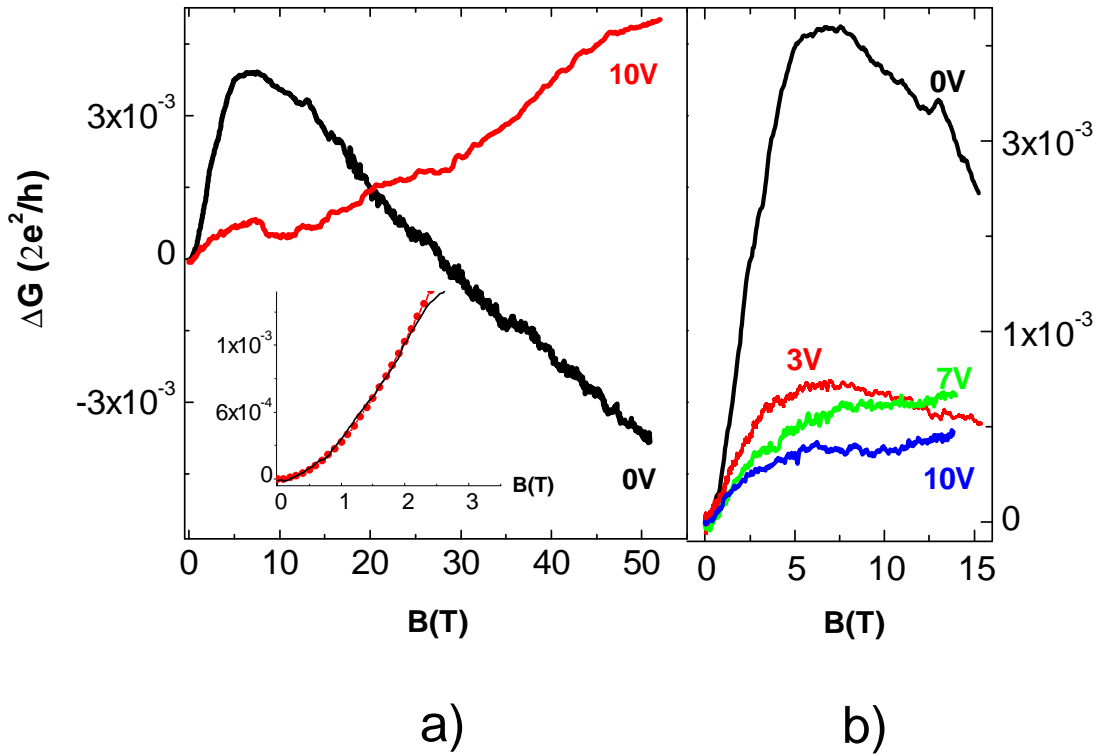


FIG. 5.13 – Magnétoconductance du DWCNT en configuration parallèle à 4K. a) $\Delta G(B)$ pour 0V et 10V jusqu'à 50T. L'insert montre la magnétoconductance expérimentale à bas champ pour une tension de grille nulle superposée à la courbe théorique de localisation pseudo-2D (eq 5.15). b) Zoom jusqu'à 50T de $\Delta G(B)$ pour plusieurs tensions de grilles.

Il est difficile d'envisager que le régime d'interférences quantiques pilotant le transport à haute température explique à lui seul le comportement à basse température. Il semble qu'une nouvelle contribution vient se superposer à la localisation faible. Cependant, le régime d'interférences quantiques ne disparaît pas. L'augmentation de la conductance à bas champ, jusqu'à 5T, est dominée par la localisation faible (insert figure 5.13 a)) comme le montre l'accord entre l'expérience et la courbe théorique déduite de l'équation (5.15). En fixant $A = 0.6 \pm 0.1$ et $R = 1.2nm \pm 0.2nm$, nous déduisons

une longueur de cohérence de 84nm. Analysons l'effet de la température sur la longueur de cohérence de phase. L'expérience semble montrer que $L_\varphi \propto T^{-\frac{1}{3}}$:

$$L_\varphi(80K) \propto (80)^{-1/3}, \quad L_\varphi(4K) \propto (4)^{-1/3}$$

$$\frac{L_\varphi(80K)}{L_\varphi(4K)} = 0.36 \Rightarrow \frac{80^{-1/3}}{4^{-1/3}} = 20^{-1/3} = 0.37$$

La dépendance en température de L_φ est alors en accord avec une perte de cohérence due aux interactions $e^- - e^-$ comme observé dans l'étude précédente. Ceci renforce notre interprétation en terme d'interférences quantiques.

Cependant, à tension de grille nulle ce régime est complètement dominé à fort champ par une deuxième contribution entraînant une magnétoconductance négative. Il pourrait s'agir de l'effet du champ magnétique sur la structure de bande électronique (chapitre 2 et 3). Afin de comprendre l'origine de ce changement de régime, des simulations théoriques de la conductance ont été effectuées par F.Triozon et S.Roche. Le formalisme utilisé est basé sur la formulation de Landauer/Buttiker (cf chapitre 1). En accord avec nos données expérimentales, l'effet du champ magnétique est étudié sur un tube métallique armchair (22,22) de diamètre comparable à celui du tube étudié. Le système nanotube/électrode est modélisé par deux tubes parfaits, simulant les électrodes, connecté à un nanotube central désordonné représentant notre nanotube. Le désordre introduit est de type Anderson (cf chapitre 3 paragraphe 3.2)). Deux intensités de désordre ont été simulées. Pour $W/\gamma_0 = 1$, l_e , près du point de neutralité de charge est beaucoup plus grand que la circonférence alors que pour $W/\gamma_0 = 2$, l_e devient de l'ordre de grandeur de la circonférence. La figure 5.14 montre les résultats pour les deux intensités de désordre et pour 0T et 50T.

La première remarque à faire est la dépendance de la conductance en fonction de l'énergie. Dans un nanotube (22,22) la première SvH se trouve à $\epsilon = \gamma_0 \sin(\frac{\pi}{n}) = 0.41eV$ du point de neutralité de charge. Pour un désordre modéré $W/\gamma_0 = 1$, la conductance est grande dans les bandes métalliques et dépend peu de l'énergie. Lorsque la première SvH est atteinte, G diminue à cause de l'augmentation de la diffusion. Dans le cas d'un désordre plus important, la conductance diminue dans les bandes métalliques bien avant de franchir la 1^{re} SvH. Pour cette intensité de désordre, la densité d'état est fortement affectée et les SvH commencent à disparaître. L'effet d'un champ magnétique, comme le montrent les simulations, dépend fortement du désordre et de l'énergie. Pour $W/\gamma_0 = 1$, nous observons une magnétoconductance négative dans les bandes métalliques due à l'ouverture d'un gap en énergie au point de neutralité de charge (CNP) de 90 meV. A partir de la première SvH, comme l_e devient plus petit que la circonférence, un régime d'interférences quantiques s'installe et domine le transport conduisant à une magnétoconductance positive. Dans le cas d'un désordre élevé, l'ouverture du gap (la magnétoconductance négative) persiste, malgré le désordre, dans une fenêtre en énergie de 0,08eV autour du point de neutralité de charge. Au delà, la localisation faible domine et conduit à une magnétoconductance positive. Les simulations prédisent donc une forte

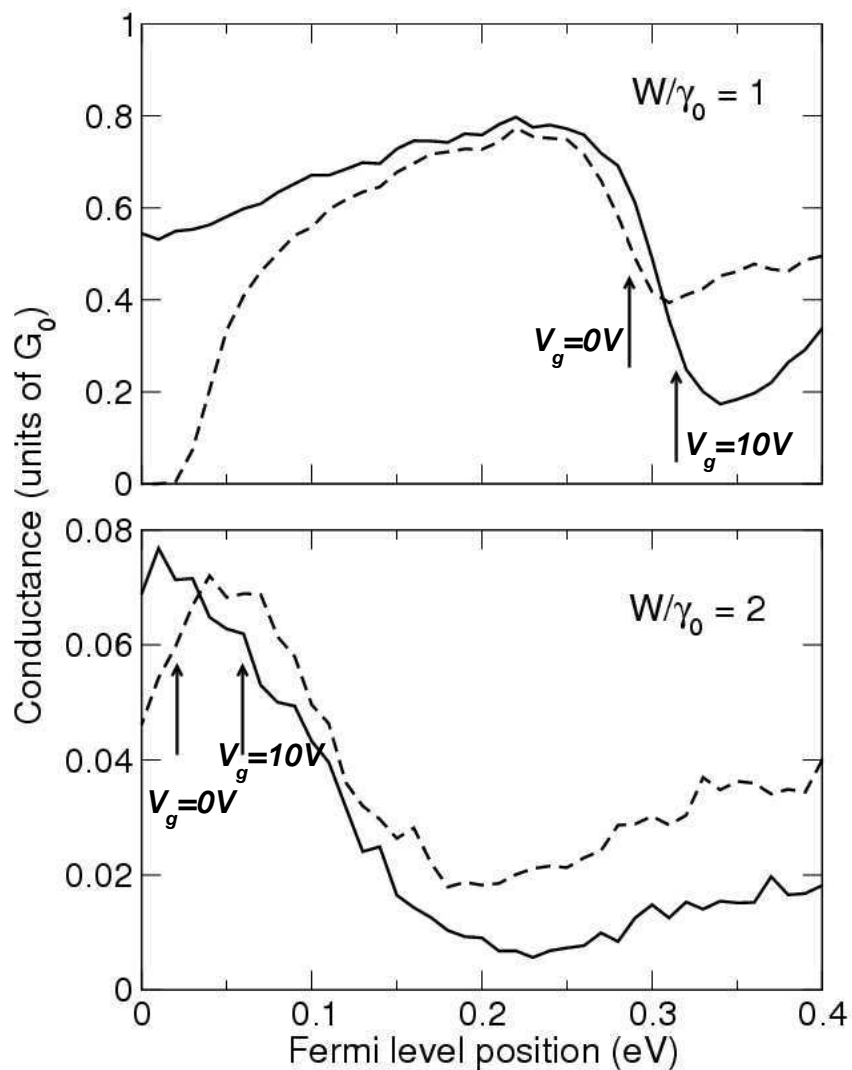


FIG. 5.14 – Simulation de la conductance d'un tube armchair (22,22) en fonction de l'énergie à 0T et 50T. La figure du haut correspond à un désordre $W/\gamma_0 = 1$ où l_e est de l'ordre de grandeur de la circonférence et celle du bas à un désordre $W/\gamma_0 = 2$ où l_e est plus petit que la circonférence.

dépendance en énergie de la MC passant d'une MC positive à une MC négative suivant que celle-ci est dominée par l'ouverture du gap ou la localisation faible.

Comparons ces simulations à nos données expérimentales. Avant tout évaluons, le décalage du niveau de Fermi sous 10V. Nous avons (cf chapitre 4) :

$$\Delta E_f(eV) = \frac{C_g}{C_{NT}} V_g \approx 3meV.V_g \quad (5.19)$$

Pour 10V, le décalage est d'environ 30meV. Pour les deux intensités de désordre, nous devons imaginer un dopage initial du nanotube afin d'expliquer nos résultats. Ce dopage peut provenir soit des contacts en Au [102] soit d'impuretés de valence différentes que le carbone au sein du tube. Pour $W/\gamma_0=1$, considérons la position initial du niveau de Fermi comme indiquée sur la figure 5.14 a. A $V_g = 0V$, la magnétoconductance est négative à cause de l'ouverture du gap. Appliquer 10V revient à décaler E_f au delà de la 1^{ère} SvH. Dans cette position la localisation faible domine et entraîne une $MC>0$. Pour $W/\gamma_0 = 2$, en positionnant E_f comme indiqué sur la figure 5.14 b, nous retrouvons le même type de comportement. A $V_g = 0V$, nous avons une $MC<0$ et à 10V un $MC>0$.

5.2.5 Discussion

Les différentes analyses, en fonction de la température, de la tension de polarisation ou en fonction du champ magnétique tendent à nous montrer que nous sondons les propriétés d'un nanotube métallique désordonné dominé par un régime de localisation faible typique d'un système diffusif. Nous avons montré de plus que la ZBA que nous mesurons pourrait traduire un phénomène de blocage de Coulomb non conventionnel. Ceci nous permet d'en déduire le libre parcours moyen pour une tension de grille nulle. Nous avons :

$$\alpha = \frac{2R}{l_e} \Rightarrow l_e = \frac{2R}{\alpha} \approx 8nm. \quad (5.20)$$

l_e est de l'ordre de la circonférence. Ceci est consistant avec un système désordonné en régime diffusif de type localisation faible. La condition d'existence de la localisation faible est bien respectée : $L_\varphi > l_e$. Dans ces conditions, $L_\varphi \gg l_e \approx C_h$, nous aurions pu observer les oscillations de type AAS si nous disposions de champ magnétique beaucoup plus intense.

Concernant la situation à 4K, puisque $l_e \approx C_h$ nous devons considérer les simulations tel que $W/\gamma_0 = 2$. Comme expliqué précédemment, nous avons deux régimes distincts en fonction de l'énergie. Près du CNP, nous observons une $MC<0$ en accord avec les observations expérimentales à tension de grille nulle. En décalant le niveau de Fermi de 30meV ($V_g = 10V$), nous observons une $MC>0$. A 4K malgré le fait que le désordre soit important et entraîne un régime de localisation faible, nous observons le début de l'ouverture du gap en énergie au voisinage du point de neutralité de charge. Ce phénomène n'est pas mis en évidence à haute température à cause de l'activation thermique ($4kT = 30meV$ pour 80K) qui atténue les effets de l'ouverture du gap en énergie. Par ailleurs, il est à noter que les simulations ($W/\gamma_0 = 2$) montrent qu'à champ nul la conductance diminue lorsqu'on passe de $V_g = 0$ à $V_g = 10V$. Ceci est dû au fait que l_e diminue sous l'effet du désordre (cf chapitre 3 paragraphe 3.2). Rappelons l'évolution du coefficient α en fonction de la tension de grille : il augmente lorsque la

tension de grille augmente. Ceci est tout à fait cohérent avec une diminution de l_e en énergie, ce qui va dans le sens de l'interprétation en terme de blocage de Coulomb non conventionnel.

Pour finir, nous avons montré d'après l'ajustement des paramètres de la localisation faible que nous interprétons nos données expérimentales en ne considérant que la paroi externe. Ceci semblerait montrer que le transport s'effectue sur la paroi externe comme il est souvent considéré dans la littérature [48, 77, 47]. Or il a été montré que dans un MWCNT, au moins les deux premières parois conduisent le courant [75]. Le pourcentage de courant injecté dans la deuxième paroi dépendant fortement de la distance inter-électrode. Dans notre cas nous avons une distance inter-électrode de $2.5\mu\text{m}$, il serait judicieux de considérer le rôle de la paroi interne. En premier lieu, si le tube interne est un nanotube semiconducteur, aucune modification n'est à prendre en compte dans notre raisonnement puisque pour un diamètre interne d'environ 1.5nm, le gap en énergie de 550meV rend le nanotube isolant dans la gamme de température étudiée. La diminution du gap en énergie de 34meV induite par un champ magnétique de 50T n'induirait pas de variations significatives. En deuxième lieu, si c'est un nanotube métallique, il sera soumis aux mêmes phénomènes que la paroi externe mais avec des amplitudes plus faibles dues à son diamètre plus petit. L'interprétation décrite précédemment reste donc tout à fait valable.

5.2.6 Conclusion

Nous avons mis en évidence dans un DWCNT le comportement complexe du transport électronique en fonction de l'énergie et du désordre. En plus des manifestations inhérentes aux systèmes mésoscopiques désordonnés comme la localisation faible, nous avons mis en évidence dans ce système de basses dimensions deux nouveaux phénomènes. En premier lieu la présence d'une ZBA qui contrairement aux SWCNT, liquide de Luttinger par excellence, est interprétée en terme de BC non conventionnel dans un système désordonné. En deuxième lieu, nous avons montré que lorsque les longueurs caractéristiques du transport l'autorisent ($L_\varphi \gg l_e \approx C_h$) des phénomènes complexes et uniques aux nanotubes de carbone apparaissent contrairement à l'étude précédente (MWCNT très désordonnés). Il y a compétition entre l'ouverture du gap en énergie du nanotube et la localisation faible. Un élément de réponse est apporté quant à la controverse citée en introduction à savoir quel phénomène oscillatoire pilote la magnétoconductance. En fait nous montrons que nous pouvons observer à la fois l'effet AB et l'effet AAS (ici, le champ magnétique ne nous permet pas d'observer une période complète), la tension de grille pilotant l'apparition de l'un ou de l'autre phénomène.

5.3 Transport dans des MWCNT quasi-balistique

Dans ce paragraphe nous présentons des mesures de magnéto-transport sur deux échantillons MWCNT (A et B) provenant de l'école Polytechnique de Lausanne (EPFL). Des régimes quasi-balistiques sont mis en évidence à haute température ainsi que des interférences de type Fabry-Perot à basse température. Les mesures de magnéto-transport

port permettent de sonder les effets de la structure de bande de manière claire. Des oscillations de type AB sont mis en évidence pour la première fois dans un régime quasi-balistique à haute température et sous 55T.

5.3.1 Présentation des deux échantillons

Les deux échantillons se trouvent initialement sous forme de poudre purifiée (chapitre 4 paragraphe 4.1.3). Ils sont mis dans une solution de méthanol/éthanol puis déposés sur un substrat Si/SiO_2 par micropipettage sur les motifs de type 2 (chapitre 4 paragraphe 4.2). Des nano-électrodes en Pd sont alors réalisées par lithographie électronique puis évaporation sous vide par dessus les tubes. Les dimensions typiques des nano-électrodes pour ces échantillons sont : une largeur de 200nm et une épaisseur de 25 à 50nm. La distance inter-électrode est de l'ordre de 200nm.

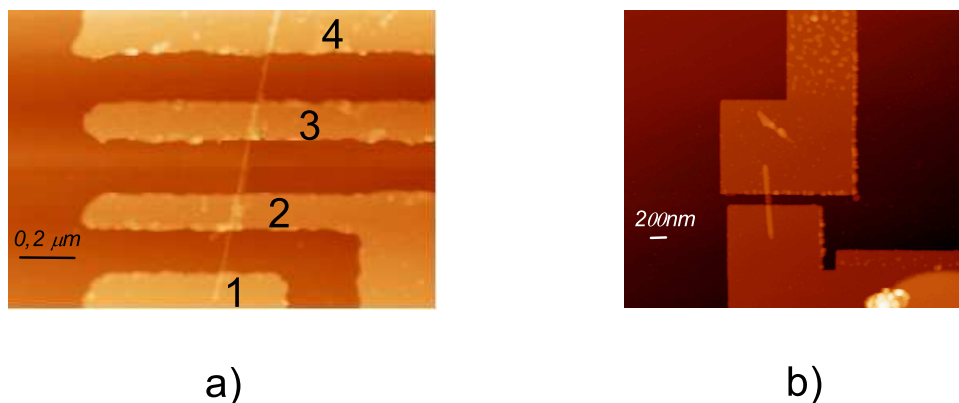


FIG. 5.15 – Image AFM des deux échantillons de MWCNT de l'EPFL. a) Échantillon A avec 4 contacts en Pd séparés de 200 nm. b) Échantillon B avec deux contacts séparés par 200nm.

La figure 5.15 montre les images AFM des deux échantillons. L'échantillon A a 4 contacts mais le contact 1 était déféctueux. Le diamètre du tube est de l'ordre de 9/10nm. L'échantillon B a deux contacts et un diamètre de l'ordre de 7/8nm.

5.3.2 Caractérisations électroniques en fonction de V_g et V_b et T

5.3.2.1 $I(V)$ et $G(V_g)$ de l'échantillon A

Nous avons effectué des mesures 3 pointes, le contact 1 étant déféctueux. Les $I(V)$ sont tous linéaires à 280K (cf figure 5.16 a)). La figure 5.16 b) récapitule les résistances obtenues à 2 pointes et 3 pointes à 280K.

A 280K, il est difficile de concevoir des phénomènes de cohérence électronique, il est plus raisonnable de considérer qu'à cette température le transport est incohérent. Selon

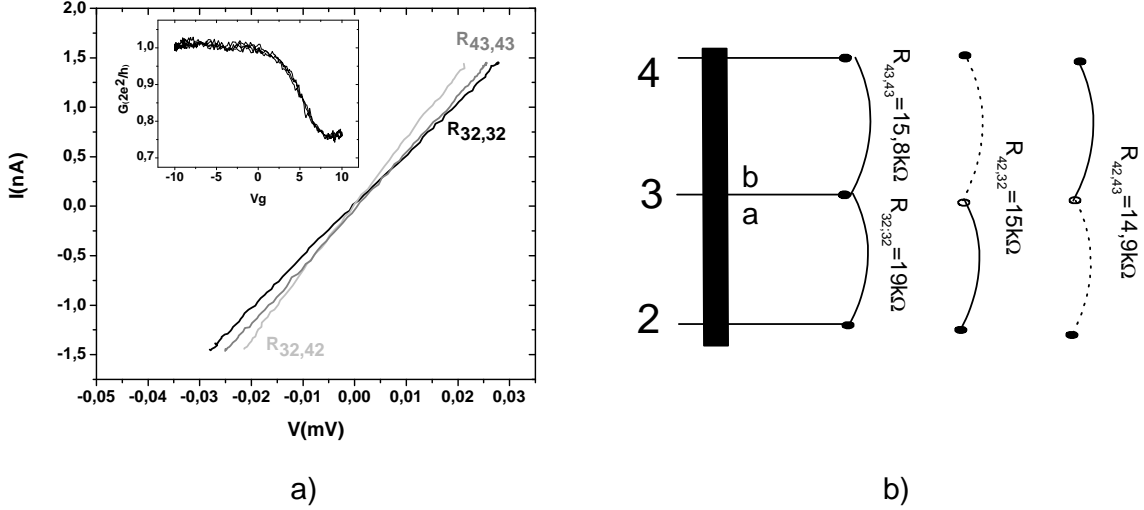


FIG. 5.16 – Caractérisation électronique de l'échantillon A. a) Caractéristiques I(V). En insert la conductance différentielle en fonction de V_g à 103K. b) Récapitulatif des valeurs de résistances obtenues dans les différentes configurations de mesure.

cette hypothèse nous pouvons évaluer les résistances intrinsèques et les résistances de contacts des différentes sections. Nous avons :

$$R_{32,32} = R_c + R_{tc3} + R_{tc2} + R_{T1}, \quad R_{43,43} = R_c + R_{tc4} + R_{tc3} + R_{T2} \quad (5.21)$$

$$R_{42,32} = R_c + R_{tc2} + R_{T1}, \quad R_{42,43} = R_c + R_{tc4} + R_{T2} \quad (5.22)$$

avec $R_{ij,i'j'}$: le courant injecté en ij et la résistance mesurée entre $i'j'$,

$$R_c = \frac{h}{2e^2N}, \quad R_{tci} : \text{la résistance de couplage de l'interface } i \\ \text{et } R_{Ti} \text{ la résistance intrinsèque du nanotube.}$$

$$R_{32,32} = R_{32,42} + R_{tc3} \quad \text{et} \quad R_{43,43} = R_{43,42} + R_{tc3}$$

Nous constatons que les résistances à trois points $R_{42,32}$ et $R_{42,43}$ sont équivalentes. Les nanotubes de l'EPFL étant relativement homogènes, il est raisonnable de considérer que $R_{T1} \simeq R_{T2}$. Il s'ensuit que $R_{tc2} \simeq R_{tc4}$. Par contre les résistances à 2 points $R_{43,43}$ et $R_{32,32}$ ne sont pas équivalentes, $R_{32,32} > R_{43,43}$. Le contact 3a est donc moins bon que le contact 3b. Des expressions précédentes nous déduisons les résistances de contact R_{tc} de l'interface 3 du côté a et b. On trouve pour 3b une valeur de 0.910k Ω , valeur relativement faible en accord avec le fait que le Pd est un bon matériau (chapitre 4

paragraphe 4.4) pour connecter les tubes. Pour 3a une valeur de $4k\Omega$ est obtenue, elle est relativement importante en comparaison de $R_c = \frac{h}{4e^2} = 6.5k\Omega$. Ce dernier contact est de mauvaise qualité. Ceci peut être dû à l'insertion d'impuretés ou de défauts entre le tube et le contact. On en déduit la résistance intrinsèque et le libre parcours moyen du nanotube. Nous avons dans le cas où $N=2$, en ne considérant donc seulement que les bandes métalliques :

$$R_i = R_{43,43} - R_{tc3a} - R_{tc3b} - R_c = \frac{h}{2e^2 N} \frac{l_e}{L}$$

$$\frac{l_e}{L} = \frac{h}{2e^2 N} \frac{1}{R_i} = 1.71$$

Le libre parcours moyen est supérieure à la longueur du système. Dans l'hypothèse où nous avons $N=2$ nous sommes dans un régime balistique. Evidemment cette évaluation reste approximative puisque nous sommes à la limite de validité de la loi d'Ohm.

L'insert de la figure 5.16 a) met en évidence la conductivité différentielle en fonction de la tension de grille entre les contacts 4 et 3. A tension de grille négative nous avons un plateau de conductance de valeur pratiquement égale à $1G_0$. A partir de 2V, la conductivité différentielle diminue pour atteindre un minimum vers 9V, nous passons d'une valeur de $0,8G_0$ à $0,6G_0$. Cette diminution de conductance peut être due à différents phénomènes. Soit nous sondons un nanotube semi-conducteur, dans ce cas la chute de conductance vers 9V pourrait être attribuée à l'entrée dans le gap. Soit nous sondons un nanotube métallique, dans ce cas la diminution de conductance vers 9 V pourrait être la signature en régime incohérent du franchissement d'une SvH ou encore la signature de la présence d'impuretés provoquant des diffusions résonnantes (cf chapitre 3 paragraphe 3.2). Les mesures de magnétoconductance nous permettront d'éliminer l'hypothèse d'un tube semiconducteur comme paroi externe ainsi que la contribution d'une SvH autour de 9V. Il est à noter que nous ne présentons pas de mesures à basse température, en dessous de 70K, en effet l'échantillon a claqué à la suite d'une expérience sous champ magnétique pulsé.

5.3.2.2 I(V), G(V_g) et R(T) de l'échantillon B

Sur l'échantillon B, des mesures deux pointes ont été effectuées. Nous obtenons un I(V) linéaire à 300K, la résistance est de 11kΩ (figure 5.17). D'après la formulation de Landauer/Büttiker nous avons à deux pointes :

$$R = \frac{h}{2e^2 N} \frac{1}{T} \quad (5.23)$$

On en déduit, $NT=1,2$. Dans le cas où N serait égale à 2, nous obtenons un coefficient de transmission $T=0.6$. L'échantillon B ayant à peu près les mêmes caractéristiques que l'échantillon A, le fait que l'échantillon A soit en régime balistique nous amène à penser que l'échantillon B est lui aussi en régime balistique. La résistance proviendrait

seulement des résistances de couplage aux interfaces. Dans le paragraphe précédent nous avons obtenu une valeur de résistance de couplage moyenne de l'ordre de $2.4k\Omega$. Ceci correspond à un coefficient de transmission à l'interface de 0,73 d'après $R_{tc} = \frac{h}{2e^2N} \frac{1-T}{T}$ (cf chapitre 1). L'addition des deux contacts donne (équation 1.26 chapitre 1 paragraphe 1.2.2.3) :

$$\frac{1-T_{tot}}{T_{tot}} = 2 \frac{1-T_c}{T_c} = \frac{2}{0.73} (1 - 0.73)$$

$$T_{tot} = 0.57$$

Nous obtenons une transmission tout à fait comparable à celle de l'échantillon B. En conclusion, il semble raisonnable de considérer le tube en régime balistique avec une résistance à 2 pointes dominée par les résistances de couplage aux interfaces. Remarquons que malgré le fait que R soit piloté par la résistance de couplage aux interfaces, cette dernière reste relativement faible.

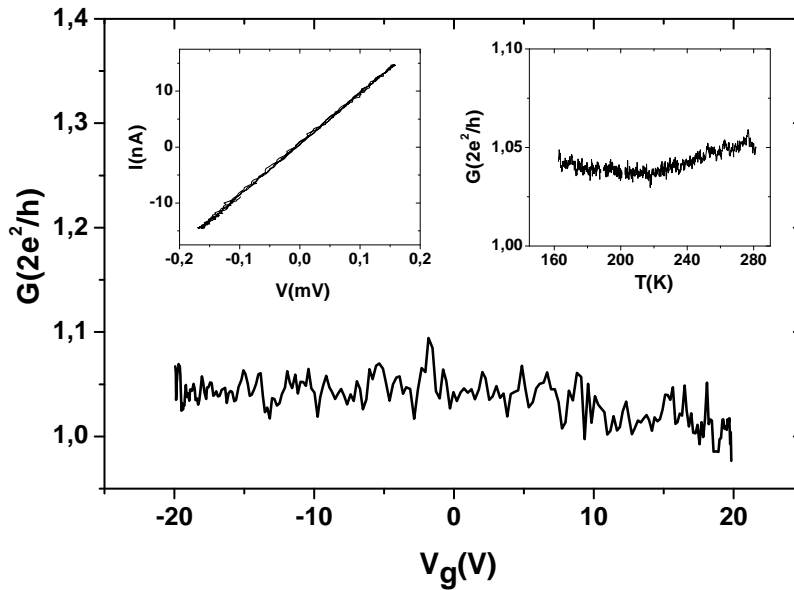


FIG. 5.17 – $G(V_g)$ à 300K. L'insert de droite représente l' $I(V)$ et l'insert de gauche le $R(T)$ à tension de grille nulle.

La conductivité en fonction de la grille ne montre aucune dépendance particulière et a pour valeur moyenne $1.05G_0$ à 280K, valeur équivalente à celle déterminée grâce à l' $I(V)$.

La conductivité en fonction de la température est constante à 1% près entre 280K et 160K ce qui est en accord avec le fait que le tube soit balistique. En dessous de

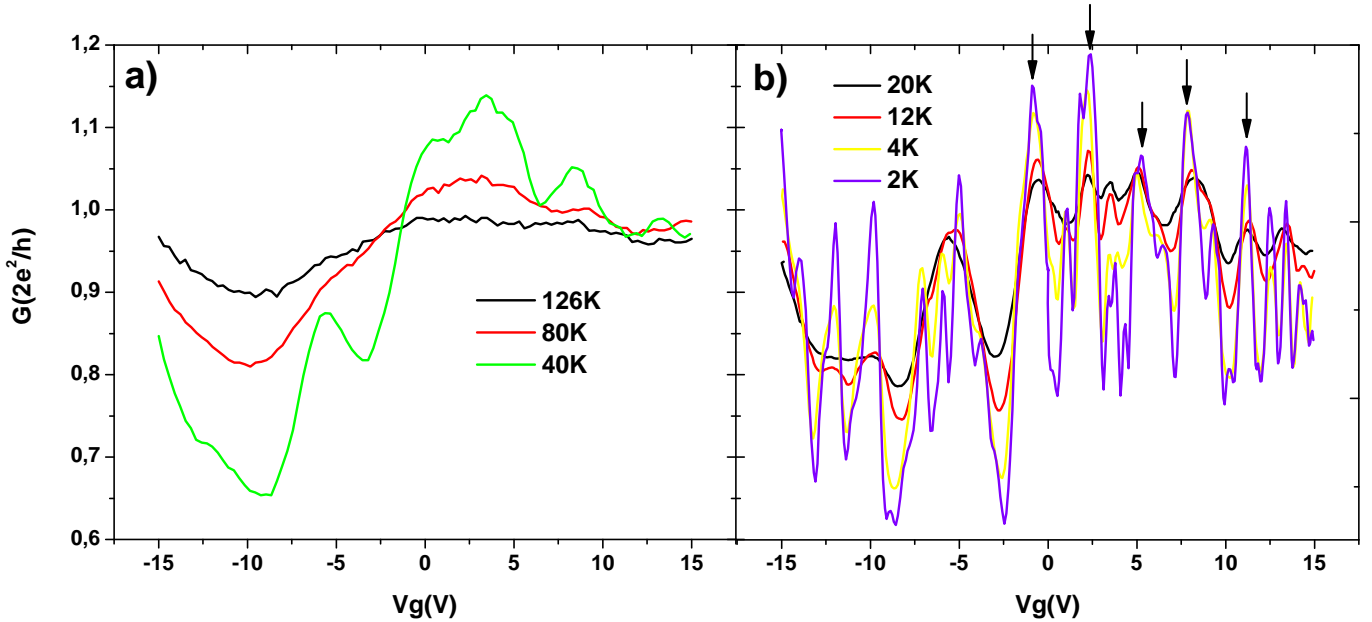


FIG. 5.18 – Conductance différentielle en fonction de la tension de grille et de la température de l'échantillon B de l'EPFL. a) $G(V_g)$ de 126K à 40K. b) $G(V_g)$ de 20K à 2K.

160K, la conductance différentielle en fonction de la grille évolue en température (figure 5.18 a)). A 126K, elle commence à se creuser vers $V_g = -10V$, tandis que pour les tensions de grille positives la conductance reste plate et centrée sur $1G_0$. Entre 126K et 80K, la conductance augmente en moyenne au niveau du plateau et le creux de conductance s'accroît pour les tensions de grille négatives. A partir de 40K, des modulations apparaissent et se transforment en oscillations dont l'amplitude augmente pour des températures inférieures à 20K (figure 5.18 b)). Pour les tensions de grille négatives, les maxima augmentent et les minima se creusent vers des valeurs de conductance de l'ordre de $0,15G_0$, le système semble tendre vers un isolant. Sous des tensions de grille positives, les minima évoluent peu entre 2K et 4K et saturent vers une valeur de $0,6G_0$ tandis que les maxima tendent vers des valeurs supérieures à $1,2G_0$. Ces oscillations centrées autour de $1G_0$ paraissent quasi-périodiques même si il reste assez difficile de déterminer une période précise. En effet, à mesure que la température diminue, en plus des pics principaux séparés en moyenne par $2,7V$, des structures nouvelles de plus faibles amplitudes apparaissent.

Commentaires : à température ambiante, nous sommes en régime balistique. Lorsque la température diminue, le plateau de conductance pour les tensions de grille positives augmente légèrement en valeur moyenne et voit apparaître des oscillations quasi-périodiques. Il s'agit probablement d'un régime d'interférences quantiques de type Fabry-

Perot. En effet, la cohérence électronique accrue en diminuant la température permet aux électrons d'interférer sur eux-mêmes lorsqu'ils effectuent des allers et retours dans un système balistique [9, 68]. Pour être plus précis, lorsque l'électron emprunte les modes résonnants permis par la cavité, constituée par le conducteur balistique, il interfère constructivement entre les allers et retours et voit en conséquence sa transmission à travers le système augmentée. Par contre lorsqu'il n'est pas sur un mode résonnant de la cavité, il interfère destructivement, sa transmission à travers le système diminue. Le système balistique se comporte alors comme une cavité électronique de la même manière qu'une cavité en optique (cavité laser). En conclusion, en faisant varier les modes empruntés par l'électron grâce à un dopage électrostatique (cf figure 5.19), on observe des oscillations de la conductance due aux oscillations du coefficient de transmission.

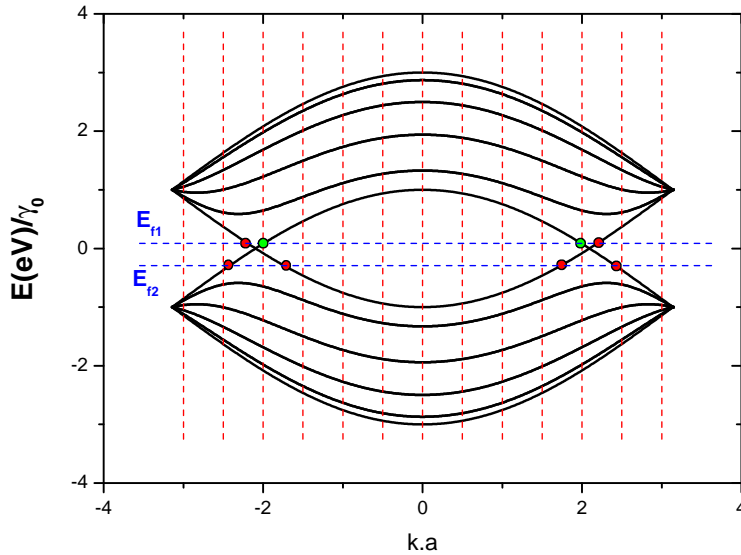


FIG. 5.19 – Condition d'interférences Fabry-Perot. En rouge les modes permis par la cavité, et en bleu deux niveaux de Fermi différents. Pour E_{f1} , un mode de la cavité est autorisé (cercle vert), la transmission est maximale, pour E_{f2} , aucun mode n'est autorisé (cercle rouge), la transmission est minimale.

Pour un système métallique, nous pouvons déterminer aisément la période d'oscillation en fonction de V_g au niveau des bandes métalliques puisqu'il existe une relation linéaire entre ΔE_f et V_g (chapitre 4). Les modes résonnants de cavité sont déterminés par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \Delta k &= \frac{\pi}{L}, & dE &= \frac{\partial E}{\partial k} dk \\ v &= \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \Rightarrow dE = \hbar v dk \\ &\Rightarrow \Delta E = \frac{\hbar v}{2L} \end{aligned} \quad (5.24)$$

Les variations de la tension V_g pour obtenir une période d'oscillation Fabry-Perot

s'obtiennent de la manière suivante (cf chapitre 4) :

$$\begin{aligned}
 \Delta E_f(eV) &= \frac{C_g}{C_{elec}} V_g \\
 C_g &= \frac{\epsilon_{SiO_2} d_t L}{t_{ox}}, \quad \text{et } C_{elec} = \frac{8Le^2}{hv} \\
 \Delta E_f &= \Delta E_{FP} \\
 \Rightarrow V_g &= \Delta E_{FP} \frac{t_{ox}}{d_t} \frac{8e^2}{hv\epsilon_{SiO_2}}
 \end{aligned} \tag{5.25}$$

La détermination de la période Fabry-Perot repose sur l'hypothèse que le tube est métallique. Expérimentalement, nous observons un plateau de conductance pour les tensions de grille positives ce qui pourrait être compatible avec un nanotube métallique. Or pour les tensions de grille négatives, on observe une diminution de la conductance à $V_g = -10V$, lorsque la température décroît. Ceci ressemble à un comportement de type semiconducteur, nous serions alors dans le gap électronique. Nous verrons par la suite qu'il est difficile d'attribuer ce phénomène à un comportement semiconducteur, les courbes de magnétoconductance (présentées ultérieurement) ne vont pas dans ce sens. Cette chute de conductance reste mal comprise à l'heure actuelle. Elle pourrait provenir de défauts localisés en énergie, ce qui a déjà été observé expérimentalement [68].

Evaluons en fonction des caractéristiques du nanotube et de l'épaisseur de l'oxyde t_{ox} la période théorique des oscillations Fabry-Perot. Sachant que la vitesse électronique dans les bandes métalliques est $v \approx 8.10^5 m.s^{-1}$, nous avons pour $L = 200nm$:

$$\Delta E_{FP}(eV) = \frac{hv}{2eL} = 8.3meV \tag{5.26}$$

Le diamètre moyen du nanotube est de $8.5nm$, et l'épaisseur d'oxyde est de l'ordre de $300nm \pm 50nm$. Nous avons au final :

$$V_g = 0.011t_{ox} \Rightarrow 2.75V \leq V_g \leq 3.85 \tag{5.27}$$

La période expérimentale des oscillations correspond à la période minimale théorique. Il est raisonnable de penser que nous sondons des oscillations de type Fabry-Perot dans un nanotube multi-paroi balistique. L'observation de plusieurs périodes parasites n'est pas surprenant. En générale, les interférences Fabry-Perot sont observées sur des monoparois de très bonne qualité [9]. La présence de plusieurs parois ou même de quelques défauts peut perturber les interférences et multiplier les sur-structures [68].

5.3.3 Magnétoconductance en fonction de V_g et T

5.3.3.1 Magnétoconductance à 103K de l'échantillon A

Des mesures de magnétoconductance à 103K ont été effectuées pour des tensions de grilles comprises entre -10V et 10V en configuration de champ magnétique parallèle à l'axe du tube et jusqu'à 55T (figure 5.20 a)).

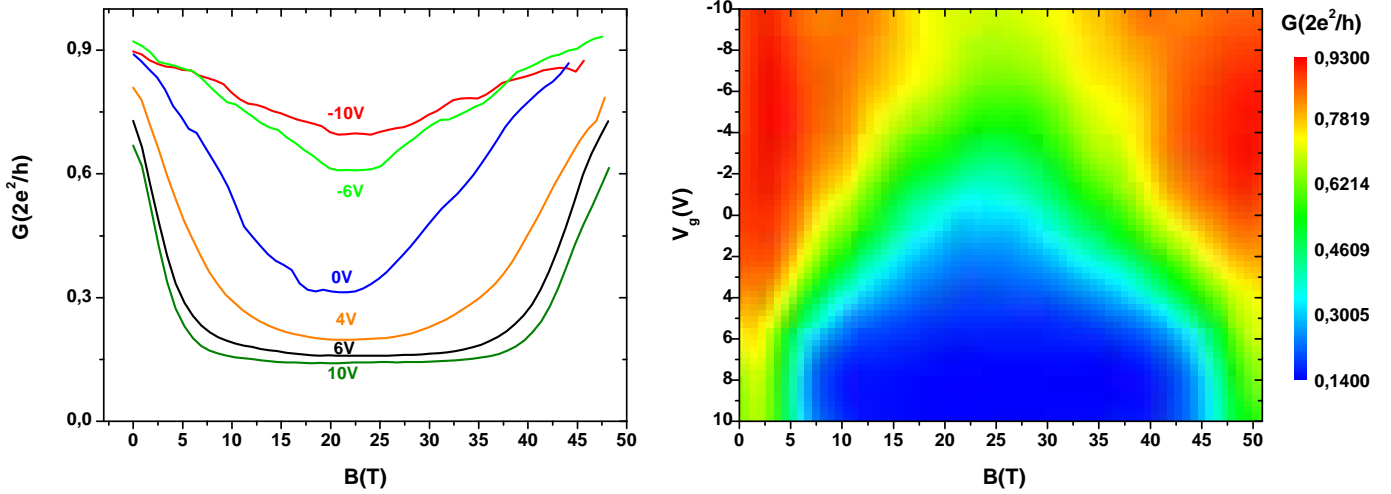


FIG. 5.20 – a) Magnétoconductance de l'échantillon A de l'EPFL pour six tensions de grilles différentes ($V_g = -10V$, $V_g = -6V$, $V_g = 0V$, $V_g = 4V$, $V_g = 6V$ et $V_g = 10V$). b) Représentation bidimensionnelle de la magnétoconductance en fonction de la tension de grille et du champ magnétique, la conductance étant en échelle de couleur.

Nous obtenons une magnétoconductance négative symétrique par rapport à $24.5 \pm 0.5T$ dont l'amplitude est pilotée par la tension de grille. Sous $10V$, nous passons d'un état passant $G(0) = 0,7G_0$ à champ nul à un état "quasi-bloqué" de l'ordre de $0,13G_0$ entre $10T$ et $35T$. Lorsque l'on diminue la tension de grille, l'amplitude de la magnétoconductance diminue également et la variation maximum se produit à des champs plus élevées. Pour des tensions de grille négatives, l'évolution de la magnétoconductance est linéaire jusqu'à $24T$ et n'est plus que de 21% (au lieu d'un facteur 5 de variation sous $V_g = 10V$). La représentation bidimensionnelle (figure 5.20 b)) met en évidence de manière nette le profil de la conductance en fonction de V_g et du champ magnétique.

5.3.3.2 Magnétoconductance de l'échantillon B

Des mesures de magnétoconductance en configuration parallèle jusqu'à $35T$ ont été effectuées sur l'échantillon B en fonction de la température et de la tension de grille. Seules des bobines de $40T$ gros diamètre étaient disponibles au laboratoire pendant cette période de mesure. En configuration parallèle, à tension de grille nulle, nous obtenons de $300K$ à $2K$ une augmentation de la magnétoconductance négative (figure 5.21 a)). Plus précisément, entre $300K$ et $110K$, la conductance décroît jusqu'à $10T$ environ et semble saturer au delà. A partir de $80K$, des modulations apparaissent sous fort champ magnétique. L'amplitude des modulations augmentent à plus basse température.

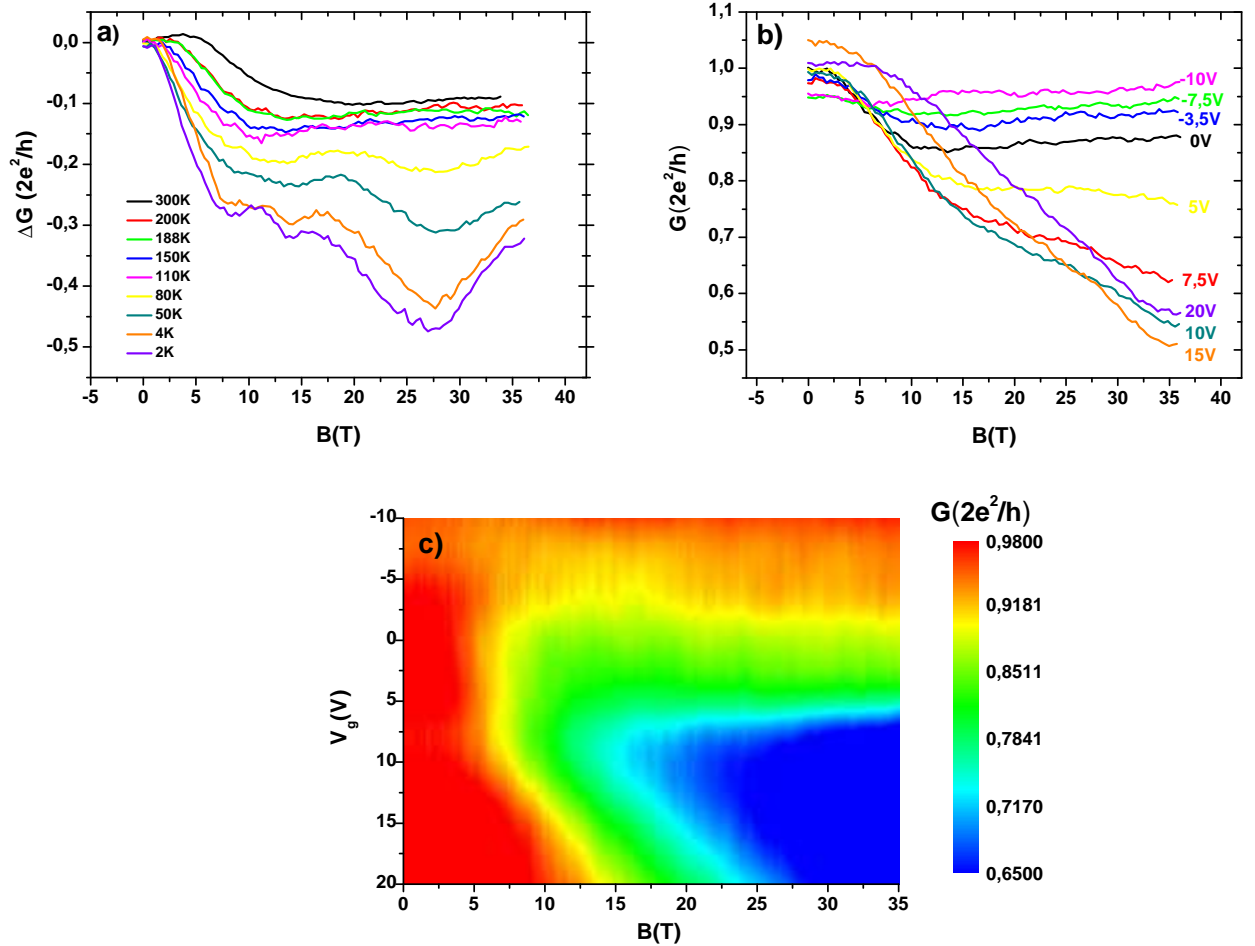


FIG. 5.21 – a) Magnétoconductance de l'échantillon B en fonction de la température. $2K \leq T \leq 300K$
 b) Magnétoconductance de l'échantillon B à 146K en fonction de différentes tensions de grille. c)
 Représentation bidimensionnelle en fonction du champ magnétique et de la tension de grille de la
 magnétoconductance à 146K en configuration parallèle.

Les figures 5.21 b) et c) représentent la magnétoconductance en fonction de la tension de grille à 146K. Sous tension de grille négative, la variation de conductance (toujours négative) est faible et sature au delà de 10T. Pour les tensions de grille très négatives, la conductance est quasiment indépendante du champ magnétique. Sous tension de grille positive, on observe une décroissance quasi-linéaire sous fort champ magnétique. Cette décroissance est maximale autour de 15V de tension de grille, la conductance diminue alors d'un facteur 2 sous 35T. Comme précédemment, la représentation bidimensionnelle

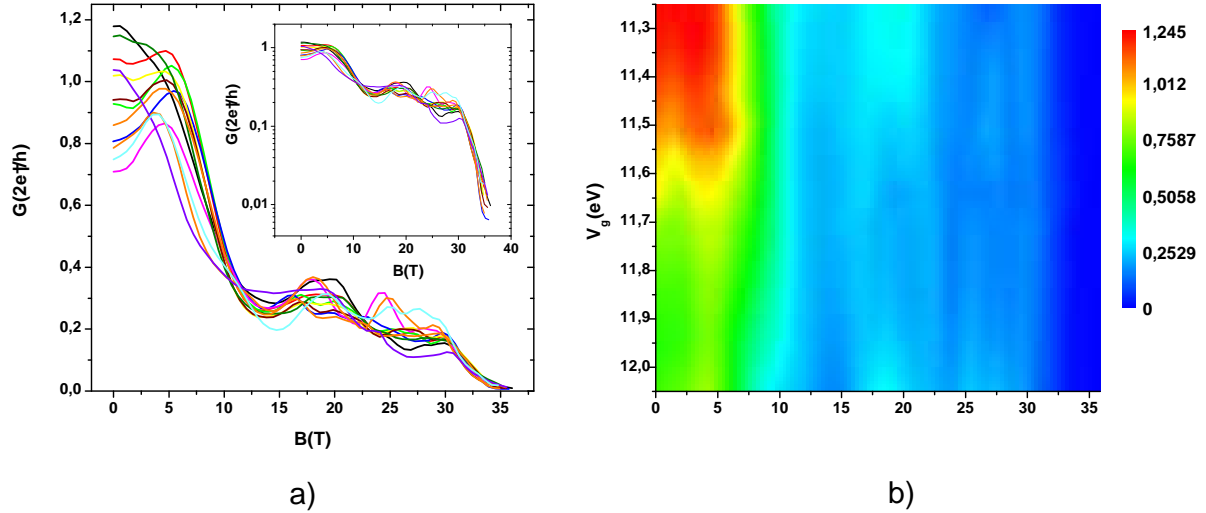


FIG. 5.22 – a) Magnétoconductance de l'échantillon B à 2K en fonction de différentes tensions de grille. En insert, la magnétoconductance en représentation logarithmique. b) Représentation bidimensionnelle de la magnétoconductance en fonction de V_g et B .

met en évidence de manière nette l'évolution de la magnétoconductance en fonction de V_g et B . Nous observons, tout comme l'échantillon A, une magnétoconductance négative dont l'amplitude est pilotée par la tension de grille. A première vue, il semble difficile de comparer directement ces résultats. Il faut cependant retenir que nous n'avons pas la même gamme de champs accessibles pour les deux échantillons, ainsi que la même amplitude de tension de grille (cf figure 5.18).

Nous avons également étudié la magnétoconductance en champ parallèle à plus basse température. Les figures 5.22 a) et b) représentent la magnétoconductance à 2K pour différentes tensions de grille au voisinage d'une résonance (un maximum de conductance en cavité Fabry-Perot pour $V_g = 11V$). Nous mettons en évidence une magnétoconductance colossale à 35T avec une diminution de la conductance de plus de deux ordres de grandeurs. Faute de champ magnétique plus intense, nous ne pouvons pas déterminer la valeur de conductance dans l'état "off". Il est intéressant de constater que la chute de conductance est particulièrement significative au delà de 30T. Pour des champs inférieures, nous observons des modulations de la magnétoconductance dont les intensités et leur positions évoluent de façon reproductible en fonction de la tension de grille. Les maxima sont certainement associés aux états résonnants de la cavité Fabry-Perot dont les énergies dépendent des moments magnétiques orbitaux associés et du potentiel électrostatique. Des profils de conductance en fonction de V_g et du champ magnétique ont également été obtenus sous champ parallèle et perpendiculaire à 4K et

2K pour des tensions de grille positives et négatives. Ces résultats présentent également des structures complexes d'états résonnants qui sont fonction du champ magnétique et de V_g . Comme l'étude de ces modulations n'est à ce jour pas finalisée, je présente dans la suite de ce travail l'analyse de la magnétoconductance dans le régime des hautes températures.

5.3.4 Analyse des résultats de la magnétoconductance sous champ magnétique parallèle et à haute température

Dans ce qui suit, nous allons nous baser principalement sur les résultats de l'échantillon A, dont les champs magnétiques appliqués (55T) permettent une analyse complète. La première chose à considérer est le fait que nous obtenons une magnétoconductance négative symétrique autour de 24T, suggérant une période de 48T. Nous avons vu au chapitre 2 que la théorie prévoit pour un nanotube métallique l'ouverture d'un gap en énergie de manière périodique au point de neutralité de charge, c'est l'effet Aharonov-Bohm de période $\Phi_0 = \frac{h}{e}$. Le passage de l'état métallique à semi-conducteur entraîne alors une forte magnétoconductance négative en régime balistique et quasi-balistique d'amplitude maximale à $\Phi_0/2$ (chapitre 3). Pour un nanotube ayant un diamètre de l'ordre de 9/10nm (estimation faite à l'AFM) nous obtenons une période d'oscillation théorique comprise entre :

$$B_{min}(10nm) = \frac{1317}{5^2} = 52T, \quad B_{max}(9nm) = \frac{1317}{4,5^2} = 65T \quad (5.28)$$

Nous constatons que la courbe expérimentale pourrait correspondre à la première période d'oscillations de l'effet Aharonov-Bohm dans un nanotube multiparois. Plus exactement, nous sondons directement l'effet Aharonov-Bohm sur la paroi externe métallique du MWCNT. Nous écartons l'hypothèse d'un nanotube semi-conducteur. En effet selon ce scénario, nous devrions observer une fermeture du gap électronique en $\Phi_0/3$ et $2\Phi_0/3$, donc une magnétoconductance positive, ce qui n'est pas le cas expérimentalement.

5.3.4.1 Régime balistique à température nulle

Afin de comprendre quantitativement nos résultats expérimentaux, nous allons décrire le comportement sous champ magnétique d'un nanotube métallique en régime balistique à température nulle. Pour un nanotube de 10nm nous ouvrons un gap en énergie sous champ magnétique de la manière suivante (chapitre 2) :

$$E_g = \begin{cases} 3\Delta_0 \frac{\Phi}{\Phi_0} & si \quad 0 \leq \Phi \leq \frac{\Phi_0}{2} \\ 3\Delta_0 \left| 1 - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right| & si \quad \frac{\Phi_0}{2} \leq \Phi \leq \Phi_0 \end{cases} \quad (5.29)$$

Le gap maximum à la demi période étant alors égale à :

$$\Delta_g = \frac{3}{2}\Delta_0 = \frac{3}{2} \frac{2\gamma_0 a_{c-c}}{d_t} = 125mev \text{ pour } d_t=10nm. \quad (5.30)$$

De plus les SvH évolue sous champ magnétique de la manière suivante (figure 5.23) :

$$E_i^\pm = \gamma_0 \sin\left(\frac{\pi}{n}\left(1 \pm \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\right) \quad (5.31)$$

E_i : la i^{me} singularité. \pm dénote le dédoublement de la SvH sous champ magnétique (cf chapitre 2).

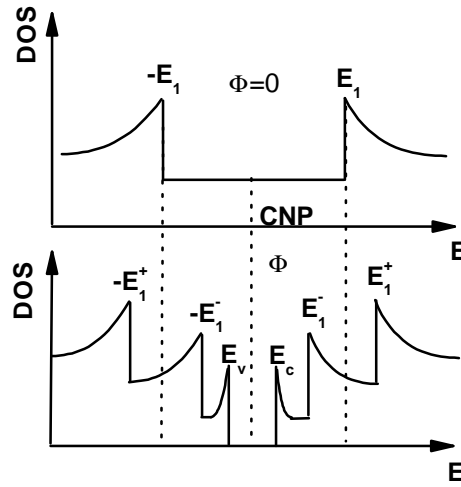


FIG. 5.23 – Evolution de la densité d'état sous champ magnétique. Les singularité de van Hise sont dédoublées et notées par E_i^\pm

Nous allons considérer dans un premier temps un régime de bandes plates. Lorsque nous injectons des électrons dans le nanotube grâce à une grille électrostatique (chapitre 4), les bandes de conduction (E_c) et de valence (E_v) du nanotube dans l'état semiconducteur, sont décalées par rapport au niveau de Fermi comme expliquer sur la figure 5.24).

Comme nous l'avons vu au chapitre 1 et 3, en régime balistique la conductance ne dépend que du nombre de canaux de conduction dans le système. Dans l'état métallique et au niveau des bandes métalliques, la conductance est égale à $2G_0$.

La figure 5.25 montre l'évolution de la magnétoconductance en régime balistique et en régime de bandes plates à $T = 0$. Au point de neutralité de charge, lors de l'ouverture du gap sous champ la conductance passe à zéro puisque dans le gap il n'y a pas d'états électroniques disponibles pour le transport. Lors de l'application d'une tension de grille, nous décalons les bandes de conduction et de valence comme expliqué sur la figure 5.24. Lors de l'ouverture du gap, tant que la bande de conduction pour un dopage en électron ou la bande de valence pour un dopage en trou ne passe pas au dessus du niveau de

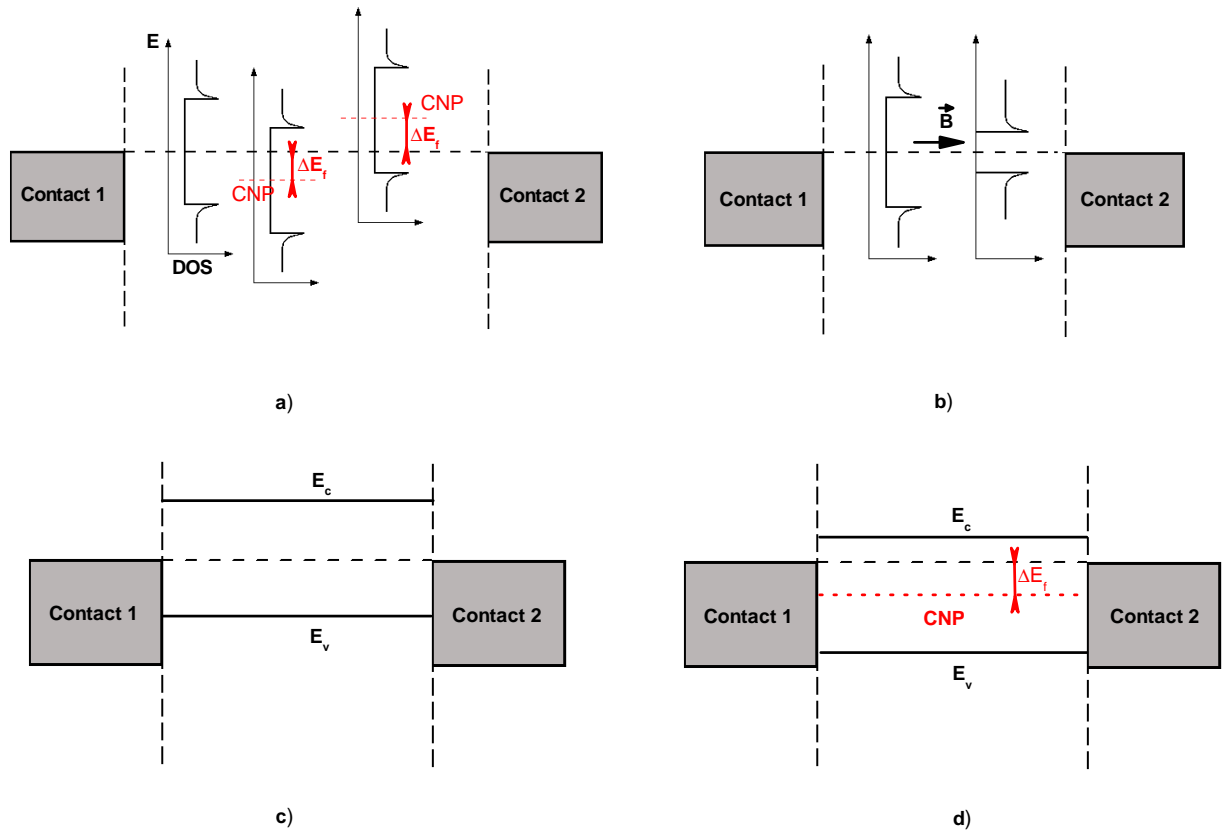


FIG. 5.24 – Evolution des bandes sous l'application d'une tension de grille. a) A champ magnétique nulle, une tension de grille décale les bandes par rapport au point de neutralité de charge. b) L'application du champ magnétique ouvre le gap en énergie, une bande de conduction (E_c) et de valence apparaissent (E_v). c) et d) Une tension de grille décale simplement les bandes de conduction et de valence, c'est le régime de bandes plates.

Fermi, la conductance reste égale à $2G_0$. Une fois que l'une des deux bandes franchit le niveau de Fermi, de nouveau, aucun état n'est disponible pour la conduction (on est dans le gap), la conductance chute brusquement à zéro (figure 5.25 b)). On obtient en fonction de la tension de grille (du décalage du niveau de Fermi) une courbe de magnétoconductance en "marche" d'escalier avec un état haut à $2G_0$ et un état bas à 0. La figure 5.25 c) met en évidence l'évolution de la magnétoconductance en fonction de différents décalages du niveau de Fermi. Une remarque est à faire, dans le cas d'un tube intrinsèque la magnétoconductance est symétrique par rapport à ΔE_f . Les courbes théoriques nous montrent que plus on s'éloigne du point de neutralité de charge, moins on est sensible à l'ouverture du gap en énergie.

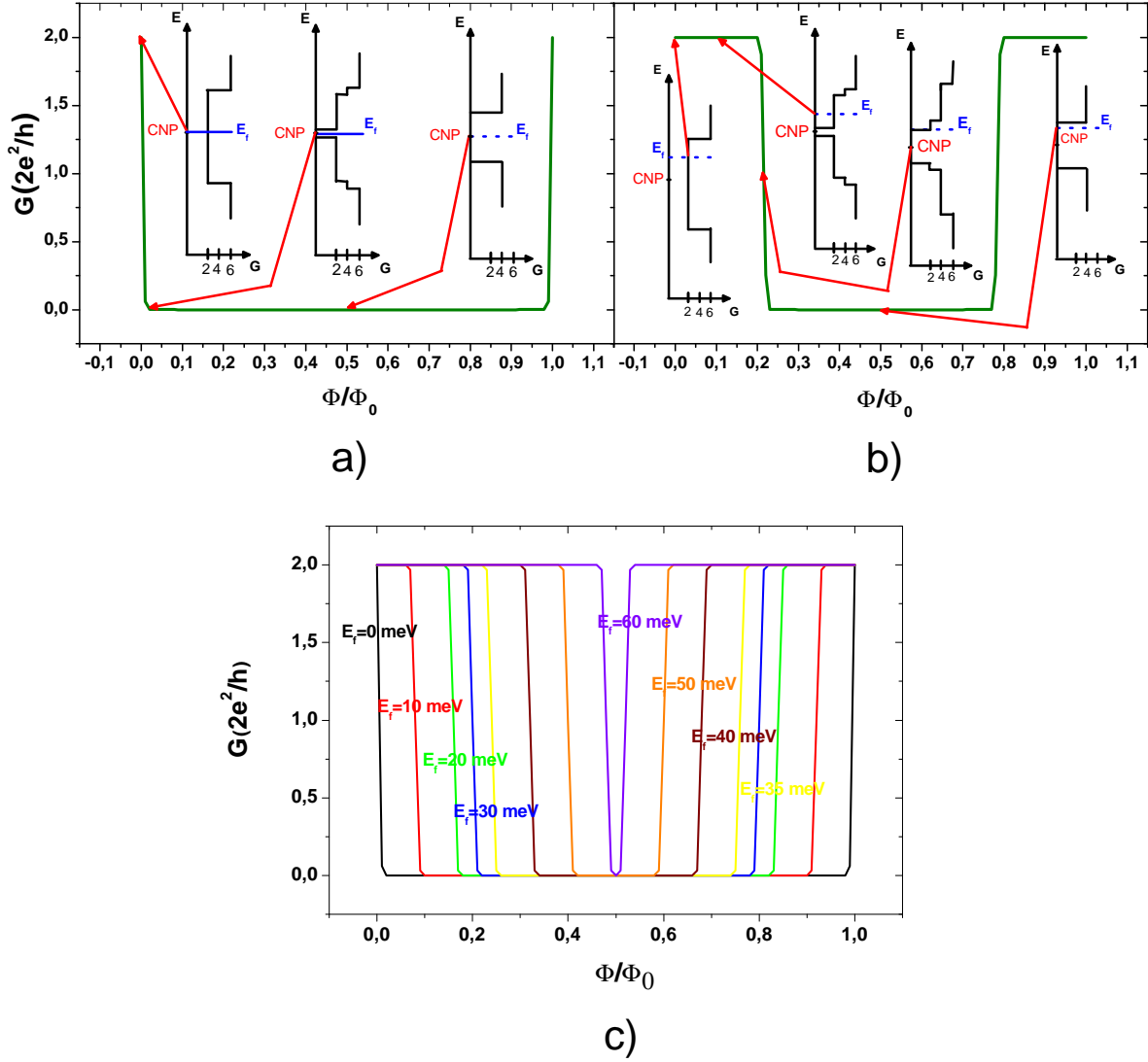


FIG. 5.25 – Evolution de la magnétoconductance en régime balistique à température nulle en fonction de la position du niveau de Fermi. a) Magnétoconductance au point de neutralité de charge. En insert est représentée la conductance en régime balistique en fonction de l'énergie pour différents champs magnétiques. Au point de neutralité de charge, dès l'ouverture du gap, la conductance devient nulle. b) Magnétoconductance pour un niveau de Fermi décalé par rapport au point de neutralité de charge. En insert est représentée la conductance en régime balistique en fonction de l'énergie pour différents champs magnétiques. Il faut que la bande de conduction ou de valence franchisse le niveau de Fermi pour que la conductance devienne nulle. c) Evolution de la magnétoconductance en régime balistique à température nulle en fonction de la position du niveau de Fermi.

5.3.4.2 Régime balistique en température

Pour pouvoir comparer les simulations à nos données expérimentales, nous devons introduire la température. D'après la formulation de Landauer-Büttiker (chapitre 1), nous pouvons écrire en régime balistique :

$$I = I^+ - I^- = e \int f(E - \mu_1) D(E) v(E) dE - e \int f(E - \mu_2) D(E) v(E) dE$$

avec $f(E) = \frac{1}{1 + \exp(\frac{E}{k_b T})}$: la distribution de Fermi-Dirac,

$D(E)$: la densité d'état à 1D (cf chapitre 1) et $v(E)$: la vitesse des électrons.

$$\text{à 1D} \Rightarrow I = \frac{2eN}{h} \int f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2) dE$$

A basse tension de polarisation $\mu_1 - \mu_2 = eV$, nous pouvons développer la distribution de Fermi-Dirac au premier ordre de la manière suivante :

$$\begin{aligned} f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2) &= f(E - \mu_1) - f(E - \mu_2 + \mu_1 - \mu_1) = f(E - \mu_1) - f(E - \mu_1 + eV) \\ df &= f(E - \mu_1) - f(E - \mu_1 + eV) \approx -eV \frac{\partial f}{\partial E}(E - \mu_1) \end{aligned} \quad (5.32)$$

Le courant s'écrit ainsi :

$$I = -\frac{2e^2 NV}{h} \int \frac{\partial f}{\partial E}(E - \mu_1) dE \quad (5.33)$$

Prenons comme référence en énergie le point de neutralité de charge. Sous champ magnétique, la densité d'état devenant nulle dans le gap, nous avons l'expression suivante de la conductance (figure 5.23) :

$$\begin{aligned} I &= \dots - 6 \times \frac{2e^2 V}{h} \int_{-E_2^-(\Phi)}^{-E_1^+(\Phi)} \frac{\partial f}{\partial E}(E - \mu_1) dE - 4 \times \frac{2e^2 V}{h} \int_{-E_1^+(\Phi)}^{-E_1^-(\Phi)} \frac{\partial f}{\partial E}(E - \mu_1) dE \\ &\quad - 2 \times \frac{2e^2 V}{h} \int_{-E_1^-(\Phi)}^{-E_g/2(\Phi)} \frac{\partial f}{\partial E}(E - \mu_1) dE - 2 \times \frac{2e^2 V}{h} \int_{E_g/2(\Phi)}^{E_1^-(\Phi)} \frac{\partial f}{\partial E}(E - \mu_1) dE \\ &\quad - 4 \times \frac{2e^2 V}{h} \int_{E_1^-(\Phi)}^{E_1^+(\Phi)} \frac{\partial f}{\partial E}(E - \mu_1) dE - 6 \times \frac{2e^2 V}{h} \int_{E_1^+(\Phi)}^{E_2^-(\Phi)} \frac{\partial f}{\partial E}(E - \mu_1) dE - \dots \end{aligned} \quad (5.34)$$

$$\begin{aligned}
G(\Phi, \mu_1) &= \frac{I}{eV} = \dots 6 \times \frac{2e^2}{h} \{f(-E_2^-(\Phi) - \mu_1) - f(-E_1^+(\Phi) - \mu_1)\} \\
&+ 4 \times \frac{2e^2}{h} \{f(-E_1^+(\Phi) - \mu_1) - f(-E_1^-(\Phi) - \mu_1)\} \\
&+ 2 \times \frac{2e^2}{h} \{f(-E_1^-(\Phi) - \mu_1) - f(-E_g/2(\Phi) - \mu_1)\} \\
&+ 2 \times \frac{2e^2}{h} \{f(E_g/2(\Phi) - \mu_1) - f(E_1^-(\Phi) - \mu_1)\} \\
&+ 4 \times \frac{2e^2}{h} \{f(E_1^-(\Phi) - \mu_1) - f(E_1^+(\Phi) - \mu_1)\} \\
&+ 6 \times \frac{2e^2}{h} \{f(E_1^+(\Phi) - \mu_1) - f(E_2^-(\Phi) - \mu_1)\} + \dots \quad (5.35)
\end{aligned}$$

Remarque : les pointillés signifient que nous sommes sur toutes les bandes.

Dans un régime balistique de bandes plates, l'introduction de la température se fait de manière simple, il suffit de multiplier la conductance balistique à température nulle par la distribution en énergie des électrons. Comme nous pouvons nous y attendre, la température va lisser les variations abruptes. Elle permet aux électrons comme aux trous de franchir le gap en énergie ouvert sous champ magnétique par thermo-activation (figure 5.26).

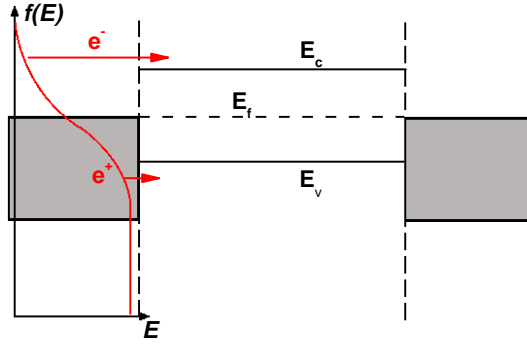


FIG. 5.26 – Influence de la température sur l'ouverture du gap sous champ magnétique.

La figure 5.27 met en évidence la magnétoconductance en fonction de différents ΔE_f et de la température pour un nanotube de 10nm de diamètre. Nous remarquons que plus on s'écarte du point de neutralité de charge, plus la magnétoconductance à $\Phi_0/2$ diminue. En effet, la bande de conduction (la bande de valence) pour un décalage positif (négatif) du niveau de Fermi se rapproche de ce dernier, le gap effectif que les électrons (les trous) doivent franchir diminue, en conséquence l'activation thermique des électrons (des trous) est plus efficace et la conductance augmente.

Comparons ces simulations à nos données expérimentales. En premier lieu, nous constatons que pour 10V de tension de grille, la magnétoconductance expérimentale devient quasiment

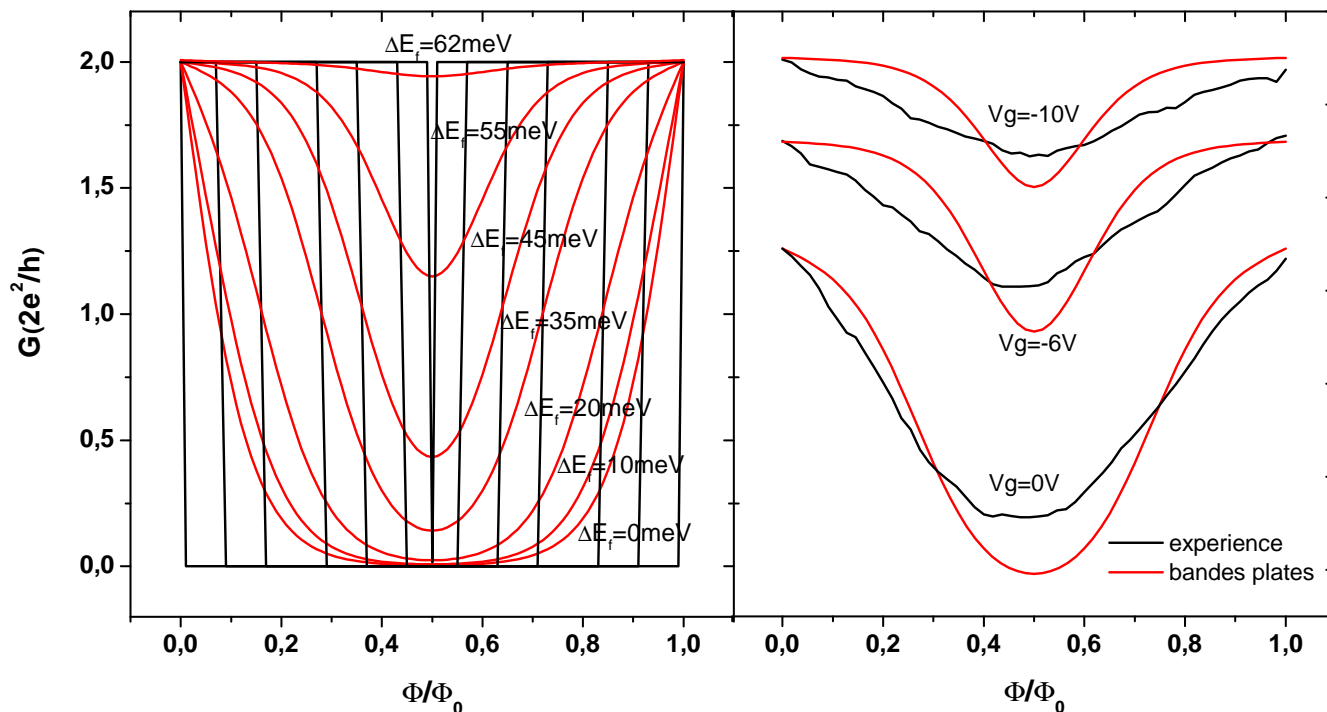


FIG. 5.27 – Graphique de gauche : Evolution de la magnétoconductance pour un nanotube de 10nm à 100K en fonction de différentes tensions de grille. En noir la magnétoconductance à 0K et en rouge à 100K. Graphique de droite : comparaison entre le modèle de bandes plates (courbe rouge) et l'expérience (courbe noir) pour les tensions de grilles $V_g = -10V$, $-6V$ et $0V$.

nulle à $\Phi_0/2$ et son amplitude diminue lorsque la tension de grille diminue (figure 5.27 b)). En théorie, la magnétoconductance est maximale au point de neutralité de charge. Ceci semblerait montrer que le point de neutralité de charge expérimentale se situerait aux alentours des $10V$. Le nanotube serait alors intrinsèquement dopé en trou à tension de grille nulle, le dopage pouvant provenir des contacts. En faisant cette hypothèse, nous constatons que les simulations mettent bien en évidence le comportement de la magnétoconductance à $\Phi_0/2$ en fonction de la tension de grille. Lorsqu'on s'écarte du point de neutralité de charge en augmentant le décalage du niveau de Fermi, ce qui correspond à une diminution de V_g , la variation de magnétoconductance diminue comme expliquée précédemment. Par contre, comme le montre les ajustements théoriques entre l'expérience et l'équation 5.35 (figure 5.27), l'évolution de la magnétoconductance entre $\Phi = 0$ et $\Phi = \Phi_0/2$ n'est pas reproduite. Tandis qu'expérimentalement l'évolution de la magnétoconductance est plutôt linéaire pour des tensions de grille négatives, c'est à dire lorsque que nous sommes loin du point de neutralité de charge, la théorie met en évidence une évolution de type exponentielle due à la distribution de Fermi-Dirac. Plus on est loin du point de neutralité de charge, plus l'effet du champ magnétique se fait sentir tard en champ. En conclusion, le modèle décrit précédemment met en évidence plusieurs points importants. Tout d'abord, la prise en compte d'un nanotube métallique dont le diamètre est égale à celui de la paroi externe du nanotube multi-paroi semble décrire l'ouverture de la magnétoconductance en

fonction de la tension de grille et en fonction de la température. Ensuite, il semblerait que le tube soit dopé en trou, le point de neutralité de charge serait situé à $10V$. D'un autre côté, la simplicité du modèle ne permet pas de modéliser correctement l'évolution de la magnétoconductance entre $\Phi = 0$ et $\Phi = \Phi_0/2$. Le point le plus critiquable est la prise en compte d'un régime de bandes plates. En effet, un semiconducteur en contact avec un métal (les électrodes) présentent normalement des barrières Schottky à l'interface [89, 88]. Ces dernières provenant du fait que la bande de conduction et la bande de valence sont fixes par rapport au niveau de Fermi du métal au niveau de l'interface.

5.3.4.3 Modélisation des barrières Schottky à l'interface métal/nanotube

Les barrières Schottky qui apparaissent à l'interface vont limiter l'injection des électrons au sein du système. En effet, les e^- et les trous doivent les franchir soit grâce à l'activation thermique, on parle d'émission thermo-ionique, soit par effet tunnel, ou encore par une combinaison des deux effets appelée effet tunnel thermo-activé. Dans le cas d'un nanotube intrinsèquement neutre les barrières Schottky apparaissent lors de l'application d'une tension de grille laquelle dope le nanotube en électron ou en trou. On observe alors une courbure des bandes de conduction et de valence. Loin des contacts, les bandes sont plates et le nanotube est dopé. A l'interface, la position des bandes de conduction et de valence étant fixée par rapport au niveau de Fermi du métal, des barrières Schottky apparaissent sur une profondeur donnée dans le tube. La profondeur de pénétration des barrières dépend alors de la capacité d'écrantage électrostatique du système. Plus le système est capable d'écranter un potentiel électrostatique moins les barrières sont profondes [89], c'est une des raisons pour lesquels les contacts métal/métal ne présentent pas de barrières, ou si elles existent, elles sont complètement négligeables car très fines.

Les figure 5.28 a) et b) mettent en évidence l'apparition des barrières Schottky lors de l'application d'une tension de grille sur le nanotube. Il est ainsi aisé de constater comment le transport va être modulé par les barrières. Elles vont limiter l'injection des électrons à l'interface (figure 5.28 c)). La figure 5.28 d) donne les paramètres typiques des barrières au contact, notamment l'évolution de la hauteur de ces dernières avec la tension de grille, et donc avec le décalage du niveau de Fermi ΔE_f .

Afin de déterminer le coefficient de transmission tunnel des barrières, plusieurs modèles ont été utilisés. En première approximation, nous avons modélisé la barrière au contact par une barrière de profil triangulaire de profondeur L . Nous utilisons alors l'approximation Wentzel-Kramers-Brillouin (WKB) afin de déterminer de manière approchée le coefficient de transmission de la barrière. Il s'exprime comme suit :

$$T(E) = \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m^*(U(x) - E)}{\hbar^2}}\right) \quad (5.36)$$

avec $U(x)$: l'énergie potentielle ou encore le "profil" de la barrière, x_1 et x_2 : les point d'entrée et de sortie de la fonction d'onde à l'énergie E dans la barrière (figure C.1).

Dans le cas d'un profil triangulaire, l'approximation WKB donne une formule analytique simple du coefficient de transmission (cf annexe C) :

$$U(x) = -\frac{\Delta E_f}{L}x + \frac{E_g}{2} + \Delta E_f \quad (5.37)$$

avec x : la pénétration de la barrière dans le nanotube

$$T(E) = \exp\left(-\frac{8\pi L\sqrt{2m^*}}{3\hbar\Delta E_f} \left(\frac{E_g}{2} + \Delta E_f - E\right)^{3/2}\right) \quad (5.38)$$

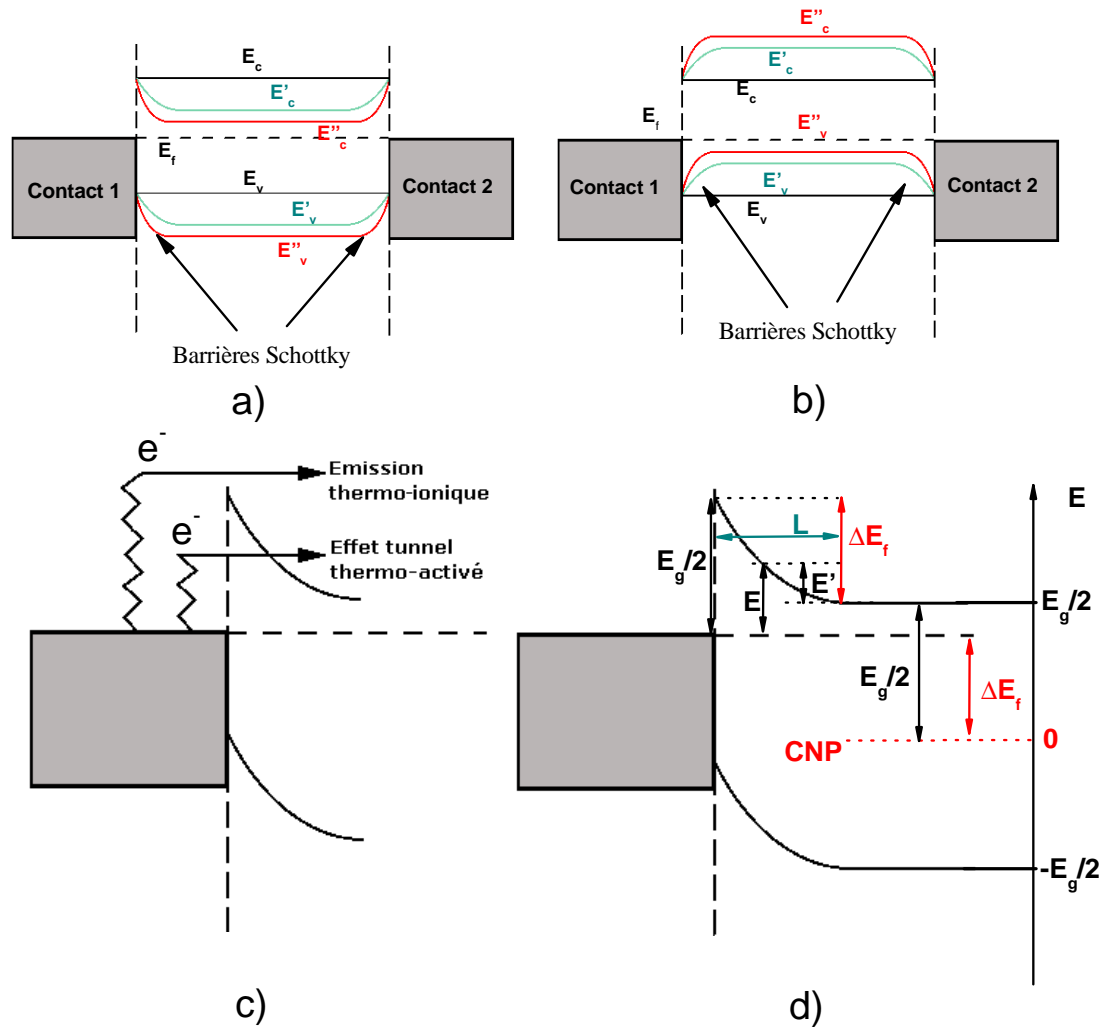


FIG. 5.28 – Apparition des Barrières Schottky à l'interface sous l'application d'une tension de grille. a) Application d'une tension de grille positive, le nanotube est dopé en électron, au milieu du système la bande de conduction se rapproche du niveau de Fermi. b) Application d'une tension de grille négative, le nanotube est dopé en trou, au milieu du système la bande de valence se rapproche du niveau de Fermi. c) Les particules passent la barrière soit par effet tunnel thermo-activé soit au dessus de la barrière par émission thermo-ionique. d) Paramètres des barrières Schottky à l'interface. L'origine des énergies est prise au point de neutralité de charge du nanotube. La bande de conduction se trouve alors à $E_g/2$ et la bandes de valence à $-E_g/2$. La hauteur de barrières est égale à ΔE_f .

Nous avons aussi étudié des profils de barrières plus "creusés" que la barrière triangulaire. Il s'agit de rendre compte de manière plus réaliste de la courbure de bandes à l'interface [89, 88, 103]. Pour être rigoureux, il aurait fallu effectuer un calcul auto-consistant entre l'équation

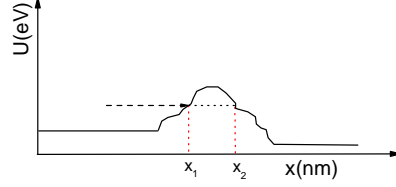


FIG. 5.29 – Détermination du coefficient de transmission d'une marche de potentiel quelconque dans l'approximation WKB. x_1 : le point d'entrée de l'électron dans la marche de potentiel et x_2 : le point de sortie.

de Poisson et l'équation de Schrodinger pour déterminer de manière exact le profil de barrière, ou plus exactement la répartition électronique spatiale. Ces moyens de calculs étant longs et complexes, nous avons utilisés les résultats de plusieurs travaux théoriques [103], montrant que les barrières peuvent être modélisés par des lois polynomiales ou logarithmiques :

Profil polynomial

$$U(x) = (-1)^n \frac{\Delta E_f}{L^n} (x - L)^n + \frac{E_g}{2} \quad (5.39)$$

Profil logarithmique

$$U(x) = -\frac{\Delta E_f \ln(L+x_0) \ln(x_0)}{(\ln(x_0) - \ln(L+x_0)) \ln(x+x_0)} + \frac{\Delta E_f \ln(L+x_0)}{\ln(x_0) - \ln(L+x_0)} + \frac{E_g}{2} + \Delta E_f \quad (5.40)$$

avec n : entier positif.

avec x_0 : un paramètre ajustable.

Pour un profil non triangulaire, le coefficient de transmission est évalué numériquement. La figure 5.30 met en évidence la forme des profils de barrières modélisés. Une remarque est à faire au sujet du profil logarithmique. Il apparaît deux types de pentes, une pente "douce", pilotée par L et une pente beaucoup plus abrupte à l'interface, elle est pilotée par x_0 .

Une fois les expressions des coefficients de transmission des barrières connues, il faut déterminer l'évolution générale du coefficient de transmission des barrières en fonction de l'énergie au sein du système. Nous devons considérer séparément le cas où ΔE_f est positif ou nul. Évidemment le problème est symétrique en fonction que ΔE_f soit positif ou négatif. Lorsque ΔE_f est nul, pour un tube intrinsèque, il n'y a pas de courbures de bandes, le gap en énergie s'ouvre de part et d'autre du point de neutralité de charge dans un régime de bandes plates. La transmission est alors nulle dans le gap (entre $-E_g/2$ et $E_g/2$) et égale à l'unité au delà de $E_g/2$ et $-E_g/2$. Pour un ΔE_f positif, la courbure de bande est telle qu'à l'interface la bande de conduction est située à $E_g/2 + \Delta E_f$ et loin de l'interface dans la zone de bandes plates, la bande de conduction est située à $E_g/2$, le tube est alors dopé en électrons. A l'interface, les bandes se courbent ainsi vers le bas (cf figure 5.28 a)). Dans ce cas, tandis que les électrons doivent franchir la barrière à l'interface pour passer dans le système, les trous n'ont aucune barrière à franchir. La transmission pour les trous est donc l'unité. En conclusion pour un ΔE_f positif (cf figure 5.31), la transmission est l'unité en dessous de l'énergie $-E_g/2$, nulle entre $-E_g/2$ et $E_g/2$, égale au coefficient de transmission de la barrière entre $E_g/2$ et $E_g/2 + \Delta E_f$ et égale à l'unité au dessus de $E_g/2 + \Delta E_f$. La figure 5.31 explicite la dépendance de T en fonction de l'énergie.

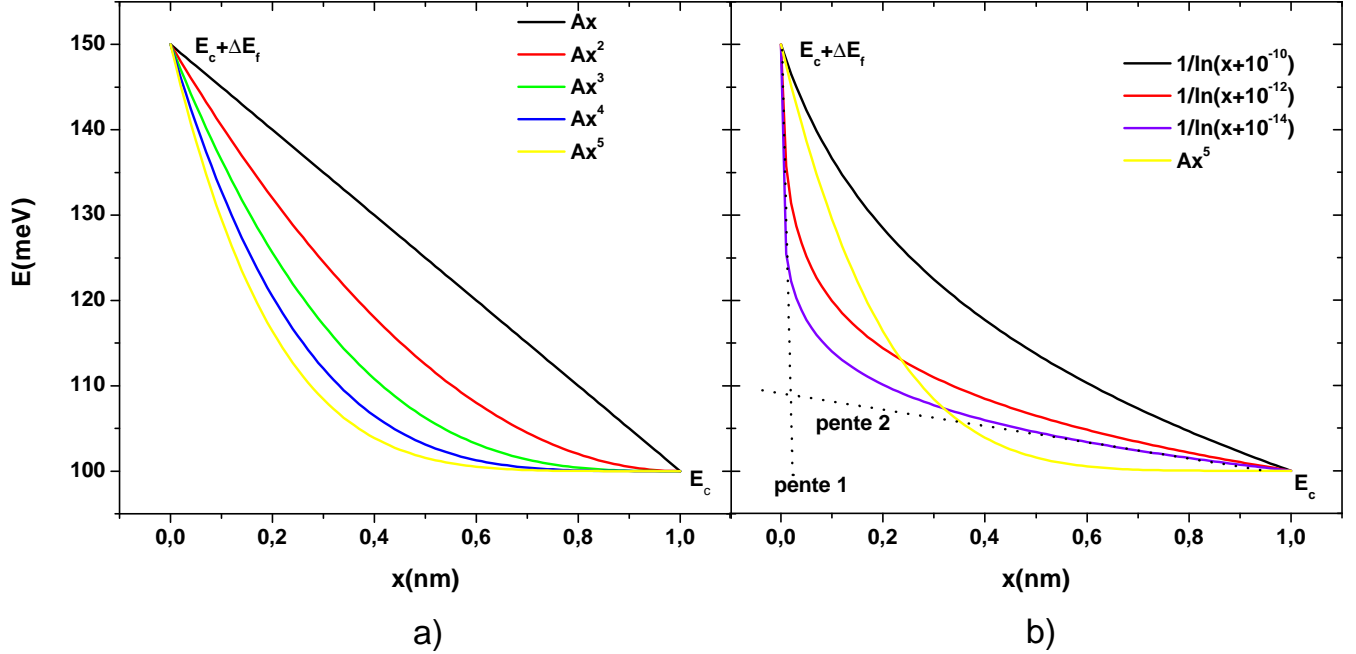


FIG. 5.30 – Différentes formes de profils de barrières. a) Profil triangulaire (Ax), profil polynômial (Ax^n , n allant de 2 à 5). La barrière a pour hauteur $E_f + \Delta E_f$ au contact ($x=0$) et s'étend sur 1nm avant d'atteindre le régime de bande plate. b) Comparaison des profils logarithmiques ($\frac{1}{\ln(x+x_0)}$ avec x_0 allant de 10^{-10} à 10^{-14} et du profil Ax^5 . Le profil logarithmique présente deux pentes (1 et 2). La pente 1 à l'interface est beaucoup plus abrupte que la pente 2.

5.3.4.4 Modélisation de la conductance avec les barrières Schottky en fonction de la température et de la tension de grille

Une fois déterminée l'expression des coefficients de transmission T des barrières, nous pouvons calculer la conductance totale du système. On considère que la transmission totale est seulement pilotée par les barrières Schottky aux interfaces. Le nanotube est considéré comme balistique. La transmission du système (T_{tot}) s'exprime alors de la manière suivante (cf chapitre 1) en régime incohérent :

$$\frac{1 - T_{tot}}{T_{tot}} = \frac{2(1 - T)}{T} \Rightarrow T_{tot} = \frac{T}{2 - T} \quad (5.41)$$

Calculons la conductance du système en fonction de la température. D'après Landauer-Büttiker (chapitre 1), l'équation (5.32), l'expression de $T(E)$ en fonction de l'énergie et sachant que la courbure de bande s'applique aussi bien aux bas de bandes E_c et E_v qu'aux autres bandes de conduction E_i^\pm , nous avons :

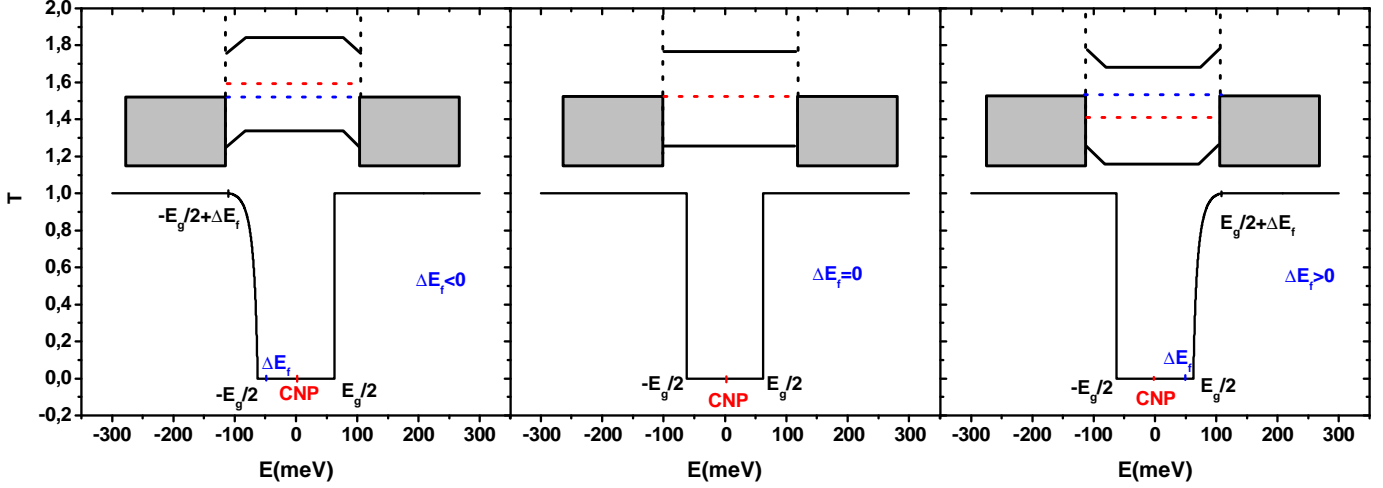


FIG. 5.31 – Coefficient de transmission en fonction de l'énergie et de ΔE_f pour un gap en énergie ouvert sous champ magnétique de 125meV (gap maximum à $\Phi_0/2$ pour $d=10\text{nm}$).

$$G = -\frac{2e^2 N}{h} \int T_{tot}(E) \frac{\partial f(E - \mu_1)}{\partial E} dE \quad (5.42)$$

$$\begin{aligned} G(\phi, \pm \Delta E_f) &= \dots 6 \times \frac{2e^2}{h} \{f(-E_2^-(\Phi)) - f(-E_1^+(\Phi))\} + 4 \times \frac{2e^2}{h} \{f(-E_1^+(\Phi)) - f(-E_1^-(\Phi))\} \\ &+ 2 \times \frac{2e^2}{h} \{\pm f(\mp E_1^-(\Phi)) \mp f(\mp E_g/2(\Phi) \mp \Delta E_f)\} \\ &+ 2 \times \frac{2e^2}{h} \int_{\mp E_g/2(\Phi)}^{\pm E_g/2(\Phi) \pm \Delta E_f} T_{tot}(E) \frac{\partial f(E \mp \Delta E_f)}{\partial E} dE \\ &+ 2 \times \frac{2e^2}{h} \{\pm f(\pm E_g/2(\Phi)) \mp f(\pm E_1^-(\Phi))\} \\ &+ 4 \times \frac{2e^2}{h} \{f(E_1^-(\Phi)) - f(E_1^+(\Phi))\} + 6 \times \frac{2e^2}{h} \{f(E_1^+(\Phi)) - f(E_2^-(\Phi))\} \end{aligned} \quad (5.43)$$

Pour déterminer l'évolution de la conductance sous champ, il faut prendre en compte à la fois l'évolution des bandes de conduction et de valence sous champ ainsi que l'évolution de la masse effective. L'expression de la masse effective en bas des premières bandes se déduit de l'équation (2.19) du chapitre 2. On obtient (annexe C) :

Evolution pour $0 \leq \frac{\Phi}{\Phi_0} \leq \frac{1}{2}$

$$m^* = \frac{2\hbar^2}{\gamma_0 a^2} \frac{2\pi}{3n} \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (5.44)$$

Evolution pour $\frac{1}{2} < \frac{\Phi}{\Phi_0} \leq 1$

$$m^* = \frac{2\hbar^2}{\gamma_0 a^2} \frac{2\pi}{3n} \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_0}\right)^{-1} \quad (5.45)$$

Grâce aux équations précédentes nous pouvons complètement déterminer la conductance sous champ magnétique, en fonction de la température, de la position du niveau de Fermi et des caractéristiques du nanotube. Etudions l'effet des différents profils de barrières sur la magnétoconductance et comparons-le au modèle de bandes plates.

Prenons le cas du profil de barrières triangulaires. On fait varier ΔE_f de 0 à 55meV et la taille de barrière de 0.01nm à 1nm (figure 5.32 a)). Lorsque L augmente, la magnétoconductance pour un ΔE_f donné s'ouvre davantage sous champ. L'amplitude des courbes augmente par rapport au modèle de bandes plates. Lorsque ΔE_f augmente (figure 5.32 a) et b)), l'effet du champ magnétique se fait sentir de plus en plus tôt par rapport au régime de bandes plates. Ceci s'explique de la manière suivante :

-Pour un ΔE_f donné, dès l'application du champ magnétique, une barrière se crée à l'interface, le courant se trouve immédiatement limité par les barrières contrairement au régime de bandes plates où il faut attendre que la bande de conduction (modifiée par le champ) se rapproche du niveau de Fermi pour sentir l'effet du champ magnétique (figure 5.32 a)). L'ouverture de la magnétoconductance est ainsi plus rapide et plus prononcée.

Notons également que pour diminuer l'amplitude à $\Phi_0/2$ des courbes de magnétoconductance dans le modèle avec barrière, il faut s'écarter davantage du point de neutralité de charge par rapport au modèle de bandes plates (figure 5.32 b)). La hauteur de barrière est alors plus grande, mais aussi surtout plus fine à l'interface, ainsi l'amplitude de la magnétoconductance diminue.

La figure 5.33 met en évidence l'effet des différents profils de barrières sur l'évolution de la magnétoconductance. Si on compare les profils polynômiaux entre eux, on constate que plus la barrière est creusée ($n=1$ à $n=5$), plus la magnétoconductance voit son amplitude diminuer pour une longueur de barrière donnée et un ΔE_f fixé. Ceci s'explique tout simplement par le fait que plus la barrière est creusée plus les électrons ont de facilité à passer par effet tunnel. Intéressons-nous de plus près au profil logarithmique. Deux paramètres décrivent la forme de barrière (paragraphe précédent, figure 5.30 b)), la taille de barrière L commune aux autres profils et le paramètre x_0 contrôlant la pente proche de l'interface. Lorsque L est fixé, la barrière logarithmique est quasi-équivalente à la barrière polynomiale pour $n=5$ et $x_0=0.1$ nm (figure 5.33 b), courbes bleu et jaune). Lorsque x_0 augmente (figure 5.33 b), courbes noire et verte) l'amplitude de la magnétoconductance augmente, mais surtout l'effet du champ magnétique se fait sentir plus tôt. A x_0 fixé, lorsque L augmente (figure 5.33 b), courbes rouge et noir et courbes bleu et violet), l'amplitude augmente et l'effet du champ se fait sentir plus tôt.

Ces simulations nous montrent que l'introduction des barrières aux interfaces permet tout comme le modèle de bandes plates d'expliquer l'amplitude de la magnétoconductance expérimentale à $\Phi_0/2$ en fonction de V_g en considérant que le point de neutralité de charge se situe à 10V. Lorsque ΔE_f augmente, la magnétoconductance à $\Phi_0/2$ diminue. Le point nouveau et remarquable est que l'introduction de barrières permet aussi de décrire de façon plus probante l'évolution des courbes de magnétoconductance entre 0 et $\Phi_0/2$ (figure 5.32 d)). Elles font apparaître l'effet du champ magnétique plus tôt que dans le régime de bandes plates. Pour des

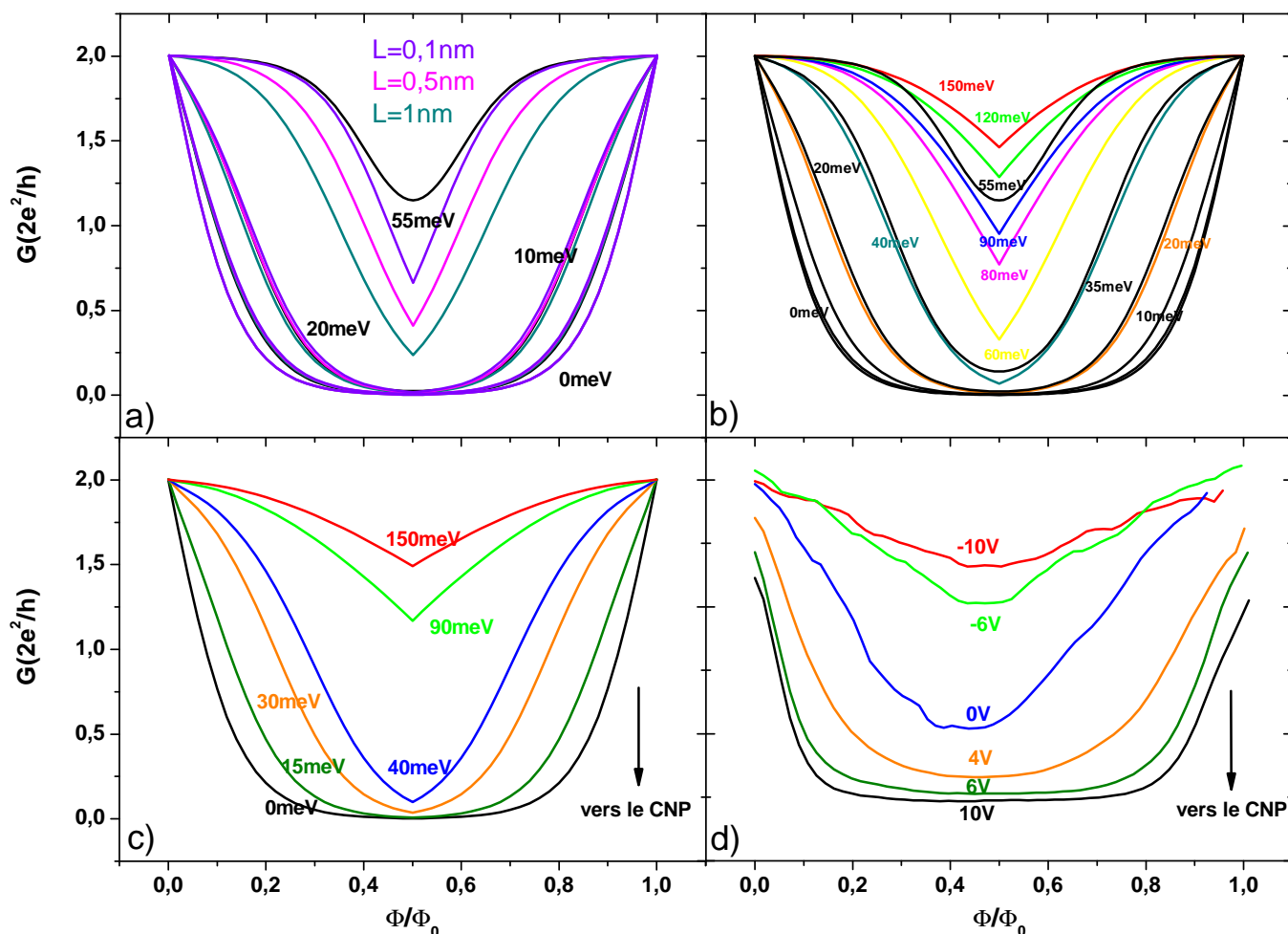


FIG. 5.32 – Evolution de la magnétoconductance pour un nanotube de 10nm en fonction de ΔE_f , de la température et pour une profil de barrière triangulaires. Comparaison avec le modèle de bandes plates. a) Comparaison entre le modèle de bandes plates et le modèle avec barrières triangulaires. Chaque groupe de courbes correspond à un ΔE_f donné (0meV, 10meV, 20meV, 55meV) seule la taille de barrière change (0.1nm, 0.5 et 1nm). b) Comparaison du modèle de bandes plates (courbes noires) et du modèle avec barrières triangulaires. La taille de barrière est fixée à $L=1\text{nm}$ et ΔE_f varie de 0meV à 150meV. c) Simulation pour une barrière polynomiale ($n=3$) une taille de barrière de 3nm et une variation du potentiel de 0meV, 15meV, 30meV, 40meV, 90meV, 150meV. d) Résultats expérimentaux à 100K pour différentes tensions de grille.

ΔE_f importants, l'évolution de $G(B)$ est quasi-linéaire.

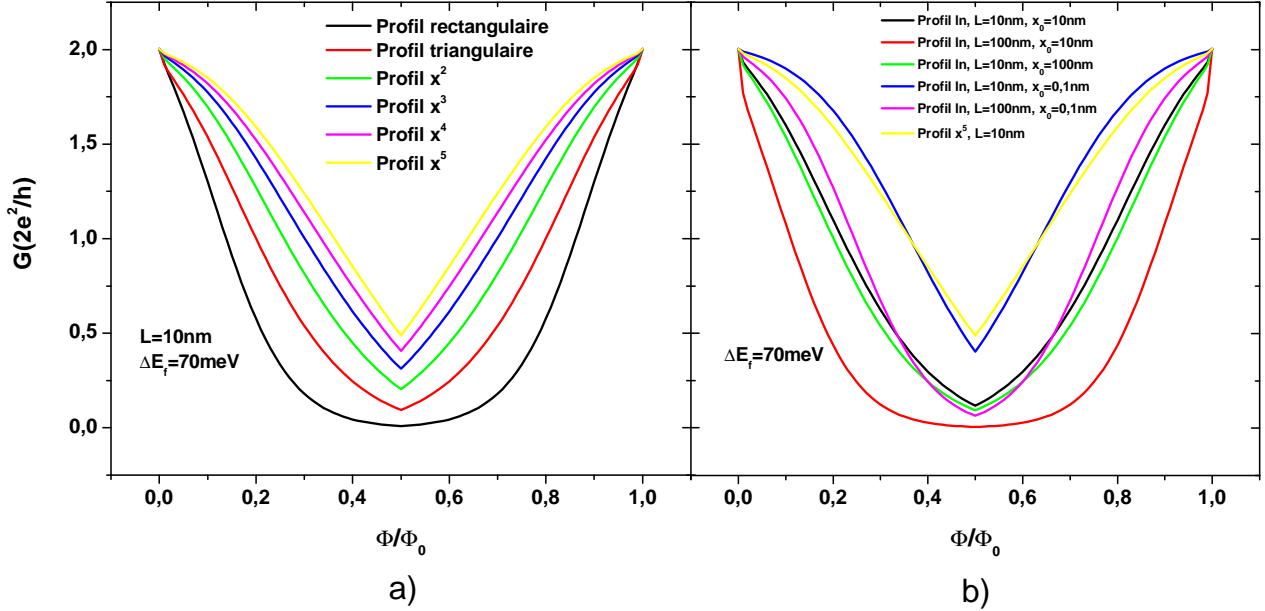


FIG. 5.33 – Evolution de la magnétoconductance en fonction des différents profils de barrières pour un ΔE_f fixé. a) Comparaison des profils polynômiaux ($n=1, \dots, 5$) et rectangulaire. $L=10\text{nm}$ et $\Delta E_f=70\text{meV}$. b) Comparaison des profils logarithmiques et du profil polynômial tel que $n=5$.

5.3.4.5 Comparaison théorie-expérience : Estimation des profils de barrière Schottky

Dans ce paragraphe est décrit le processus d'ajustement entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales. Ceci nous permet de déterminer les paramètres pertinents tels que la taille de barrière, son profil et le décalage du niveau de Fermi.

Le modèle théorique prend en compte des contacts parfaits aux interfaces dans l'état métallique, tant que le gap n'est pas ouvert la transmission est égale à un. Or expérimentalement, la conductance différentielle de l'échantillon A évolue légèrement avec la grille, sûrement à cause d'impuretés localisées en énergie créant des diffusions résonnantes, ceci revient à dire que dans l'état métallique le couplage évolue entre le nanotube et l'électrode. Cet effet mineur, n'influant que sur la valeur à champ nul de la conductance peut être modélisé en ajoutant en série à la résistance des barrières (G_b^{-1}), une résistance de couplage (G_d^{-1}). On obtient :

$$\begin{aligned} G_{tot}^{-1} &= \frac{2}{G_d} + \frac{1}{G_b} \\ G_{tot} &= \frac{G_d G_b}{2G_b + G_d} \end{aligned} \quad (5.46)$$

avec $G_b = \frac{2e^2 N}{h} \frac{T}{2-T}$, et T : le coefficient de transmission des barrières.

A champ magnétique nul, nous pouvons relier la conductance de couplage G_c à la conductance totale à champ magnétique nul $G_{tot}(0)$. Nous avons :

$$G_b = \frac{2e^2 N}{h} = NG_0 \Rightarrow G_c = \frac{2NG_0 G_{tot}(0)}{NG_0 - G_{tot}(0)} \quad (5.47)$$

Pour ajuster les courbes théoriques aux données expérimentales, plusieurs paramètres doivent varier : la taille de barrière L , le décalage du niveau de Fermi ΔE_f , et le gap maximum ouvert sous champ magnétique, E_{cmax} , ce dernier étant en théorie directement relié au diamètre. Ensuite, pour valider un profil, il est important de comparer le décalage du niveau de Fermi théorique au décalage expérimental, déterminé par la relation (chapitre 4) suivante :

$$\Delta E_f (eV) = \frac{C_g}{C_{elec}} V_g \quad (5.48)$$

Etudions tout d'abord la courbe à $V_g=10V$. Elle présente la diminution maximale de la conductance. La valeur à saturation n'étant pas nulle, il se pourrait que nous ne sommes pas au point de neutralité de charge. Mais dans cette hypothèse, quelque soit le profil de barrière utilisé, nos simulations ne peuvent rendre compte de l'amplitude et de l'évolution de la magnétoconductance. La seule solution est de considérer que nous sommes effectivement au point de neutralité de charge mais qu'une contribution supplémentaire à la conductance vient s'ajouter. En effet dans le modèle développé, nous avons pris en compte la contribution d'une seule paroi. Or les parois internes du nanotube multi-parois peuvent contribuer au transport même sous faible polarisation [76]. Le pourcentage de courant passant à l'intérieure variant exponentiellement en fonction de la distance inter-électrode. A champ magnétique nul, étant donné la distance inter-électrode (200nm), il est inutile de faire intervenir les tubes internes, d'après les travaux de B. Bourlon [76], environ 5% du courant serait dévié de la paroi externe métallique. Par contre sous champ magnétique, à cause de l'ouverture du gap en énergie du tube externe, les tubes internes vont jouer un rôle en limitant la chute de conductance. Nous pouvons assimiler l'application d'un champ magnétique à la destruction de la paroi externe par l'application d'une tension de polarisation élevée [74]. Nous simulons cette contribution simplement en considérant une conductance G_{Tint} en parallèle à la paroi externe. Pour ajuster la courbe à $V_g = 10V$, nous nous plaçons au point de neutralité de charge, on obtient une constante G_{Tint} égale à $0.13G_0$ et un diamètre de 9nm en accord avec l'observation AFM (figure 5.34). Le gap théorique $E_{cmax}(eV) = \frac{3\gamma_0 a_c - c}{d_t} = \frac{1.25}{9} = 138meV$ ouvert sous champ magnétique correspond donc bien avec le gap expérimental permettant d'expliquer l'amplitude et l'évolution de la magnétoconductance.

Etudions maintenant les autres courbes de magnétoconductance. Nous décrivons dans un premier temps la procédure pour une seule courbe, celle à 0V par exemple, ensuite nous donnerons les résultats finaux des ajustements pour le reste des courbes expérimentales. L'ajustement en fonction des différents profils nous permet de rendre compte de l'évolution de la magnétoconductance de manière probante (figure 5.34). Plus le profil est creusé, plus la valeur de ΔE_f pour reproduire l'amplitude de variation diminue et plus la taille de barrière pour reproduire l'évolution de la magnétoconductance augmente. Nous passons de $\Delta E_f = 114meV \pm 10meV$ pour le profil triangulaire ($n=1$) à $\Delta E_f = 80meV \pm 5meV$ pour le profil polynomiale d'ordre 5. Le profil logarithmique est équivalent au profil polynômial d'ordre 5, on a $\Delta E_f = 114meV \pm 10meV$. Ensuite, la taille de barrière évolue de $12.6nm \pm 1nm$ pour $n=1$ à $22 \pm 5nm$ pour $n=5$. Pour le profil logarithmique, nous obtenons $L = 25nm \pm 5nm$ et $x_0 = 1nm \pm 0.2nm$. Des simulations théoriques basées sur des approches auto-cohérentes mettent en évidence dans un nanotube monoparoi des longueurs de pénétration de l'ordre de plusieurs dizaine de nanomètres [103] en accord avec les résultats des ajustements théoriques. Il est important de comparer l'estima-

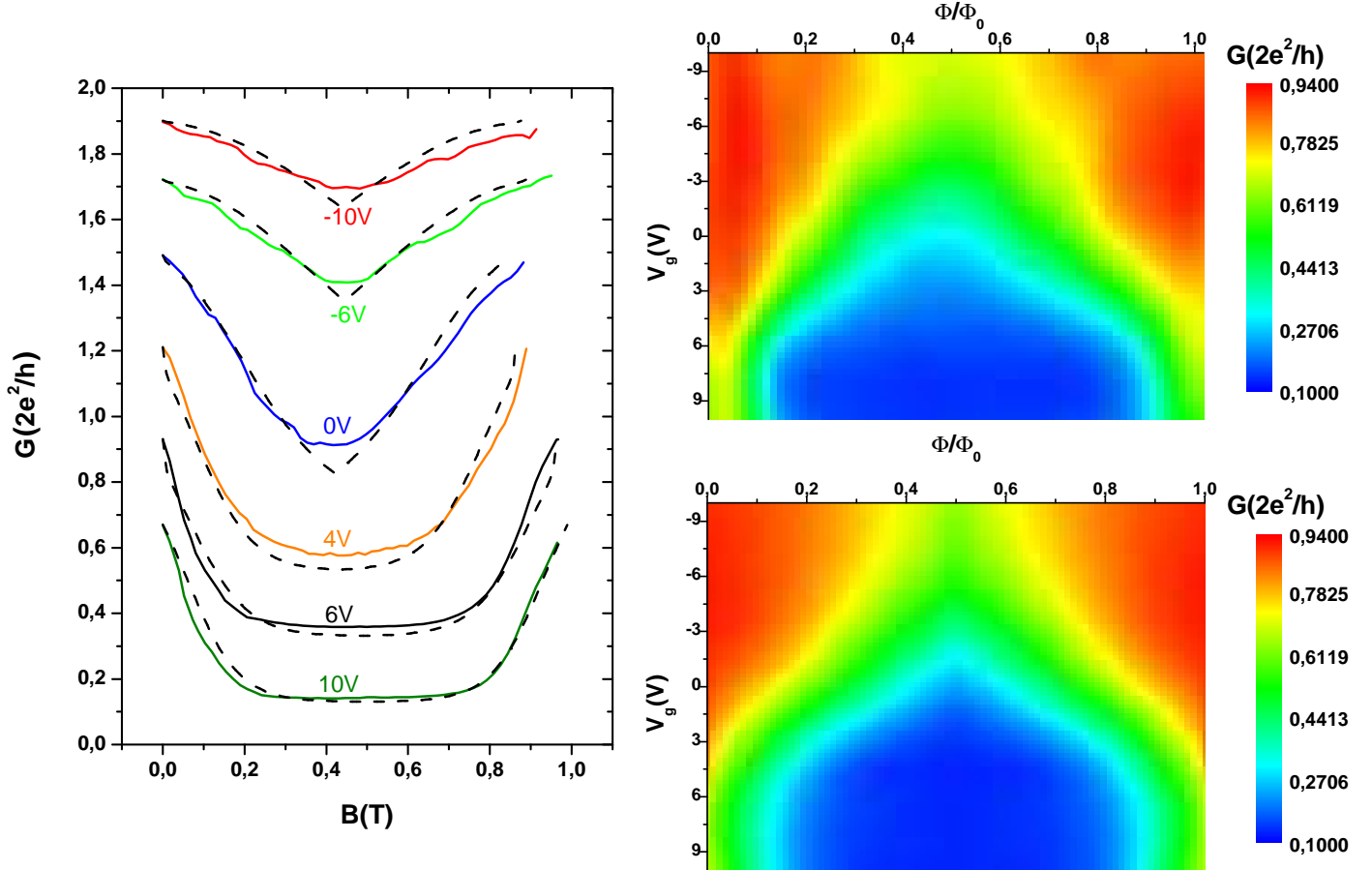


FIG. 5.34 – Ajustement théorique entre le modèle de barrière et les courbes de magnétoconductance de l'échantillon A. Graphique de gauche, représentation unidimensionnelle des résultats. En pointillé noir, les ajustements théoriques des différentes courbes de magnétoconductance pour le profil logarithmique. Les courbes ont été décalées de $0.2G_0$ entre elle pour plus de clarté. En haut à droite les résultats expérimentaux en représentation bidimensionnelle et en bas à droite les simulations théoriques.

tion de ΔE_f théorique à ΔE_f expérimental. D'après l'équation 1.51, et sachant que l'épaisseur d'oxyde t_{ox} est de 100nm pour l'échantillon A, nous avons :

$$\Delta E_f = 7.2meV.V_g^{-1} \quad (5.49)$$

La courbe à 0V, correspond alors à un décalage de $72meV$. Les ajustements cohérents avec cette valeur sont ceux où le profil est le plus creusée, c'est à dire pour les profils polynômiaux à partir de $n=5$ et pour le profil logarithmique. Les ajustements des autres courbes de magnétoconductance sont basés principalement sur les deux derniers profils. Le tableau suivant récapitule les valeurs des coefficients obtenus à partir de $n=5$ et pour le profil logarithmique

ainsi que les valeurs expérimentales de décalage du niveau de Fermi.

V_g	L	x_0	ΔE_f^{exp}	$\Delta E_f^{théo}$
-10V	3nm	1nm	$140 \pm 5meV$	144meV
-6V	5nm	1nm	$110 \pm 5meV$	115meV
0V	25nm	1.2nm	$80 \pm 5meV$	72meV
4V	60nm	5nm	$40 \pm 5meV$	43.2meV
6V	84nm	10nm	$30 \pm 5meV$	28.8meV
10V	bandes plates	bandes plates	0meV	0meV

Les valeurs de ΔE_f théoriques et expérimentaux sont en accord pour les différentes courbes de magnétoconductance. De plus on remarque une diminution de la taille de barrière lorsque ΔE_f augmente. Ceci est tout à fait cohérent, le nombre d'électron augmentant dans le système, l'écrantage électrostatique est plus efficace et la taille de barrière diminue. Enfin pour de faibles ΔE_f , la pénétration des barrières est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'oxyde de grille, ceci qui est en accord avec les estimations théoriques basées sur des calculs auto-consistents [104]. Pour de forts ΔE_f , la pénétration des barrières est de l'ordre de grandeur du diamètre du nanotube. En conclusion, le modèle décrit de manière cohérente l'évolution de la magnétoconductance de l'échantillon A.

Etudions maintenant l'échantillon B. De la même manière nous sondons l'ouverture du gap en champ magnétique parallèle à 146K. Comme le champ maximum accessible est seulement de 35T, nous ne pouvons atteindre une oscillation entière. Le diamètre étant de l'ordre de 8nm, il aurait fallu atteindre 82T. Pour une épaisseur d'oxyde de l'ordre de 300nm, le couplage est tel que $\Delta E_f = 2meV.V_g^{-1}$. La figure 5.35 montre les résultats de la modélisation en représentation bidimensionnelle. Nous constatons qu'en faisant un zoom autour du point de neutralité de charge, la simulation ressemble beaucoup aux résultats expérimentaux à la différence qu'il semble apparaître un décalage du niveau de Fermi sous champ magnétique, lequel est symbolisé par la droite sur la figure 5.35 b). Son origine est inconnue pour le moment.

5.3.5 Conclusion

La combinaison de nanotubes de diamètres modérés et surtout d'un fort champ magnétique nous a permis de mettre en évidence l'effet Aharonov-Bohm, dans un nanotube multiparois en régime balistique. C'est la première fois qu'une période entière d'oscillation est mis en évidence en régime balistique. Nous montrons que l'évolution du gap sous champ magnétique ainsi que son amplitude concordent exactement avec la théorie [42] ce qui rejoint les expériences d'absorption optique [85] mettant en évidence le décalage des SvH sous champ magnétique, bien que la gamme de champ accessible ne permettait pas d'atteindre une période. Nous mettons aussi en évidence grâce à ces résultats que le transport dans un multi-parois est principalement piloté par la paroi externe métallique sous faible polarisation, les parois internes prennent le relais lorsque la paroi externe devient semi-conductrice (isolante). Le point le plus remarquable est la mise en évidence de la modulation Aharonov-Bohm des barrières Schottky en régime balistique. Elles pilotent complètement l'évolution de la magnétoconductance. Nous pouvons déduire de l'expérience leur profil et leur longueur de pénétration. Le modèle développé nécessite encore des raffinements, comme l'introduction d'un désordre dans le nanotube et la prise en compte de manière stricte des multiples canaux de conduction évoluant sous champ magnétique. Pour finir, il serait intéressant de valider ce modèle et les tailles de barrières obtenues par des calculs auto-cohérents de barrières Schottky sous champ magnétique.

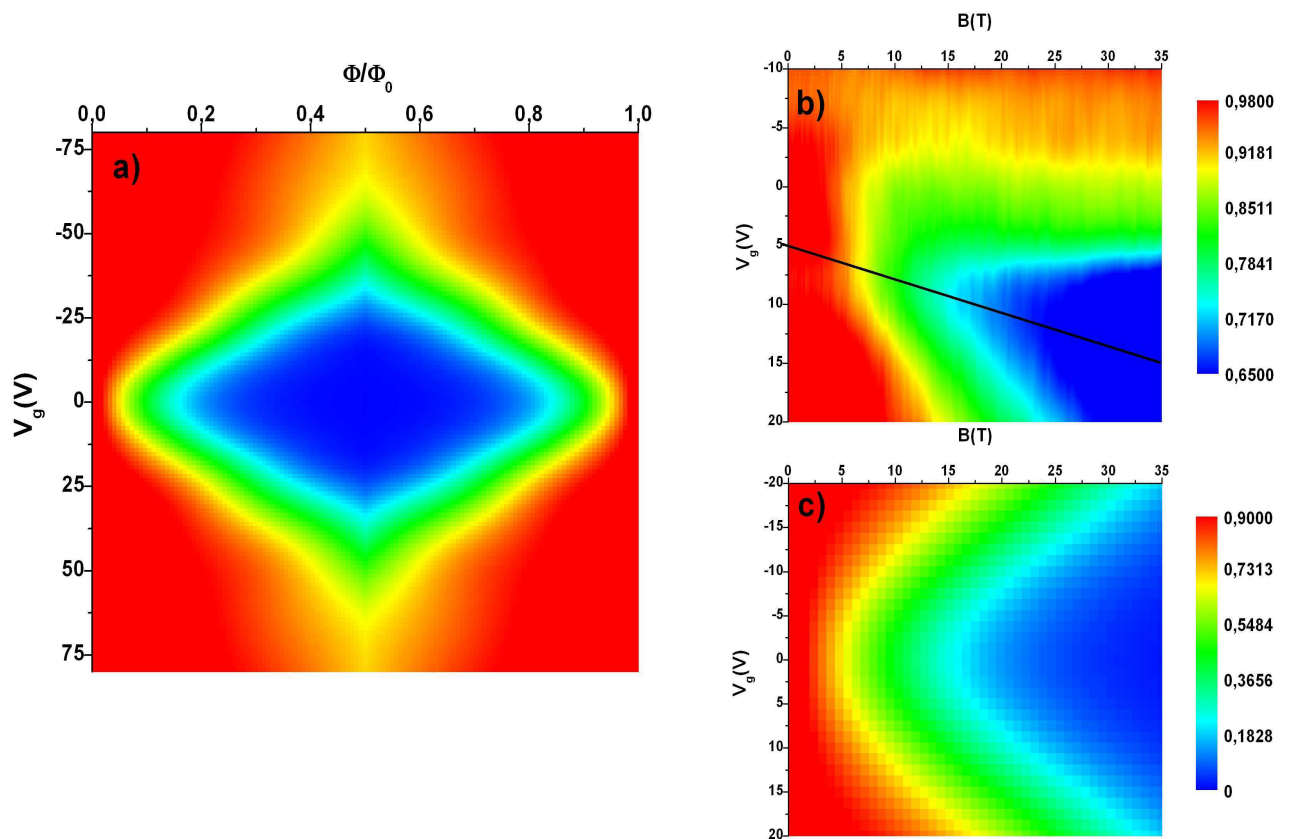


FIG. 5.35 – Comparaison entre le modèle et les résultats de l'échantillon B. a) Modélisation théorique pour un nanotube de 8nm de diamètre à la température de 146K. b) Résultats expérimentaux de l'échantillon B. c) Zoom autour du point de neutralité de charge sur la conductance théorique. La droite symbolise ce qui pourrait être le décalage du niveau de Fermi sous champ magnétique.

Conclusion

L'étude du transport électronique dans les nanotubes de carbone s'est révélée riche et complexe. Elle nous a permis de mettre en évidence dans un système unique, différents type de régimes de conduction, allant d'un régime diffusif de type localisation faible à un régime balistique. Nous montrons que cette diversité de comportements est à corréluer à l'effet combiné de la structure de bande des nanotubes et du désordre sur les propriétés électroniques. Expérimentalement, l'application d'un fort champ magnétique et le contrôle du dopage électrostatique sont deux éléments clés permettant d'identifier les différents régimes de conduction.

Nous avons mis en évidence par des mesures Raman et de magnéto-transport sur un même nanotube multiparois individuel un régime de type localisation faible, typique des systèmes mésoscopiques désordonnés. Aucune signature particulière de la structure de bande des nanotubes n'a été observée sur les longueurs caractéristiques du transport, qu'il s'agisse de l'ouverture du gap sous champ magnétique ou des SvH . L'importance du désordre, souligné par le spectre Raman et l'ordre de grandeur limité à quelques nanomètres des longueurs caractéristiques du transport (l_e et L_φ), contribue à diminuer les effets de la structure de bande lié à la quantification du vecteur d'onde le long de la circonférence du nanotube. Cependant, nous montrons une dépendance en énergie des longueurs caractéristiques. Nous l'attribuons à la présence des défauts, lesquels entraînent des modifications de la structure de bande localisées en énergie. Il en résulte des diffusions dites résonnantes qui contribuent à modifier localement en énergie les longueurs caractéristiques.

Des mesures de transport réalisées sur des nanotubes double parois mettent en évidence le rôle d'un désordre modéré sur le transport électronique. En effet, les caractérisations à champ magnétique nul, montrent l'influence de ce désordre sur les interactions électroniques dans un système de basse dimension. La présence d'une anomalie à tension de polarisation nulle est en effet attribuée à un régime de type Blocage de Coulomb non conventionnel où le désordre "renforce l'effet des interactions électrons-électrons". Les nanotubes multiparois désordonnés ne se comportent pas comme des liquides de Luttinger contrairement aux nanotubes monoparois. Malgré la présence du désordre, l'influence de la structure de bande des nanotubes est cette fois-ci apparentes sur le magnéto-transport, les nanotubes double parois étant de meilleurs qualités structurales que les nanotubes multi parois étudiés précédemment. En effet, au delà de l'anomalie à tension de polarisation nulle, nous montrons un comportement complexe de la magnéto-résistance en fonction de l'énergie. Selon la position du niveau de Fermi par rapport au point de neutralité de charge, la magnéto-conductance est soit dominée par l'effet Aharonov-Bohm de période Φ_0 typique des nanotubes (effet de structure de bande) , soit par l'effet Al'tshuler, Aronov, Spivak de période $\Phi_0/2$ caractéristique des milieux faiblement désordonnés.

Pour finir, nous mettons en évidence pour la première fois et de manière claire, l'effet Aharonov-Bohm de période Φ_0 dans des nanotubes multiparois en régime balistique, ceci grâce à l'observation d'une période complète d'oscillation de la magnéto-résistance à 60T dans un nanotube de 10nm. L'amplitude du gap en énergie ouvert sous champ magnétique concorde

tout à fait aux prédictions théoriques [42]. Nous montrons également que le transport est piloté par la paroi externe du nanotube multiparoï, sous faible polarisation et pour des faibles distance inter-électrodes (environ 10 fois le diamètre). Il est remarquable de constater qu'une fois la paroi externe rendu isolante par le champ magnétique, la faible contribution des tubes internes apparaît. Enfin, un modèle théorique est développé afin de comprendre précisément l'évolution de la magnétoconductance. Nous montrons alors que l'injection des électrons est complètement pilotée par la présence des barrières Schottky se développant à l'interface métal/nanotube. Nous mettons en évidence la modulation des barrières Schottky par l'effet Aharonov-Bohm. Nous pouvons déduire de ce modèle les caractéristiques des barrières telles que leur profondeur de pénétration, leur hauteur ainsi que leur forme. Il serait intéressant de pouvoir effectuer des calculs auto-cohérents afin de valider précisément l'évolution des barrières de Schottky sous champ magnétique.

Pour finir, deux choses sont à noter : (i) Il est très important et nécessaire, autant d'un point de vue fondamental qu'applicatif de contrôler le dopage électronique afin de contrôler les régimes de conduction apparaissant dans les tubes. (ii) Nous montrons d'un point de vue pratique l'importance et la faisabilité d'utiliser de fort champ magnétiques pulsés pour sonder les propriétés de nano-objets, ceci étant à relier au fait que la longueur magnétique devient comparable au dimension de l'échantillon.

Annexe A

Elément complémentaire sur le transport électronique

A.1 Détermination du coefficient de diffusion électronique

Un électron diffusant dans un système désordonné suit un mouvement de type Brownien ou encore dit de marche aléatoire. Considérons un mouvement unidimensionnel. Le système est caractérisé par un libre parcours moyen l_e , un temps de collision moyen τ_e et une vitesse de propagation $v = \frac{l_e}{\tau_e}$. De plus à chaque collision sur une impureté, l'électron a une probabilité T d'être rétrodiffusé. Déterminons la valeur moyenne de la distance quadratique $\langle L(N)^2 \rangle$ parcourue par l'électron pour N pas.

$$\text{pour } N=1 \quad \langle L(1)^2 \rangle = T(-l_e)^2 + (1-T)(l_e)^2 = l_e^2$$

$$\text{pour } N \quad \langle L(N)^2 \rangle = \langle L(N-1)^2 \rangle + T(-l_e)^2 + (1-T)(l_e)^2 = \langle L(N-1)^2 \rangle + l_e^2$$

$$\Rightarrow \langle L(N)^2 \rangle = Nl_e^2$$

(A.1)

Ramenons cette égalité à l'unité de temps, nous avons $t = N\tau_e$, donc :

$$\langle L(t)^2 \rangle = \frac{t}{\tau_e} l_e^2 = \frac{l_e}{\tau_e} l_e t$$

$$\langle L(t)^2 \rangle = vl_e t = 2Dt \quad (A.2)$$

avec $D = \frac{1}{2}vl_e$: le coefficient de diffusion exprimant la distance moyenne parcourue (au carré) par unité de temps.

Le coefficient de diffusion caractérise la distance moyenne parcourue par un électron lorsqu'il suit un mouvement de type Brownien dans un système désordonné.

A.2 Equivalence entre l_0 définissant le coefficient de transmission et l_e le libre parcours moyen

Comme expliquer précédemment, un électron diffusant dans un système désordonné est caractérisé par un mouvement de type Brownien. Dans le cadre du formalisme de Landauer/Büttiker, nous associons à un centre diffuseur un coefficient de transmission T . Imaginons un système peu diffusif, c'est à dire que T est proche de l'unité. Calculons le nombre moyen de collisions effectuées par un électron dans un système avec N centres diffuseurs et caractérisé par un libre parcours moyen l_e et une longueur L tel que la densité de diffuseurs $\nu = \frac{N}{L}$. Nous avons :

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N C_N^n T^n (1-T)^{N-n} \quad (\text{A.3})$$

avec n : le nombre de collisions,

C_N^n : le nombre de configuration avec n collisions parmi N centre diffuseurs.

sachant que $T \rightarrow 1$, pour $n > 1$, $(1-T)^{N-n}$ devient négligeable

$$\langle n \rangle \approx C_N^1 (1-T) \approx N(1-T)$$

$$\langle n \rangle = \frac{L}{l_e} \approx N(1-T)$$

$$l_e \approx \frac{1}{\nu(1-T)} \quad (\text{A.4})$$

Nous avons défini l_0 comme suit :

$$l_0 = \frac{T}{\nu(1-T)} \quad (\text{A.5})$$

Donc lorsque $T \rightarrow 1$, $l_0 = l_e$.

Remarque : il est possible de déterminer le coefficient de diffusion D de la manière suivante, sachant que la distance parcourue pour n diffusions est $l = -nl_e + (N-n)l_e$:

$$\langle L(N)^2 \rangle = \sum_{n=0}^N C_N^n T^n (1-T)^{N-n} l^2 \quad (\text{A.6})$$

$$D = \frac{\langle L(N)^2 \rangle}{N\tau_e} \quad (\text{A.7})$$

On s'aperçoit que le coefficient de diffusion est la somme de chaque trajectoire correspondant à n diffusions pondérée par la probabilité de chacune d'entre elle $(T^n(1-T)^{N-n})$. D est donc tout simplement relié à la probabilité globale de traverser le système, plus le coefficient T va diminuer plus les particules sont diffusées et plus le coefficient D diminue.

A.3 Calcul de la probabilité d'une trajectoire électronique

L'évolution d'un état quantique au cours du temps est régit par l'équation de Schrodinger dépendante du temps. Une autre façon commode de représenter l'évolution au cours du temps

d'un état quantique est d'utiliser un opérateur, appelé opérateur évolution. Il est déduit de l'équation de Schrodinger. Nous avons :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = H(t) |\Psi(t)\rangle \quad (\text{A.8})$$

avec H : l'hamiltonien du système.

Nous définissons l'opérateur d'évolution tel que $|\Psi(t)\rangle = U(t_0, t) |\Psi(t_0)\rangle$, l'opérateur U est alors solution de l'équation différentielle suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t_0, t) = H(t) U(t_0, t) \quad (\text{A.9})$$

De manière rigoureuse, il faut introduire le principe de causalité, qui impose qu'un état quantique à un temps t ne dépend que de l'état quantique à un temps t_0 inférieur à t . Il suffit pour cela d'utiliser la fonction marche d'escalier $\Theta(t - t_0)$.

On définit alors le propagateur $K(t_0, t)$ de l'équation de Schrodinger comme suit :

$$K(x_0, x, t_0, t) = \Theta(t - t_0) \langle x | U(t_0, t) | x_0 \rangle \quad (\text{A.10})$$

Il représente l'amplitude de probabilité qu'un électron de passer de la position x_0 au temps t_0 à la position x au temps t . Le propagateur obéit alors à l'équation différentielle suivante :

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} K(x_0, x, t_0, t) = \frac{\partial}{\partial t} \Theta(t - t_0) \langle x | U(t_0, t) | x_0 \rangle$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} K(x_0, x, t_0, t) = i\hbar \delta(t - t_0) \langle x | U(t_0, t) | x_0 \rangle + i\hbar \Theta(t - t_0) \langle x | \frac{\partial}{\partial t} U(t_0, t) | x_0 \rangle$$

sachant que $\langle x_0 | x \rangle = \delta(x - x_0)$ et que $\langle x | H(t) = H(x, t) \langle x |$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} K(x_0, x, t_0, t) = i\hbar \delta(t - t_0) \delta(x - x_0) + H(x, t) K(x_0, x, t_0, t)$$

$$\{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H(x, t)\} K(x_0, x, t_0, t) = i\hbar \delta(t - t_0) \delta(x - x_0) \quad (\text{A.11})$$

Le propagateur est la solution de l'équation différentielle A11. Une méthode puissante pour résoudre les équations différentielles est d'utiliser les fonctions de Green. Elles sont définies de la manière suivante :

$$DG(x, x', t, t') = \delta(t - t') \delta(x - x') \quad (\text{A.12})$$

avec D : un opérateur différentiel

$$(\text{A.13})$$

La solution générale d'une équation différentielle s'écrit alors de la manière suivante :

$$\begin{aligned} Df(x, t) &= \rho(x, t) \\ \Rightarrow f(x, t) &= \int G(x, x', t, t') \rho(x', t') dx' dt' \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

avec $\rho(x, t)$: la source

En conséquence, le propagateur de Schrodinger est égale à la fonction de Green de l'opérateur $i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H(x, t)$.

Considérons un hamiltonien indépendant du temps. Il s'écrit sous la forme :

$$H = \frac{P^2}{2m} + V \quad (\text{A.15})$$

P : l'opérateur impulsion, V : l'opérateur potentiel. $H_0 = \frac{P^2}{2m}$ est l'hamiltonien libre.

Nous pouvons écrire :

$$\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H_0(x, t)\}K(x_0, x, t_0, t) = i\hbar\delta(t - t_0)\delta(x - x_0) + V(x)K(x_0, x, t_0, t) \quad (\text{A.16})$$

La première partie $\{i\hbar\frac{\partial}{\partial t} - H_0(x, t)\}K(x_0, x, t_0, t) = \delta(t - t_0)\delta(x - x_0)$ représente l'équation différentielle régissant la propagation libre, d'après la définition des fonctions de Green, $K(x_0, x, t_0, t) = K_0(x_0, x, t_0, t)$, $K_0(x_0, x, t_0, t)$ étant le propagateur libre. Le terme $V(x)K(x_0, x, t_0, t)$ devient un terme de source. D'après A14, la solution de l'équation A16 s'écrit alors :

$$K(x_0, x, t_0, t) = K_0(x_0, x, t_0, t) + \frac{1}{i\hbar} \int K_0(x_0, x_1, t_0, t_1)V(x_1)K(x_1, x, t_1, t)dx_1dt_1 \quad (\text{A.17})$$

Développons le terme $K(x_1, x, t_1, t)$ d'après A17 dans l'intégrale :

$$K(x_0, x, t_0, t) = K_0(x_0, x, t_0, t) + \frac{1}{i\hbar} \int K_0(x_0, x_1, t_0, t_1)V(x_1)K_0(x_1, x, t_1, t)dx_1dt_1 \\ + \frac{1}{(i\hbar)^2} \int \int K_0(x_0, x_1, t_0, t_1)V(x_1)K_0(x_1, x_2, t_1, t_2)V(x_2)K_0(x_2, x, t_2, t)dx_1dt_1dx_2dt_2 + \dots \quad (\text{A.18})$$

Ce développement est un développement en série de perturbations. Comme dit précédemment, le propagateur $K(x_0, x, t_0, t)$ représente l'amplitude de probabilité d'aller d'un point x_0 à un autre x , ou plus simplement l'amplitude de la trajectoire allant de x_0 à x . Le développement précédent montre en fait que l'amplitude de probabilité de cette trajectoire est la somme des amplitudes de probabilité de toutes les trajectoires comprises entre x_0 et x . En effet, les intégrales définissent une somme des amplitudes des différentes trajectoires. Par exemple à l'ordre 1 correspondant à l'intégrale simple, le terme $K_0(x_0, x_1, t_0, t_1)$ représente la propagation libre de x_0 jusqu'à x_1 , ensuite $V(x_1)$ représente l'interaction avec le potentiel en ce point et $K_0(x_1, x, t_1, t)$ la propagation libre jusqu'à x . Le propagateur totale est alors la somme sur tous les points x_1 donc sur toutes les trajectoires à une interaction entre x_0 et x . Les autres intégrales définissent les termes à deux interactions puis trois etc...

Dans l'espace de Fourier on peut écrire cette somme de la manière suivante, sachant que $G(x_0, x, E) = \int K(x_0, x, t_0, t) \exp(\frac{i}{\hbar}Et)dt$:

$$G(x_0, x, E) = G_0(x_0, x, E) + \int G_0(x_0, x_1, E)V(x_1)G_0(x_1, x, E)dx_1 \\ + \int \int G_0(x_0, x_1, E)V(x_1)G_0(x_1, x_2, E)V(x_2)G_0(x_2, x, E)dx_1dx_2 + \dots \quad (\text{A.19})$$

L'amplitude d'une trajectoire A_n à plusieurs interactions est alors définie comme suit :

$$A_n = G_0(x_0, x_1, E)V(x_1)G_0(x_1, x_2, E)V(x_2)G_0(x_2, x_3, E)\dots V(x_N)G_0(x_N, x, E) \quad (\text{A.20})$$

Donc nous pouvons écrire que la probabilité $P(x_0, x)$ de passer de x_0 à x est :

$$\begin{aligned} P(x_0, x) &= G(x_0, x, E)G^*(x_0, x, E) \\ &= \left(\sum_n^\infty A_n\right)\left(\sum_n^\infty A_n^*\right) \\ &= \sum_n^\infty A_n A_n^* + \sum_{n \neq p}^\infty A_n A_p^* \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

La probabilité de passer d'un point x_0 à un point x est la somme d'une contribution dite classique correspondant à la somme des probabilités de chacune des trajectoires $\sum_n^\infty A_n A_n^*$ et d'une partie dite quantique $\sum_{n \neq p}^\infty A_n A_p^*$ correspondant à l'interférence entre deux trajectoires différentes.

A.4 Complément sur le blocage de Coulomb

Considérons un îlot métallique caractérisé par une assemblée de niveaux en énergie E_i avec un taux d'occupation pour chaque niveau n_i , un potentiel électrostatique V_b et une capacité électrostatique propre C_b . Lorsque l'îlot est mis en influence électrostatique avec d'autres conducteurs métalliques, par exemple deux réservoirs d'électrons caractérisés par des potentiels électrostatiques V_D et V_S et des capacités de couplage électrostatique C_D et C_S , puis une grille caractérisée par un potentiel V_g et une capacité C_g , son potentiel électrostatique évolue. Il dépend bien sûr de sa propre charge mais aussi des potentiels des différents conducteurs métalliques et ceci de la manière suivante :

$$V_b = -\frac{Ne}{C_b} + \frac{C_S}{C_b}V_S + \frac{C_D}{C_b}V_D + \frac{C_g}{C_b}V_g \quad (\text{A.22})$$

L'énergie électrostatique emmagasinée par le conducteur est alors :

$$E_b(N) = -\int_0^N N'eV_b dN' \quad (\text{A.23})$$

$$E_b(N) = \frac{(Ne)^2}{2C_b} - \frac{Ne}{C_b}(C_S V_S + C_D V_D + C_g V_g) \quad (\text{A.24})$$

L'énergie totale de l'îlot est la somme de cette énergie électrostatique et de l'énergie cinétique des électrons.

$$E_{tot}(N) = \sum_i n_i E_i + E_b(N) \quad (\text{A.25})$$

Si un couplage apparaît entre les deux réservoirs et l'îlot, les électrons vont pouvoir passer par effet tunnel dans l'îlot. Lors d'un événement tunnel l'énergie totale E_{tot} du système réservoirs+îlot+grille est conservée. Considérons l'îlot en influence totale, les potentiels électrostatiques des réservoirs sont fixés, nous avons à température nulle :

un électron passe du réservoir S dans la boîte contenant initialement N électrons

$$E_{tot}^i = E_{e^-}^S + E_{e^-}^i - eV_S + \sum_{i=0}^N E_i + E_b(N) + E_{e^-}^D$$

$$E_{tot}^f = E_{e^-}^S + \sum_{i=0}^{N+1} E_i + E_b(N+1) + E_{e^-}^D$$

$$E_{tot}^f = E_{tot}^i$$

$$\Rightarrow E_{e^-}^i - eV_S + \sum_{i=0}^N E_i + E_b(N) = \sum_{i=0}^{N+1} E_i + E_b(N+1)$$

$$E_{e^-}^f - E_{e^-}^i = -eV_S + E_b(N) - E_b(N+1) \quad (\text{A.26})$$

$$E_{e^-}^f - E_{e^-}^i = -\frac{e^2}{2C_b} + eU_S(N) \quad (\text{A.27})$$

avec $E_{e^-}^S$ et $E_{e^-}^D$: l'énergie de tous les électrons dans les réservoirs S et D , $E_{e^-}^i$ et $E_{e^-}^f$ l'énergie initiale et finale de l'électron passant par effet tunnel, $U_S(N) = V_b - V_S$: la différence de potentiel entre la boîte et le réservoir S .

Nous pouvons généraliser l'équation A26, nous avons :

$$E_{e^-}^f - E_{e^-}^i = \mp eV_S (\mp eV_D) + E_b(N) - E_b(N \pm 1) \quad (\text{A.28})$$

mp décrit le transfert positif ou négatif d'électrons dans la boîte. De cette équation sont tirés les principes généraux du blocage de Coulomb (cf chapitre 1).

Annexe B

Suppression des phénomènes d'induit par la méthode de détection synchrone

Pour éliminer facilement le signal provenant des effets d'induit lors d'une mesure de magnéto-transport, il est intéressant d'utiliser la technique de la détection synchrone. Le signal utile est excité par une porteuse de fréquence f_0 . La démodulation ajoutée à des filtres en fréquence permet alors de s'affranchir des phénomènes d'induits comme nous allons le voir dans ce qui suit

Dans une mesure de magnéto-transport, nous mesurons la conductance $G(B) = I(B)V$, pour cela dans nous nous plaçons à une tension de polarisation V donnée et nous mesurons la réponse $I(B)$ à l'excitation. Selon la technique de détection synchrone, l'excitation est modulée par une porteuse de fréquence f_0 , la réponse est à son tour modulée par la porteuse :

$$VG(B) \Rightarrow VG(B) \cos(f_0) \quad (\text{B.1})$$

Les phénomènes d'induit se superposent au signal d'excitation V , ils sont à l'origine d'une tension "parasite" V_i proportionnels à :

$$V_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (\text{B.2})$$

avec $\Phi = BS$ le flux du champ magnétique au travers du circuit de mesure de surface S .

La réponse totale finale du système est alors égale à :

$$VG(B) \cos(f_0) - G(B) \frac{\partial \Phi}{\partial t} \quad (\text{B.3})$$

Pour s'affranchir de la porteuse, il faut démoduler le signal par un second signal de fréquence f_0 , nous avons :

$$\begin{aligned}
& (VG(B) \cos(f_0) - G(B) \frac{\partial \Phi}{\partial t}) \times \cos(f_0) \\
& VG(B) \cos^2(f_0) - G(B) \frac{\partial \Phi}{\partial t} \cos(f_0) \\
& \frac{VG(B)}{2} + \frac{VG(B)}{2} \cos(2f_0) - G(B) \frac{\partial \Phi}{\partial t} \cos(f_0)
\end{aligned} \tag{B.4}$$

Nous pouvons montrer que la transformée de Fourier du champ magnétique a une fréquence maximum f_c . La réponse du système $G(B)$ dépendant du champ magnétique a de la même manière pour fréquence maximum f_c . Revenons à l'équation A.4. Elle nous montre que la modulation/démodulation du signal totale par une porteuse de fréquence f_0 le transforme en une somme de plusieurs termes. Le premier terme $VG(B)/2$ est proportionnel au signal utile, sa transformée de Fourier s'étend jusqu'à f_c , le deuxième terme $\frac{G(B)}{2} \cos(2f_0)$ est quant à lui centré dans l'espace des fréquences autour de $2f_0$ et s'étale de $2f_0 - f_c$ à $2f_0 + f_c$, enfin le dernier terme correspondant aux phénomènes d'induit est quant à lui centré sur f_0 et s'étale de $f_0 - f_c$ à $f_0 + f_c$, la transformée de Fourier de la dérivée du champ magnétique ayant la même fréquence maximum f_c que la transformée du champ magnétique. Pour supprimer les induits il faut respecter la condition suivante $f_0 - f_c \gg f_c$. En effet en appliquant des filtres fréquentiels passe bas nous pouvons couper tous les signaux au dessus de f_c , de cette manière on supprime les phénomènes d'induits et on récupère le signal utile ou plutôt un signal proportionnel à ce dernier $VG_0/2$.

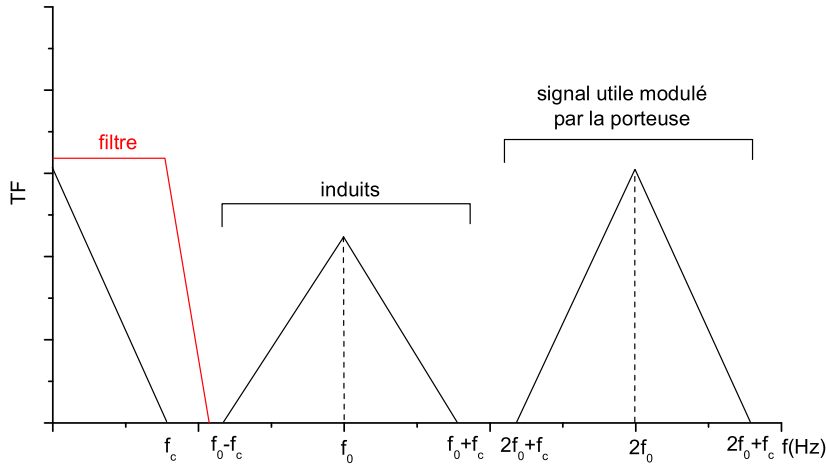


FIG. B.1 – Transformée de Fourier du signal total. En rouge, filtre fréquentiel passe bas permettant de s'affranchir de l'induit centré en f_0 et du signal modulé centré en $2f_0$.

Annexe C

Calcul des coefficients de transmission et de la masse effective

C.1 Détermination du coefficient de transmission dans le cas de la barrière triangulaire

L'approximation WKB permet de calculer le coefficient d'une barrière tunnel quel que soit son profil, d'après la relation suivante :

$$T(E) = \exp\left(-2 \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{\frac{2m^*(U(x) - E)}{\hbar^2}}\right) \quad (\text{C.1})$$

avec $U(x)$: l'énergie potentielle ou encore le "profil" de la barrière, x_1 et x_2 : les points d'entrée et de sortie de la fonction d'onde à l'énergie E dans la barrière (figure C.1).

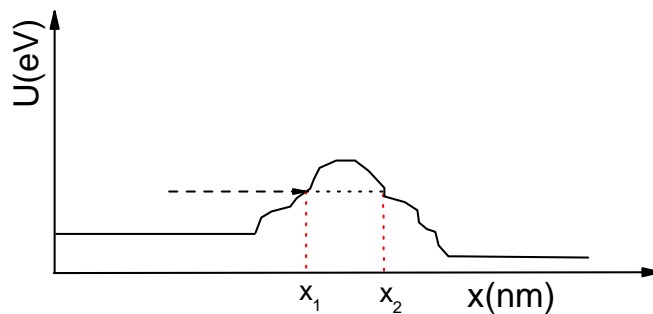


FIG. C.1 – Détermination du coefficient de transmission d'une marche de potentiel quelconque dans l'approximation WKB. x_1 : le point d'entrée de l'électron dans la marche de potentiel et x_2 : le point de sortie.

Dans le cas d'une barrière triangulaire, le profil de bande s'exprime simplement de la manière suivante :

$$U(x) = -\frac{\Delta E_f}{L}x + \frac{E_g}{2} + \Delta E_f \quad (\text{C.2})$$

avec x : la pénétration de la barrière dans le nanotube

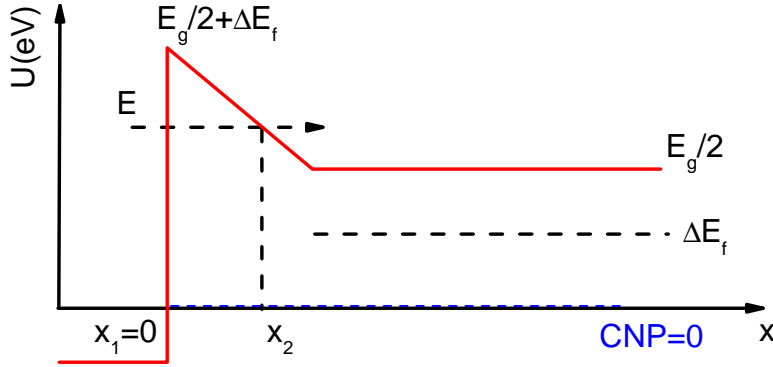


FIG. C.2 – Profil de la barrière triangulaire.

Nous avons donc, sachant que $x_1=0$ et $x_2 = \frac{L}{\Delta E_f}(-E + \frac{E_g}{2} + \Delta E_f)$ d'après l'équation (B.2) (figure C.2) :

$$\begin{aligned} T &= \exp\left(-2\frac{\sqrt{2m^*}}{\hbar} \int_0^{\frac{L}{\Delta E_f}(-E + \frac{E_g}{2} + \Delta E_f)} \sqrt{-\frac{\Delta E_f}{L}x + \frac{E_g}{2} + \Delta E_f - E} dx\right) \\ &= \exp\left(\frac{8L\sqrt{2m^*}}{3\Delta E_f h} \left(\frac{E_g}{2} + \Delta E_f - E\right)\right) \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

C.2 Détermination de la masse effective

L'expression de la structure de bandes d'un nanotube armchair métallique est simple (chapitre 2) et est égale à :

$$E_T^{arm} = \pm\gamma_0 \left[1 \pm 4 \cos\left(\frac{q\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.4})$$

Les bandes dit métallique sont définies pour $q = n$, ainsi nous avons :

$$E_T^{arm} = \pm\gamma_0 \left[1 \mp 4 \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{C.5})$$

Au voisinage du vecteur d'onde de Fermi défini par $k_f a = \pm \frac{2\pi}{3}$, nous avons :

$$\begin{aligned}
 k &= k_f \pm \partial k \Rightarrow ka = \frac{2\pi}{3} \pm \partial ka \quad \text{avec } \partial k \ll k_f \\
 \cos\left(\frac{ka}{2}\right) &= \frac{1}{2} \mp \frac{\sqrt{3}}{4} \partial ka \\
 E(\partial k) &\approx \gamma_0 \frac{\sqrt{3}}{2} \partial ka
 \end{aligned} \tag{C.6}$$

$$E(\partial k) \approx \hbar v_f \partial k \quad \text{avec } v_f = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\gamma_0 a}{\hbar} \tag{C.7}$$

La dispersion en énergie près du vecteur d'onde de Fermi est donc linéaire. Si on introduit le champ magnétique, nous avons :

$$E_T^{arm} = \pm \gamma_0 \left[1 \mp 4 \cos\left(\frac{\pi \Phi}{n \Phi_0}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \tag{C.8}$$

Pour un n grand (comme c'est le cas dans les simulations, $n=72$ pour $r_T = 5nm$), nous avons :

$$\begin{aligned}
 \cos\left(\frac{\pi \Phi}{n \Phi_0}\right) &\approx 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\pi \Phi}{n \Phi_0}\right)^2 \\
 E(\partial k, \Phi) &= \gamma_0 \left(\left(\frac{\pi \Phi}{n \Phi_0}\right)^2 + \frac{3}{4} \partial k^2 a^2 \right)^{1/2}
 \end{aligned} \tag{C.9}$$

$$\begin{aligned}
 E(\partial k, \Phi) &= \gamma_0 \frac{\pi \Phi}{n \Phi_0} \left(1 + \left(\frac{\pi \Phi}{n \Phi_0}\right)^{-2} \frac{3}{4} \partial k^2 a^2 \right)^{1/2} \\
 E(\partial k, \Phi) &\approx \gamma_0 \frac{\pi \Phi}{n \Phi_0} + \frac{3}{8} \partial k^2 a^2 \left(\frac{\pi \Phi}{n \Phi_0}\right)^{-1}
 \end{aligned} \tag{C.10}$$

Comme la dispersion en énergie sous champ magnétique est parabolique, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{m^*} &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \\
 \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} &= \frac{3\gamma_0 a^2 n \Phi_0}{4\pi \Phi} \\
 m^*(\Phi) &= \frac{4\hbar^2 \pi}{3\gamma_0 a^2 n} \frac{\Phi}{\Phi_0} \\
 m^*(\Phi) &= \frac{\hbar}{r_T v_f} \frac{\Phi}{\Phi_0}
 \end{aligned} \tag{C.11}$$

La masse effective sous champ évolue ainsi linéairement. A champ nul, elle est nulle et atteint son maximum à $\Phi_0/2$.

$$m^*(\Phi) = \begin{cases} \frac{\hbar}{r_T v_f} \frac{\Phi}{\Phi_0} & \text{si } 0 \leq \Phi \leq \frac{\Phi_0}{2} \\ \frac{\hbar}{r_T v_f} \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_0}\right) & \text{si } \frac{\Phi_0}{2} \leq \Phi \leq \Phi_0 \end{cases} \tag{C.12}$$

Annexe D

Liste de publications

D.1 Journals internationaux

"Aharonov-Bohm modulation of Schottky barrier in ballistic carbon nanotube"

B.Lassagne, J-P.Cleuziou, S.Nanot, W.Escoffier, R.Avriller, S.Roche, L.Forró, B.Raquet, J-M.Broto, *Physical Review letters*, soumis (2006).

"Energy Dependent Transport Length Scales in Strongly Diffusive Carbon nanotubes"

B.Lassagne, B.Raquet, J-M.Broto, J.Gonzalez, *Journal of Physics : Condensed Matter*, **18**, 1-7 (2006).

"Electronic Fluctuation in Multiwall Carbon Nanotubes"

B.Lassagne, B.Raquet, J-M.Broto, J-P.Cleuziou, Th.Ondarçuhu, M.Monthieux, A.Magrez, *New Journal of Physics*, **8**, 31 (2006).

"Gate-Dependent Magnetoresistance Phenomena in Carbon Nanotubes"

G. Fedorov, B. Lassagne, M. Sagnes, B. Raquet, and J.-M. Broto, F. Triozon, S. Roche, E. Flahaut, *Physical Review letters*, **94**, 066801 (2005).

"Probing the electronic properties of individual carbon nanotube in 35T pulsed field"

M.Sagnes, B.Raquet, B.Lassagne, J-M-Broto, E.Flahaut, Ch.Laurent, Th.Ondarçuhu, F.Carcenac, Ch.Vieu, *Chemical Physical letters*, **372**, 733 (2003).

D.2 Conférences internationales

"Unconventional Magnetotransport Phenomena in Carbon Nanotubes"

B.Lassagne, B.Raquet, J-M.Broto, E.Flahaut, Th.Ondarçuhu, C.Vieu, J.Gonzalez, F.Triozon, S.Roche, *Narrow Gap Semiconductors 2005, Institute of Physics Conference Series* **187** (2005).

"Pressure Dependence of Raman modes in DWNCT filled with 1D nanocrystalline PbI₂ Semiconductor"

J. Gonzalez, C. Power, J.M. Broto, B. Raquet, B. Lassagne, P. Puech, E. Flahaut. *Narrow Gap Semiconductors 2005, Institute of Physics Conference Series* **187** (2005).

Bibliographie

- [1] S. Iijima. *Nature (London)*, 354 :56, 1991.
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. *Nature*, 318 :162, 1985.
- [3] S.J. Tans, A.R.M Verschueren, and C.Dekker. *Nature*, 393 :49, 1998.
- [4] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, T. Hertel, and P. Avouris. *Appl. Phys. Lett*, 73 :2447, 1998.
- [5] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai. *Nature*, 424 :654, 2003.
- [6] V. Derrycke, R. Martel, J. Appenzeller, and P. Avouris. *Nano. Lett*, 1 :453, 2001.
- [7] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker. *Science*, 294 :1317, 2001.
- [8] S. Frank, P. Poncharal, Z.L. Wang, and W.A de Heer. *Science*, 280 :1744, 1998.
- [9] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J.H. Hafner, M. Tinkham, and H. Park. *Nature*, 411 :665, 2001.
- [10] C. Gomez-Navarro, P.J De Pablo, J. Gomez-Herrero, B. Biel, F.J. Garcia-Vidal, A. Rubio, and F. Flores. *Nature Materials*, 4 :534, 2005.
- [11] C. Shonenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J-P. Salvetat, and L. Forro. *App. Phys. A*, 69 :283, 1999.
- [12] H.R. Shea, R.Martel, and Ph.Avouris. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :4441, 1999.
- [13] M. Bockrath, D.H. Cobden, J. Lu, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, L. Balents, and P.L. McEuen. *Nature*, 397 :598, 1999.
- [14] A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, and Y. Ootuka. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :036801, 2004.
- [15] A. Bachtold, M. Jonge, K. Grove-Rasmussen, P.L. McEuen, M. Buitelaar, and C.Shönenberger. *Phys. Rev. Lett*, 87 :166801, 2001.
- [16] B. Lassagne, B. Raquet, J.M. Broto, and J. González. *J. Phys : Condens. Matter.*, 18 :4581, 2006.
- [17] G. Fedorov, B. Lassagne, M. Sagnes, B. Raquet, J.M. Broto, F. Triozon, S. Roche, and E. Flahaut. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :066801, 2005.
- [18] B. L. Altshuler, A.G. Aronov, and D.E. Khmelnsky. *Solid State Comm.*, 39 :619, 1981.
- [19] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. *Solid States Physics*. 1976.
- [20] M. Lundstrom. *Fundamentals of carrier transport*. 2000.
- [21] J.M. Ziman. *Principles of the Theory of solids*. 1972.
- [22] D.K. Ferry and S.M. Goodnick. *Transport in Nanostructures*. 2001.
- [23] S. Datta. *Electronic transport in mesoscopic system*. 1998.

- [24] M. Cahay, M. McLennan, and S.Datta. *Phys. Rev. B.*, 37 :10125, 1988.
- [25] P.W. Anderson, D.J. Thouless, E.Abrahams, and D.S. Fisher. *Phys. Rev. B.*, 22 :3519, 1980.
- [26] R. Feynman. *Le cours de physique de Feynman tome 3 : Mécanique quantique.* 2003.
- [27] S.Chakravarty and A. Schmid. *Phys. Rep.*, 140 :193–236, 1986.
- [28] G. Bergmann. *Phys. Rep.*, 107 :1–58, 1984.
- [29] B. Kramer and A. MacKinnon. *Rep. Prog. Phys.*, 56 :1469–1564, 1993.
- [30] M. Büttiker, Y.Imry, R. Landauer, and S. Pinhas. *Phys. Rev. B.*, 31 :6207, 1985.
- [31] A. Aronov and Yu.V. Sharvin. *Rev. Mod. Phys.*, 59 :755, 1987.
- [32] B.L. Al'tshuler, A.G. Aronov, and B.Z. Spivak. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz (JETP Letters)*, 33 :101 (94), 1981.
- [33] B.L. Al'tshuler, A.G. Aronov, B.Z. Spivak, D.Y. Sharvin, and Y.V. Sharvin. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz (JETP Letters)*, 35 :476 (588), 1982.
- [34] N.F. Mott. *Rev. Mod. Phys.*, 40 :677, 1968.
- [35] M.A. Kastner. *Rev. Mod. Phys.*, 64 :849, 1992.
- [36] J.P. Perez. *Electromagnétisme : Fondements et applications.* 2001.
- [37] C.W.J. Beenakker. *Phys. Rev. B*, 44 :1646, 1991.
- [38] J. Weis, R.J. Haug, K. von Klitzing, and K. Ploog. *Semicond. Sci. Technol*, 9 :1890, 1994.
- [39] E. Graugnard, P.J. Pablo, B.Walsh, A.W. Ghosh, S.Datta, and R.Reifenberger. *Phys. Rev. B*, 64 :125407, 2001.
- [40] R. Egger and A.O. Gogolin. *Phys. Rev. Lett*, 87 :0664401, 2001.
- [41] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon nanotubes.* 1998.
- [42] S. Roche, G. Dresselhaus, M.S Dresselhaus, and R. Saito. *Phys. Rev. B*, 62 :16092, 2000.
- [43] H. Ajiki and T.Ando. *J. Phys. Soc. Jap*, 62 :1255, 1993.
- [44] S.J. Tans, M.H. Devoret, R.J.A. Groeneveld, and C. Dekker. *Nature*, 394 :761, 1998.
- [45] D.H.Cobden and J.Nygård. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :046803, 2002.
- [46] B. Stojetz, C. Miko, L. Forro, and C. Strunk. *Phys. Rev. Lett.*, 94 :186802, 2005.
- [47] L. Langer, V. Bayot, E. Grievci, J.P. Issi, J.P. Heremans, C.H. Olk, L. Stockman, C. van Haesendonck, and Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :479, 1996.
- [48] A. Bachtold, C. Strunk, J.P. Salvetat, J.M. Bonard, L. Forro, T. Nussbaumer, and C. Shoenberger. *Nature*, 397 :673, 1999.
- [49] F. Triozon, S. Roche, A. Rubio, and D.Mayou. *Phys. Rev. B*, 69 :121410, 2004.
- [50] S. Roche, F. Triozon, A. Rubio, and D. Mayou. *Phys. Rev. B*, 64 :121401, 2001.
- [51] T. Seri and F. Ando. *J. Phys. Soc. Jap*, 66 :169, 1997.
- [52] T. Ando and T. Nakanishi. *J. Phys. Soc. Jap*, 67 :1704, 1998.
- [53] P.L. McEuen, M. Bockrath, D.H. Cobden, Y-G. Yoon, and S.G. Louie. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :5098, 1999.
- [54] M.P Anantram and T.R. Govindan. *Phys. Rev. B*, 58 :4882, 1998.
- [55] H.J. Choi, J.Ihm, S.G.Louis, and M.L. Cohen. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :2917, 2000.
- [56] H.F. Song, J.L. Zhu, and J.J. Xiong. *Phys. Rev. B*, 65 :085408, 2002.

- [57] S. Latil, S. Roche, D. Mayou, and J.C. Charlier. *Phys. Rev. Lett.*, 92 :256805, 2004.
- [58] S.Roche and R.Saito. *Phys. Rev. Lett.*, 87 :246803, 2001.
- [59] S. Roche and R. Saito. *Phys. Rev. B*, 59 :5242, 1999.
- [60] E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney, and Ch.Laurent. *Chem. Comm*, 2003.
- [61] J.M. Bonnard, T. Stora, J.P. Salvetat, F. Maier, T. Stökli, C. Duschl, L. Forró, W.A. de Heer, and A. Chätelain. *Adv. Mater.*, 9 :827, 1997.
- [62] J.F. Allemand, D. Bensimon, L. Jullien, A. Bensimon, and V. Croquette. *Biophys J*, 73 :2064, 1997.
- [63] S.Gerdes, T.Ondarçuhu nad S.CHolet, and C.Joachim. *Eur. Phys. Lett*, 48 :292, 1999.
- [64] M. Sagnes, B. Raquet, B. Lassagne, J.M. Broto, E. Flahaut, Ch. Laurent, Th. Ondarçuhu, F. Carcenac, and Ch. Vieu. *Chem. Phys. Lett.*, 372 :733, 2003.
- [65] A. Bezryadin, A.R.M Verschueren, S.J. Tans, and C. Dekker. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4036, 1998.
- [66] M.R.Buitelar, A. Bachtold, T. Nussbaumer, M. Iqbal, and C. Shönenberger. *Phys. Rev. Lett*, 304 :156801, 2000.
- [67] A. Kanda, Y. Ootuka, K. Tsukagoshi, and Y. Aoyagi. *App. Phys. Lett*, 79 :1354, 2001.
- [68] J. Kong, E. Yennilmez, T.W. Tomblér, W. Kim, H. Dai, R.B. Laughlin, L. Liu, C.S. Jayanthi, and S.Y. Wu. *Phys. Rev. Lett*, 87 :106801, 2001.
- [69] J.O. Lee, C. Park, J.J. Kim, J. Kim, J.W. Park, and K.H. Yoo. *J. Phys. D : Appl. Phys*, 33 :1957, 2000.
- [70] A.Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk, C. Shönenberger, J.P. Salvetat, J-M.Bonard, and L.Forró. *Appl. Phys. Lett*, 73 :274, 1998.
- [71] R. Martel, V.Derycke, C.Lavoie, J. Appenzeller, K.K Chan, J.Tersoff, and Ph. Avouris. *Phys. Rev. Lett*, 87 :256805, 2001.
- [72] Z. Chen, J.Appenzeller, J.Knoch, Y-M. Lin, and Ph. Avouris. *Nan. Lett*, 5 :1497, 2005.
- [73] Z. Yao and C.L. Kane nad C. Dekker. High field electrical transport in swcnt. *Phys. Rev. Lett*, 84 :2941, 2000.
- [74] P.G. Collins, M.S. Arnold, and Ph. Avouris. Engineering carbon nanotubes and nanotube circuit using electrical breakdown. *Science*, 292 :706, 2001.
- [75] B. Bourlon, D.C. Glattli, B. Plaçais, J.M. Berroir, C. Miko, L. Forró, , and A. Bachtold. Geometrical dependence of high bias current in mwcnt. *Phys. Rev. Lett*, 92 :26804, 2004.
- [76] B. Bourlon, C. Miko, L. Forró, D.C. Glattli, and A. Bachtold. Determination of the intershell conductance in mwcnt. *Phys. Rev. Lett*, 93 :176806, 2004.
- [77] K. Liu, Ph. Avouris, R. Martel, and W.K Hsu. *Phys. Rev. B*, 63 :161404, 2001.
- [78] C. Berger, Y. Yi, Z.L. Wang, and W.A. de Heer. *App. Phys. A*, 74 :363, 2002.
- [79] R. Tarkiainen, M. Ahlsokog, J. Penttilä, L. Roschier nad P. Hakonen, M. Paalanen, M. Paalanen, and E. Sonin. *Phys. Rev. B*, 64 :195412, 2001.
- [80] J.O. Lee, J.R Kim, J-J. Kim, J. Kim, N. Kim, J.W. Park, K-H. Yoo, and K-H. Park. *Phys. Rev. B*, 61 :16362, 2000.
- [81] A. Fujiwara, K. Tomiyama, H. Suematsu, M. Yumura, and K. Uchida. *Phys. Rev. B*, 60 :13 492, 1999.
- [82] C. Shönenberger and A. Bachtold. *Phys. Rev. B*, 64 :157401, 2001.
- [83] J. Kim, K. Kang, J.-O Lee, and J. Kim. *Phys. Rev. B*, 64 :157402, 2001.

- [84] U.C.Coskun, T-C. Wei, S. Vishveshwara, P.M. Goldbart, and A. Bezryadin. *Science*, 304 :1132, 2004.
- [85] S. Zanic, G.N. Ostojic, J. Kono Lee, J. Shaver, V.C. Moore, M.S. Strano, R.H. Hauge, R.E. Smalley, and X.Wei. *Science*, 304 :1129, 2004.
- [86] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A.G. Souza Filho, and R. Saito. *Carbon*, 40 :2043, 2002.
- [87] A. Jorio, C. Fantini, M. S. S. Dantas, M. A. Pimenta, A. G. Souza Filho, Ge. G. Samsonidze, V. W. Brar, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. U Ínluí, B. B. Goldberg, and R. Saito. *Phys. Rev. B*, 66 :115411, 2002.
- [88] S.M. Sze. *Physics of semiconductor devices*. 1981.
- [89] H. Mathieu. *Physiques des semiconducteurs et des composants électroniques*. 2001.
- [90] A. G. Aronov and Y.V. Sharvin. *Rev. Mod. Phys.*, 59 :755, 1987.
- [91] S. Roche, J.Jiang, F.Triozon, and R. Saito. *Phys. Rev. Lett*, 95 :076803, 2005.
- [92] R. Egger and A.O. Gogolin. *Phys. Rev. Lett*, 79 :5082, 1997.
- [93] C. Kane and L. Balents nad M.P.A. Fisher. *Phys. Rev. Lett*, 79 :5086, 1997.
- [94] H.W.Ch. Postma, M. Jonge, Z.Yao, and C.Dekker. *Phys. Rev. B*, 62 :10653, 2000.
- [95] Z.Yao, H.W.Ch. Postma, L.Balents, and C.Dekker. *Nature*, 402 :273, 1999.
- [96] R. Egger. *Phys. Rev. Lett*, 83 :5547, 1999.
- [97] B. L. Altshuler, A.G. Aronov, and P.A. Lee. *Phys. Rev. Lett.*, 44 :1288, 1980.
- [98] B. L. Altshuler and A.G. Aronov. *Solid State Comm.*, 30 :115, 1979.
- [99] E.G Mishchenko, A.V Andreev, and L.I. Glazman. *Phys. Rev. Lett*, 87 :246801, 2001.
- [100] V. Krstic, S.Blumentritt, J. Muster, S. Roth, and A. Rubio. *Phys. Rev. B*, 67 :041401, 2003.
- [101] R. Egger and A.O. Gogolin. *Chem. Phys*, 281 :447, 2002.
- [102] X. Cui, M. Freitag, R. Martel, L. Brus, and Ph. Avouris. *Nano. Lett*, 3 :783, 2003.
- [103] S. Heinze, J.Tersoff, R.Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, and Ph. Avouris. *Phys. Rev. Lett*, 89 :106801, 2002.
- [104] T. Nakanishi, A. Bachtold, and C. Dekker. *Phys. Rev. B*, 66 :073307, 2002.

Table des figures

1.1	Distribution de Fermi-Dirac	25
1.2	Distribution de Fermi-Dirac sous l'influence d'un champ électrique	27
1.3	Schéma de principe d'un système balistique	28
1.4	Schéma de principe pour un système désordonné	30
1.5	Diffusion quantique au sein d'un système désordonnée.	33
1.6	Association des trajectoires quantiques.	34
1.7	Effet AB	41
1.8	Schéma d'un îlot métallique connecté à une source, un drain et une grille.	42
1.9	Principes généraux du Blocage de Coulomb.	43
1.10	Transport à un électron sous l'application d'une tension de grille.	44
1.11	Diagramme diamant dû au Blocage de Coulomb.	45
2.1	Image du graphite	50
2.2	Réseau réel et réciproque du graphène	50
2.3	Passage du graphène au tube	51
2.4	Géométrie des tubes	51
2.5	Représentation des vecteurs du réseau réel des nanotubes	52
2.6	Structure de bandes du graphite	56
2.7	Quantification des vecteurs d'ondes dans le réseau réciproque du graphène	57
2.8	Structure de bandes et densité d'états de trois types de tubes	59
2.9	Décalage des états permis sous l'influence du champ magnétique	61
2.10	Split des singularités de Van Hove sous champ magnétique	61
2.11	Evolution des bandes d'un nanotube armchair sous champ magnétique	62
2.12	Evolution de la densité d'état d'un nanotube armchair sous champ magnétique	63
2.13	Localisation des fonctions d'ondes en champ perpendiculaire	65
2.14	Structure de bandes d'un nanotube métallique zig-zag sous champ magnétique perpendiculaire	66
3.1	Conduction balistique d'un nanotube métallique armchair	68
3.2	Conduction balistique d'un nanotube semiconducteur zig-zag	69
3.3	Evolution du libre parcours moyen en fonction de l'énergie	70
3.4	Evolution de la conductance en fonction de l'énergie et du taux de désordre	72
3.5	Etats d'impureté localisée en énergie	73
3.6	Evolution de la conductance dans un nanotube dopé au bore en fonction de l'énergie	74
3.7	Evolution du coefficient de diffusion électronique en fonction du désordre et du champ magnétique	75
3.8	Conductance théorique en configuration perpendiculaire.	76
4.1	Caractéristiques de la solution de DWCNT	80

4.2	Caractéristiques de la solution de MWCNT du CIRIMAT	81
4.3	Image MET des tubes Nanocyl	82
4.4	DWCNT's dispersés sur une surface	83
4.5	Principe de peignage	84
4.6	Motif pour le peignage	85
4.7	Motif pour le micropipettage	86
4.8	Principe de la lithographie électronique	87
4.9	Image AFM d'un MWCNT connecté par 4 électrodes en Au/Pd	88
4.10	Claquage d'un nanotube sous l'effet de décharge électrostatique.	90
4.11	Dispositif de mesure et de protection	90
4.12	Dispositif de caractérisation électronique	91
4.13	Schéma d'un îlot métallique connecté à une source, un drain et une grille.	92
4.14	Images du générateur, des cryostats azotes et hélium et de la canne de transport.	95
4.15	Profil du champ magnétique pulsé	96
5.1	Image AFM du MWCNT de Nanocyl.	99
5.2	Spectre Raman du MWCNT de Nanocyl.	100
5.3	$R(T) + I(V)$ du MWCNT de Nanocyl	101
5.4	$G(V_g)$ du MWCNT de Nanocyl	103
5.5	$G(B)$ du MWCNT de Nanocyl	104
5.6	$G(B)$ +fit du MWCNT de Nanocyl	106
5.7	$G(T)$, $G(V_g)$ +fit du MWCNT de Nanocyl	108
5.8	Evolution en fonction de la grille de $G(0T)$, $G(30T)$ et l_e	110
5.9	Image AFM du DWCNT	111
5.10	Caractéristique en tension, en température et en fonction de la grille du DWCNT	113
5.11	Magnétoconductance relative du DWCNT à 80K en configuration parallèle et perpendiculaire	115
5.12	Courbes expérimentales de magnétoconductance et courbes théoriques en régime de localisation faible.	117
5.13	Magnétoconductance du DWCNT en configuration parallèle à 4K.	118
5.14	Simulation de la conductance par F. Triozon et S. Roche d'un tube armchair (22,22) en fonction de l'énergie à 0T (courbe en trait plein) et 50T (courbe en trait pointillé).	120
5.15	Image AFM des deux échantillons de MWCNT de l'EPFL.	123
5.16	Caractérisation électronique de l'échantillon A.	124
5.17	Caractéristiques $I(V)$, $G(V_g)$ à 300K et $R(T)$ de l'échantillon B de l'EPFL.	126
5.18	Conductance différentielle en fonction de la tension de grille et de la température de l'échantillon B de l'EPFL.	127
5.19	Condition d'interférences Fabry-Perot.	128
5.20	Magnétoconductance de l'échantillon A de l'EPFL.	130
5.21	Magnétoconductance de l'échantillon B.	131
5.22	Magnétoconductance de l'échantillon B à 2K en configuration parallèle.	132
5.23	Evolution des bandes sous l'application d'un champ magnétique.	134
5.24	Evolution des bandes sous l'application d'une tension de grille.	135
5.25	Evolution de la magnétoconductance en régime balistique à température nulle en fonction de la position du niveau de Fermi.	136
5.26	Influence de la température sur l'ouverture du gap sous champ magnétique.	138
5.27	Evolution de la magnétoconductance à 100K en fonction de différentes tension de grille.	139

5.28	Apparition des Barrières Schottky à l'interface sous l'application d'une tension de grille.	141
5.29	Détermination du coefficient de transmission d'une marche de potentiel quelconque dans l'approximation WKB.	142
5.30	Différentes formes de profil de barrières.	143
5.31	Coefficient de transmission en fonction de l'énergie et de ΔE_f	144
5.32	Evolution de la magnétoconductance en fonction de ΔE_f , de la température pour une profil de barrière triangulaires et comparaison au modèle de bandes plates.	146
5.33	Evolution de la magnétoconductance en fonction des différents profils de barrières pour un ΔE_f fixé.	147
5.34	Ajustement théorique entre le modèle de barrière et les courbes de magnétoconductance de l'échantillon A.	149
5.35	Comparaison entre le modèle et les résultats de l'échantillon B.	151
B.1	Filtrage de l'induit.	162
C.1	Détermination du coefficient de transmission d'une marche de potentiel quelconque dans l'approximation WKB.	163
C.2	Profil de la barrière triangulaire.	164

